



HAL
open science

Etude et modélisation des équilibres liquide/solide et solide/solide dans des mélanges binaires de n-alcanes linéaires et des mélanges multiconstituants

Rijalalaina Rakotosaona

► **To cite this version:**

Rijalalaina Rakotosaona. Etude et modélisation des équilibres liquide/solide et solide/solide dans des mélanges binaires de n-alcanes linéaires et des mélanges multiconstituants. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. Français. NNT : 2005INPL120N . tel-01752509

HAL Id: tel-01752509

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752509v1>

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.



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>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Ecole Doctorale Science et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés

THESE DE DOCTORAT

présentée par

Rijalalaina RAKOTOSAONA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : GÉNIE DES PROCÉDÉS

**ETUDE ET MODELISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE/SOLIDE ET
SOLIDE/SOLIDE DANS DES MELANGES BINAIRES DE n-ALCANES
LINEAIRES ET DES MELANGES MULTICONSTITUANTS**

Soutenu le 21 décembre 2005

Devant la Commission d'Examen formée de :

J.L.DARIDON	Professeur	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
J.JOSE	Professeur	Université Claude Bernard, Lyon	Rapporteur
E.BEHAR	Ingénieur de recherche, Docteur ès sciences,	Institut Français du Pétrole	
M.DIRAND	Professeur	E.N.S.I.C., INPL, Nancy	
M.BOUROUKBA	Maître de conférences	E.N.S.I.C., INPL, Nancy	

A ma sœur bien-aimée Nivo

AVANT-PROPOS

Quels que soient mes vœux, un tel travail n'a pas pu être réalisé sans collaboration et sans le soutien pédagogique, matériel, culturel et moral de mes entourages.

Aussi mes remerciements vont à l'endroit de toutes les personnes qui de loin ou de près m'ont assistés pour parfaire cette thèse.

Cependant, ma profonde gratitude est adressée particulièrement aux différentes personnalités suivantes :

Monsieur Michel Dirand, Professeur et directeur de l'E.N.S.I.C., qui m'a accueilli dans son laboratoire et m'a aussi dirigé tout au long de ces années de recherche. Son enthousiasme et son expérience sont pour une grande part dans l'aboutissement de ce travail.

Monsieur Mohammed Bouroukba, Maître de conférences à l'E.N.S.I.C., qui a su me faire bénéficier de son expérience et de sa compétence. Je le remercie pour sa direction et la confiance qu'il m'a toujours témoignée en m'accordant une grande autonomie.

Que Monsieur Jacques Jose, Professeur à l'université Claude Bernard à Lyon et Monsieur Jean-Luc Daridon, Professeur à l'université de Pau et des Pays de l'Adour soient assurés de mes reconnaissances pour avoir accepté de juger ce travail.

Que Monsieur Emmanuel Behar, Docteur es-sciences, Ingénieur de recherche à l'I.F.P soit remercié pour avoir accepté de participer à l'appréciation de ce travail.

Mes remerciements d'adressent également à Monsieur Fabrice Mutelet, Maître de conférences à l'E.N.S.I.C., pour l'aide et sa disponibilité quant aux mesures chromatographiques.

Mes appréciations s'adressent aussi à tous les personnels du L.T.M.P pour leurs sympathies et pour l'environnement convivial qu'ils ont su développer.

Enfin je ne saurais conclure ces remerciements sans exprimer ma profonde gratitude et mon affection à mes parents, à mes sœurs et à Landy qui m'a quotidiennement apporté leur soutien tout au long de l'aboutissement de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

NOTATIONS ET SYMBOLES	13
INTRODUCTION	17
<u>CHAPITRE I : PROPRIETES STRUCTURALES ET THERMODYNAMIQUES DES n-ALCANES.</u>	
I.1. INTRODUCTION	23
I.2. STRUCTURES CRISTALLINES DES n-ALCANES	23
I.2.1. Structures cristallines des n-alcane à basses températures.	24
I.2.2. Polymorphisme des n-alcane	26
I.2.2.1. Transition ordre-ordre	27
I.2.2.2. Transition ordre-désordre	27
I.2.2.3. Description des états désordonnés rencontrés dans les n-alcane	28
I.2.2.4. Transition désordre-désordre	28
I.3. PROPRIETES STRUCTURALES EN FONCTION DU NOMBRE D'ATOMES DE CARBONE	31
I.3.1. Paramètres cristallographiques a, b et c des phases ordonnées de basses températures.	31
I.3.1.1. Paramètres a et b	31
I.3.1.2. Paramètre c	32
I.3.2. Volume molaire des n-alcane purs solides à l'état ordonné.	34
I.3.3. Masse volumique et densité de la phase solide de basse température	35
I.3.4. Volume de Van der Waals	37
I.3.5. Masse volumique des n-alcane liquides	38
I.4. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES N-ALCANES	39
I.4.1. Identification des grandeurs thermodynamiques des n-alcane	40
I.4.2. Températures de changements de phases des n-alcane	42
I.4.2.1. Température de fusion	43
I.4.2.2. Température de transition de la phase ordre-désordre	
$[\beta_0 \rightarrow \beta(\text{Fmmm})]:T_{o-d}$	44
I.4.3. Enthalpie et entropie de transition des phases.	44

I.4.3.1. Enthalpie de fusion et entropie de fusion	44
I.4.3.2. Enthalpie et entropie de transition ordre-désordre.	47
I.4.3.3. Enthalpie de dissolution dans l'heptane à la température ambiante	50
I.4.3.4. Enthalpie de vaporisation et de sublimation à 298,15 K	51
I.4.4. Capacité calorifique des phases solides de n-alcane purs.	52
I.4.4.1. Capacité calorifique de la phase ordonnée	52
I.4.4.2. Capacité calorifique de la phase désordonnée	52
I.4.4.3. Capacité calorifique de la phase liquide	53
I.5. CONCLUSION	53

CHAPITRE II : INTRODUCTION AUX DIAGRAMMES BINAIRES DE n-ALCANES

II.1. DIAGRAMMES BINAIRES DE N-ALCANES	57
II.1.1. Introduction	57
II.1.2. Système binaire de n-alcane avec $\Delta n_c = 1$ ou 2	57
II.1.2.1. Comportement des mélanges à l'état liquide.	57
II.1.2.2. Comportement des mélanges à l'état solide.	57
II.1.3. Système binaire de n-alcane avec $\Delta n_c > 3$	63
II.2. GENERALITES SUR LES DIAGRAMMES DE PHASES	63
II.2.1. Expression du potentiel chimique d'une phase	64
II.2.1.1. Potentiel chimique en fonction du coefficient d'activité	64
II.2.1.2. Potentiel chimique en fonction de l'énergie de Gibbs de la phase	64
II.2.2. Expression de l'énergie de Gibbs d'une phase	67
II.2.3. Détermination de l'énergie de Gibbs du corps pur	70
II.2.4. L'énergie de Gibbs de mélange	73
II.2.4.1. L'énergie de Gibbs de mélange idéal	73
II.2.4.2. L'énergie de Gibbs d'excès	73
II.2.4.3. Phases b ordonnées (β' ou β'')	76
II.3. CONCLUSION	77

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES BINAIRES DE n-ALCANES CONSECUTIFS

III.1. INTRODUCTION	81
III.2. EQUILIBRE LIQUIDE / α-RII	81
III.2.1. Equation d'équilibre	81
III.2.2. Résultats et analyses	82
III.2.2.1. Système $C_{22}H_{46} - C_{23}H_{48}$ ($\Delta n_c = 1$)	82
III.3. EQUILIBRE ENTRE LES PHASES ORDONNEES ET LA PHASE DESORDONNEE	86
III.3.1. Hypothèse de calcul	86
III.3.2. Systèmes étudiés	86
III.3.3. Etablissement des équations d'équilibre	86
III.3.3.1. Systèmes pair-pair $C_{24}H_{50}$ - $C_{26}H_{54}$ et $C_{26}H_{54}$ - $C_{28}H_{58}$	88
III.3.3.2. Systèmes impair-impair $C_{21}H_{44}$ - $C_{23}H_{48}$, $C_{23}H_{48}$ - $C_{25}H_{52}$ et $C_{25}H_{52}$ - $C_{27}H_{56}$	88
III.3.3.3. Systèmes pair-impair ou impair-pair $C_{21}H_{44}$ - $C_{22}H_{46}$, $C_{22}H_{46}$ - $C_{23}H_{48}$ et C_{23} - C_{24}	88
III.3.4. Méthode de résolution de l'équation d'équilibre.	88
III.3.5. Propriétés des corps purs	89
III.3.5.1. Extrapolation de la capacité calorifique.	89
III.3.5.2. Transition hypothétique $\gamma_o / \delta_o \rightarrow \beta_o$	91
III.3.6. Représentation de la phase β_o ordonnée	99
III.3.7. Représentation de la phase désordonnée β (Fmmm) par une solution idéale	100
III.3.8. Nouvelle représentation de la phase β (Fmmm)	102
III.3.8.1. Analyse du modèle de représentation de la phase désordonnée	103
III.3.9. Calcul des lignes d'équilibre entre β_o et β (Fmmm)	106
III.3.9.1. Résultats de calcul	106
III.3.9.2. Analyse des résultats	109
III.4. CONCLUSION	114
 CHAPITRE IV : ETUDE DE SOLUBILITE DES CIRES PARAFFINIQUES	
IV.1. INTRODUCTION	119
IV.2. GENERALITES SUR LES CIRES PARAFFINIQUES	119

IV.2.1. Composition des cires.	120
IV.2.2. Comportement des cires à distribution exponentielle décroissante	121
IV.2.3. Comportement des mélanges à distribution normale logarithmique ou gaussienne	121
IV.3. ETUDE DES SOLUBILITES DES CIRES DANS UN SOLVANT	123
IV.3.1. Résultat antérieur sur les solubilités de la cire 1 dans le n-tétradécane.	123
IV.3.2. Problématique et objectif de notre étude	125
IV.3.3. Choix des systèmes étudiés	125
IV.3.4. Techniques expérimentales et protocole d'expérimentation	126
IV.3.5. Comparaison de la cristallisation d'une cire paraffinique et d'un n-alcane pur dans le C ₁₄	127
IV.3.5.1. Comportement du mélange à 273 K	127
IV.3.5.2. Comportement du mélange en fonction de la température	127
IV.3.5.3. Comparaison des deux diagrammes	129
IV.3.5.4. Conclusion	131
IV.3.6. Cristallisation d'une cire paraffinique de forte teneur en non n-alcane et de plus large distribution.	131
IV.3.6.1. Comportement structural et thermodynamique de la cire 4	132
IV.3.6.2. Etude d'un mélange (cire 4 + C ₁₄) par diffraction des Rayon X	133
IV.3.6.3. Diagramme isoplèthe C ₁₄ -Cire 4.	135
IV.3.6.4. Conclusion	136
IV.4. INFLUENCE DE L'AJOUT DES COMPOSES AROMATIQUES SUR LA CRISTALLISATION DES MELANGES MULTIPARAFFINIQUES	136
IV.4.1. Les composés aromatiques : naphtalène et phénanthrène	137
IV.4.1.1. Naphtalène	137
IV.4.1.2. Phénanthrène	138
IV.4.2. Diagramme de phase naphtalène-cire 1.	139
IV.4.2.1. Comportement du mélange à la température ambiante.	139
IV.4.2.2. Comportement du mélange en fonction de la température.	140
IV.4.3. Diagramme de phases phénanthrène – cire	141
IV.4.4. Solubilité de la cire dans le naphtalène et dans le phénanthrène	142
IV.5. INFLUENCE DU PHENANTHRENE SUR LA CRISTALLISATION DE LA CIRE DANS LE C₁₄	144
IV.5.1. Description d'un diagramme ternaire	144

IV.5.2. Règles de construction des diagrammes ternaires	145
IV.5.2.1. Règle de Konovalov	145
IV.5.2.2. Règle des domaines adjacents de Palatinik et Landau.	145
IV.5.3. Construction du diagramme ternaire cire-C ₁₄ -phénanthrène	146
IV.5.3.1. Technique de mesure et mode opératoire	146
IV.5.3.2. Diagramme de phases binaire C ₁₄ -P	147
IV.5.3.3. Coupe isoplèthe : diagramme C ₁₄ -cire+phénanthrène	148
IV.5.3.4. Ebauche de l'enveloppe du liquidus ternaire à partir des coupes isothermes	150
IV.5.3.5. Influence de l'ajout du phénanthrène sur la solubilité de la cire dans le C ₁₄ .	151
IV.6. CONCLUSION	152
 CHAPITRE V : ETUDE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE/SOLIDE DANS DES CIRES PARAFFINIQUES	
V.1. INTRODUCTION	157
V.2. BUT DE L'ETUDE	158
V.2.1. Choix des systèmes étudiés	158
V.2.2. Provenance des échantillons	158
V.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MODE OPERATOIRE	159
V.3.1. Dispositif de filtration	159
V.3.2. Chromatographie en phase gazeuse	160
V.3.3. Tests de reproductibilité des analyses.	162
V.4. RESULTATS ET ANALYSES	163
V.4.1. Résultats	163
V.4.2. Analyse des résultats	165
V.4.2.1. Composition de la phase liquide	165
V.4.2.2. Distribution de la phase liquide	166
V.4.2.3. Représentation des distributions	168
V.5. MODELISATION DE LA SOLIDIFICATION DES MELANGES.	170
V.5.1. Position du Problème	170
V.5.2. Phases en équilibre	170
V.5.3. Mise en équation du problème	170

V.5.3.1.	Equations d'équilibre	170
V.5.3.2.	Bilan matière	172
V.5.4.	Ecart à l'idéalité de la phase liquide et de la phase solide	172
V.5.5.	Données des corps purs.	173
V.5.6.	Traitement numérique du problème.	173
V.5.7.	Résultats de calcul.	174
V.5.7.1.	Courbes de dépôt et température de début et de fin de fusion	175
V.5.7.2.	Composition de la phase liquide et de la phase solide en équilibre	177
V.5.8.	Difficultés rencontrées lors du calcul	180
V.6.	CONCLUSION	181
	CONCLUSIONS GENERALES	183
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	189
	ANNEXES	205

NOTATIONS ET SYMBOLES

Propriétés structurales et thermodynamiques des n-alcane

C_n	n-alcane comportant n atomes de carbone (C_nH_{2n+2})
n, n', n_c	nombre d'atomes de carbone
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	paramètres cristallographiques
Δn	écart entre les nombres d'atomes de carbone de deux n-alcane
$d_{00\ell}$	distance interréticulaire
Z	nombre de molécules dans la maille
ρ	masse volumique
d_{20}	densité à 20°C
M_w	masse molaire
V_m	volume molaire
V_{maille}	volume de la maille
V_w	volume de Van der Waals
A_w	surface de Van der Waals
ρ_L	masse volumique de la phase liquide en fonction de la température
$A^{\text{CH}}_n, B^{\text{CH}}_n$	contribution du groupement fonctionnel CH_n à la masse volumique du liquide
DSC	Differential Scanning Calorimetry
γ	structure triclinique
δ	structure monoclinique
β	structure orthorhombique

Modélisation des diagrammes de phases binaires de n-alcane

μ_i^φ	potentiel chimique du constituant i dans la phase φ
a	activité
γ_i^φ	coefficient d'activité en liquide du constituant i
φ	phase
g^φ	énergie de Gibbs molaire de la phase φ
$g^{\text{E}, \varphi}$	énergie de Gibbs molaire d'excès de la phase φ

$g^{\text{id}, \varphi}$	énergie de Gibbs molaire d'une solution idéale
$g_i^{*, \varphi}$	énergie de Gibbs molaire du corps pur i dans la phase φ
g^{M}	énergie de Gibbs molaire de mélange
Δg^{ch}	énergie de Gibbs de changement d'état de référence
$\Delta G_{\varphi}^{\varphi'}$	énergie de Gibbs de transition de la phase φ vers la phase φ' du corps pur
$\Delta H_{\varphi}^{\varphi'}$	enthalpie de transition de la phase φ vers la phase φ'
$\Delta_{\text{fus}}H$	enthalpie de fusion
$\Delta_{\text{sub}}H$	enthalpie de sublimation
$\Delta_{\text{vap}}H$	enthalpie de vaporisation
$\Delta_{\text{diss}}H$	enthalpie de dissolution
ΔH_{od}	enthalpie de transition ordre-désordre
$\Delta_{\text{fus}}S$	entropie de fusion
ΔS_{od}	entropie de transition ordre-désordre
T_r	température de référence
T_{fus}	température de fusion
$T_{\text{o-d}}$	température de transition ordre désordre
$T_{\varphi}^{\varphi'}$	température de transition de la phase φ vers la phase φ'
l_i	longueur de la molécule
Φ_i	fraction volumique
V_i^{L}	volume molaire en phase liquide du constituant i
R	constante de gaz parfait
C_p	capacité calorifique
x_i^{φ}	fraction molaire du constituant i dans la phase φ
n	nombre de mole de constituant
f^{L} ou f^{S}	fraction de la phase liquide ou de la phase solide dans le mélange
λ_{ij}	énergie d'interaction entre les molécules i et j
$\Lambda_{i,j}$	paramètre d'interaction binaire du modèle de Wilson
α	facteur du désordre de la phase désordonnée (chapitre III)
D	(exposant) phase désordonnée β (Fmmm)
O	(exposant) phase ordonnée β_0
L	phase liquide

Etude de solubilité des cires paraffiniques

\bar{n}_C	nombre d'atome de carbone moyen de la distribution
σ	écart type de la distribution
T_E	température de l'eutectique
θ	angle
δ_{oN}	structure monoclinique du naphthalène
δ_{oP}	structure monoclinique du phénanthrène
P	phénanthrène
N	naphthalène
C/P	rapport de la composition de la cire sur celle du phénanthrène
f^S	fraction de la cire déposée

Etude de l'équilibre liquide/solide dans des cires paraffiniques

γ_1	coefficient d'asymétrie d'une distribution en cloche
μ_n	moment centré d'ordre n d'une distribution
$\Delta H_{\text{Formation}}$	enthalpie de formation
$\Gamma(n)$	fonction gamma
α, β, γ	paramètre de la distribution de la loi gamma
f^L, f^S	fraction respectivement de la phase liquide et la phase solide

INTRODUCTION

Les paraffines font parties des composants du pétrole qui peuvent cristalliser au cours des différentes opérations d'exploitation du pétrole brut ou de l'utilisation des fluides pétroliers dérivés, lorsque la température et la pression diminuent. Les dépôts paraffiniques, ainsi formés, occasionnent des surcoûts de production liés aux traitements curatifs nécessaires pour maintenir les installations en l'état. La compréhension des mécanismes de la formation de ces dépôts solides et la connaissance des conditions de cristallisation, permet d'une part, une plus grande maîtrise des procédés d'exploitation qui évite les surcoûts et d'autre part, d'optimiser la production et la formulation des cires commerciales à propriétés d'usage ciblées.

La complexité des fluides pétroliers (plusieurs centaines de composants) rend la prévision de la cristallisation des cires paraffiniques dans ces fluides très difficile. Travailler directement sur les fluides réels est quasiment impossible. Les causes principales sont non seulement le nombre élevé des constituants dont il faut tenir compte mais aussi la composition des mélanges qui n'est pas toujours fixe et parfaitement connue. Même s'il existe des hypothèses qui permettent de surpasser cette difficulté (comportement en pseudo constituants, cristallisations successives,...), l'étude de mélanges modèles reste incontournable pour étudier le comportement des dépôts paraffiniques et mener à bien la mise en place des modèles thermodynamiques extrapolables aux mélanges réels.

Depuis plus d'une vingtaine d'année, notre laboratoire s'est orienté vers l'étude des fluides pétroliers, en particulier l'étude de la cristallisation des n-alcane dans ces derniers. La démarche adoptée consiste à étudier, d'une manière systématique, les propriétés des n-alcane purs (constituants majeurs des dépôts), leurs mélanges simples binaires et ternaires et enfin les cires paraffiniques synthétiques ou issues du pétrole. Actuellement, le laboratoire possède de nombreuses données expérimentales sur les propriétés thermodynamiques et structurales des corps purs ainsi que leurs mélanges binaires. Ce travail est la suite logique de ces études et vient s'appuyer sur toutes ses connaissances. Nous avons donc orienté notre travail sur l'étude et la modélisation des équilibres thermodynamiques dans les mélanges binaires et dans les mélanges multicomposants (cires). La modélisation des mélanges binaires, même si elle ne présente pas d'intérêt industriel, trouve sa justification dans la caractérisation des interactions intermoléculaires, utiles pour tout calcul sur les mélanges multiconstitués.

Ce mémoire comporte cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à la collecte et à l'analyse des données de la littérature sur les propriétés structurales et thermodynamiques

des n-alcane purs. Pour l'ensemble des données nous avons établi des corrélations, entre le nombre d'atomes de carbone et la propriété, dont nous ferons usage lors de la modélisation des équilibres entre phase.

Le chapitre II traite le comportement thermodynamique et structural des mélanges binaires des n-alcane. Il regroupe les résultats essentiels de la littérature sur les diagrammes binaires et a pour but d'introduire la démarche utilisée dans la modélisation des mélanges binaires des n-alcane consécutifs qui seront examinés dans le troisième chapitre.

Le chapitre III s'articule autour de la modélisation des mélanges binaires de n-alcane consécutifs. Deux types d'équilibre sont particulièrement étudiés : l'équilibre entre la phase liquide et la phase solide désordonnée et l'équilibre entre la phase solide ordonnée et la phase solide désordonnée. Dans ce chapitre nous proposons une modification du modèle de Wilson de l'énergie de Gibbs d'excès de la phase solide désordonnée.

Le chapitre IV concerne l'étude de la solubilité des cires paraffiniques dans un n-alcane léger et de leur comportement en présence d'un composé polyaromatique. Une partie de ce chapitre présente une étude comparative de la solubilité d'une cire et d'un n-alcane pur équivalent au pseudoconstituant représentatif de la cire. L'autre partie, présente le comportement de la cire en présence du naphthalène et du phénanthrène et le diagramme ternaire Cire-C₁₄-Phénanthrène.

Dans le dernier chapitre, nous allons aborder l'étude expérimentale et la modélisation de l'équilibre solide-liquide dans des mélanges multiconstitués (cires). Après une description du dispositif expérimental mis au point pour prélever la phase liquide à l'équilibre avec le solide, nous présentons les résultats des analyses chromatographiques et de DSC. Enfin, les résultats de la modélisation de l'équilibre sont exposés et analysés.

CHAPITRE I

**PROPRIETES STRUCTURALES ET
THERMODYNAMIQUES DES N-ALCANES**

I.1. INTRODUCTION

Dans toute étude thermodynamique des équilibres entre phases, que ce soit dans des systèmes simples ou complexes, la connaissance des propriétés des constituants purs des mélanges est indispensable, pour différentes raisons. Connaître le comportement thermodynamique et le polymorphisme des constituants purs permet, de manière qualitative, moyennant quelques règles de phases, au mieux d'anticiper le comportement des mélanges, au moins d'avoir un moyen de contrôler la validité des calculs prédictifs quand ils sont possibles. Le premier chapitre de ce mémoire sera donc consacré aux propriétés des corps purs. Il présente les données expérimentales que nous avons collectées dans la littérature et que nous avons analysées, avec le souci de la plus grande cohérence possible. Pour chaque propriété nous avons établi des corrélations, en fonction de la température et du nombre d'atomes de carbone, dont nous ferons usage dans la suite de ce travail (comme banque de données).

I.2. STRUCTURES CRISTALLINES DES N-ALCANES

Les alcanes linéaires sont constitués uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Leur formule générale est C_nH_{2n+2} . Comme leur nom l'indique, leur structure moléculaire ne comporte pas de ramifications. A 298 K et sous une pression de 1bar, ils se présentent sous différents états physiques selon leur nombre d'atomes de carbone n_c :

gazeux pour $n_c \leq 5$

liquides pour $6 \leq n_c \leq 15$

solides pour $n_c \geq 16$

Depuis 1925, l'année où Müller découvrit la structure et la conformation des n-alcane, plusieurs monographies ont été publiées concernant leurs propriétés thermodynamiques et structurales, notamment la revue de Minyukh en 1960, la revue de Dirand et al. (2002) ainsi que les monographies de Turner (1971) et de Srivastava et al (1993).

Du fait de la structure non ramifiée de sa molécule, un n-alcane est une chaîne aliphatique de $(n-2)$ groupements méthylènes ($-CH_2-$) et de deux groupements méthyles ($-CH_3$) qui se trouvent à chaque extrémité de la chaîne. Lorsqu'on refroidit un n-alcane liquide jusqu'à une température suffisamment basse, il se solidifie en formant un solide cristallisé. Ce solide est constitué par l'assemblage des chaînes carbonées liées entre elles par

des interactions faibles de type Van Der Waals. D'une manière générale, les n-alcane solides adoptent deux types de structures : structure à maille tétraédrique et structure à maille oblique. Les axes des chaînes sont toujours parallèles entre eux au sein de ces structures. Dans la structure à maille tétraédrique (structure orthorhombique et hexagonale), les molécules sont perpendiculaires aux plans formés par les méthyles terminaux. Dans la structure à maille oblique (structure monoclinique et triclinique), les chaînes sont inclinées d'un angle ϕ par rapport à la normale aux plans formés par les groupements méthyles. Pour illustration, nous proposons le schéma de la figure 1.1. Notons que les plans des méthyles terminaux sont des plans fictifs qui passent par les centres des atomes de carbone du groupement méthyle.

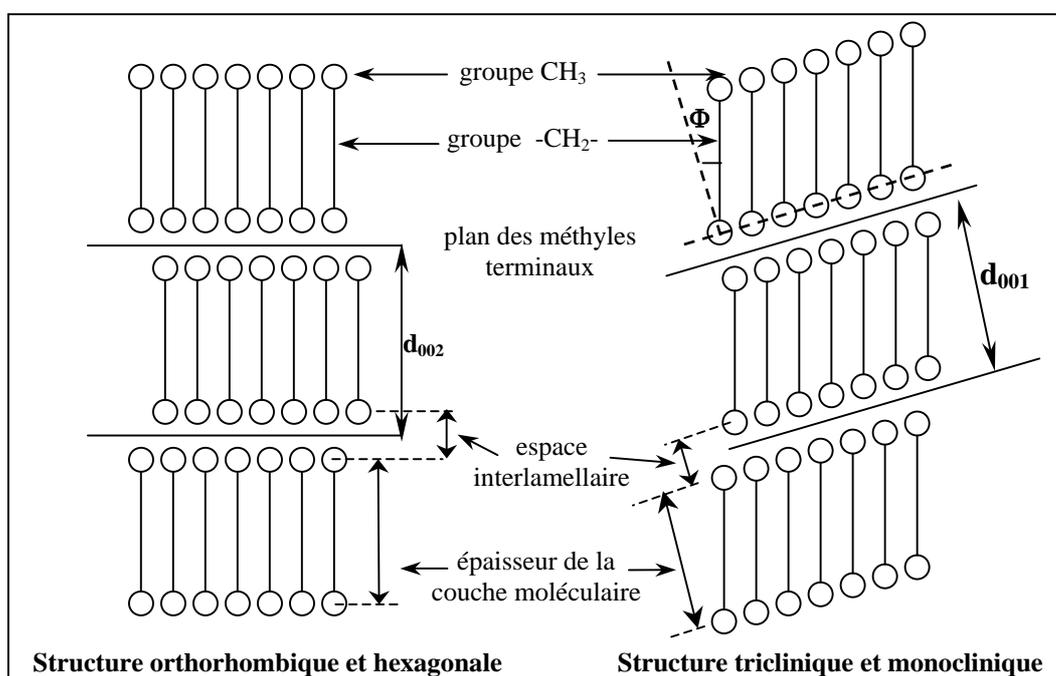


Figure 1. 1 : Arrangements moléculaires des n-alcane solides

I.2.1. Structures cristallines des n-alcane à basses températures.

La structure des n-alcane dépend de leur nombre d'atomes de carbone (n_c) et de la température. La répartition des structures de basses températures sur l'ensemble des n-alcane est la suivante:

- n-alcane avec nombre de carbones impair :
 - $9 < n_c < 69$: orthorhombique de groupe d'espace Pbcm : β (Pbcm)
- n-alcane avec nombre de carbones pair :

$6 < n_c < 26$: triclinique de groupe d'espace $P\bar{1} : \gamma(P\bar{1})$

$28 < n_c < 36$: monoclinique de groupe d'espace $P2_1/a : \delta(P2_1/a)$

$28 < n_c < 44$: orthorhombique de groupe d'espace $Pbca : \beta(Pbca)$

$46 < n_c < 100$: orthorhombique de groupe d'espace $Pca2_1 : \beta(Pca2_1)$

L'alternance des structures entre les n-alcane de parités différentes est liée à la différence de leurs symétries moléculaires. Les molécules avec un nombre impair d'atomes de carbone (C_{2p+1}) ont une symétrie mm . Elles ont un plan miroir perpendiculaire à l'axe de la chaîne passant par le carbone $p+1$. Par contre, les molécules à nombre de carbones pairs (C_{2p}) sont centro-symétriques avec une symétrie $2/m$. Le centre d'inversion étant situé au milieu de la liaison entre les atomes de carbone p et $p+1$. L'axe de rotation d'ordre 2 est perpendiculaire au miroir formé par le plan qui contient les carbones de la chaîne. (Figure 1.2)

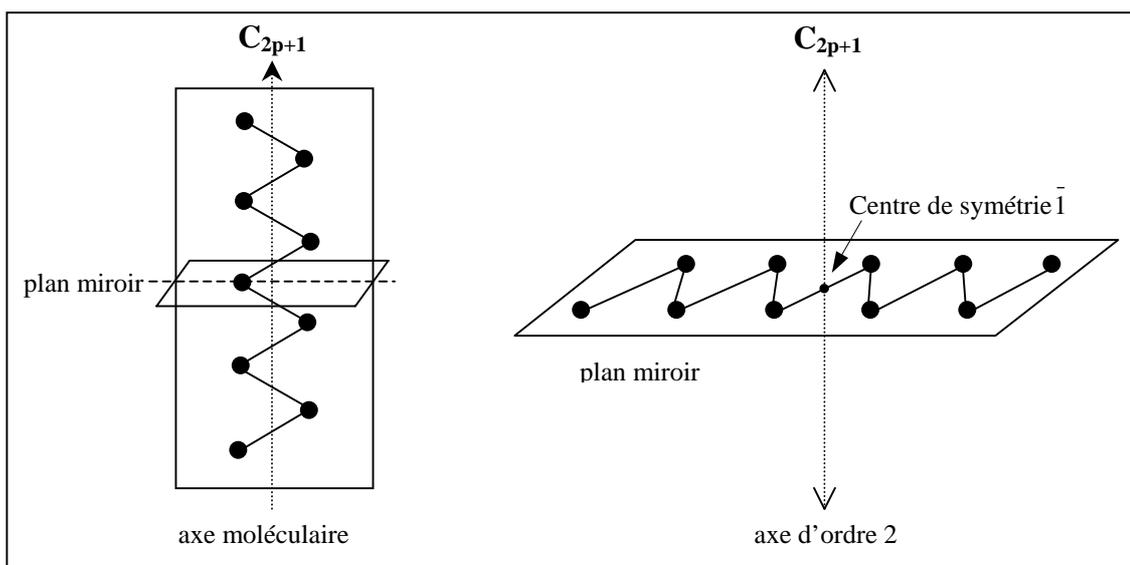


Figure 1. 2 : Eléments de symétrie rencontrés dans les molécules de n-alcane

La présence du plan miroir impose une maille rectangulaire (structure orthorhombique). En revanche, l'existence d'un centre d'inversion offre deux possibilités, soit la maille est rectangulaire (structure orthorhombique), soit elle est oblique (structure monoclinique et triclinique).

Les principales caractéristiques des structures cristallographiques des n-alcane à basse température sont rassemblées dans le tableau 1.1

$\beta(\text{Pbcm})$	$\gamma(\text{P}\bar{1})$
<ul style="list-style-type: none"> • Structure : orthorhombique • Axe moléculaire parallèle à l'axe c • Empilement bicouche de type ABAB • Eléments de symétrie : miroirs de translation $b \perp$ axe a et $c \perp$ axe b, deux miroirs \perp axe c passant par le centre des atomes de carbone • Distance entre lamelles: 0,315nm • Extinctions systématiques des réflexions sur les plans (h0l) et(0kl) avec l, k = 2n+1 	<ul style="list-style-type: none"> • Structure : triclinique • Axe moléculaire non parallèle à l'axe c, l'angle d'inclinaison des molécules avec la normale aux plans est égal à 19° • Empilement monocouche de type AA. • Élément de symétrie : centre d'inversion situé au milieu de l'espace interlamellaire. • Distance entre lamelles: 0,274 nm
$\delta(\text{P}2_1/\text{a})$	$\beta(\text{Pbca})$ et $\beta(\text{Pca}2_1)$
<ul style="list-style-type: none"> • Structure : monoclinique • Axe moléculaire non parallèle à l'axe c, l'angle d'inclinaison des molécules avec la normale aux plans est égal à 27°. • Empilement monocouche de type AA • Élément de symétrie : centre d'inversion • Distance interlamellaire : 0,298 nm • Extinctions systématiques des réflexions sur les plans (h0l) avec l = 2n+1 et (0k0) avec k = 2n+1. 	<ul style="list-style-type: none"> • Structure : orthorhombique • Extinctions systématiques des réflexions sur les plans : <ul style="list-style-type: none"> <u>pour $\beta(\text{Pbca})$</u> (0kl) avec k = 2n+1, (h0l) avec l = 2n + 1 (hk0) avec h = 2n + 1. <u>pour $\beta(\text{Pca}2_1)$</u> (0kl) avec l = 2n+1 (h0l) avec h = 2n+1 (0k0) avec k = 2 n+1.

Tableau 1. 1 : Principales caractéristiques des structures des n-alcane.

I.2.2. Polymorphisme des n-alcane

Certains n-alcane peuvent subir des transformations allotropiques en fonction de la température. Il existe trois types de transition selon lesquels les phases mises en jeu sont dans un état ordonné ou désordonné :

- Transition ordre-ordre.
- Transition ordre-désordre.
- Transition désordre-désordre.

I.2.2.1. Transition ordre-ordre

Dans la littérature, on rencontre essentiellement trois types de transition entre deux phases ordonnées. Ils sont classés suivant les groupes de symétrie des structures cristallines des phases considérées

I.2.2.1.1. Transition δ : $\beta(\text{Pbcm}) \rightarrow \beta'(\text{Pbnm})$

Cette transition correspond au passage d'une structure orthorhombique β de groupe d'espace Pbcm, vers une autre structure orthorhombique β' de plus faible degré de symétrie et de groupe d'espace Pbnm. Dénommée transition δ par Snyder et al (1981), elle se rencontre dans les n-alcane à nombre de carbones impair compris entre 23 et 29.

Du point de vue thermodynamique, c'est une transition de phase du premier ordre et la variation de l'enthalpie associée à la transformation est très faible (300 J/mol, Dirand (2001)).

I.2.2.1.2. Transition γ : $\beta'(\text{Pbnm})$ ou $\beta(\text{Pbcm}) \rightarrow \delta(\text{Aa})$

Cette transition ordre-ordre, appelée transition γ (Snyder et al (1981)), est aussi rencontrée dans les n-alcane à nombre impair d'atomes de carbone compris entre 25 et 45. Elle correspond au passage d'une phase orthorhombique β vers une nouvelle phase B de structure monoclinique et de groupe d'espace Aa.

I.2.2.1.3. Transition β : $\delta(\text{Aa}) \rightarrow \delta(\text{A2})$ ou $\text{C}(\text{A2})$

C'est la troisième transition de type ordre-ordre recensée. Snyder et al (1981) l'ont baptisée transition β . D'une part, elle correspond au passage de la phase monoclinique B (Aa) vers une autre phase monoclinique C (A2), dans les n-alcane à nombre impair d'atomes de carbone compris entre 31 et 45. D'autre part, elle correspond au passage de la phase orthorhombique β vers la même phase monoclinique C dans les n-alcane à nombre de carbones impair compris entre 45 et 69 et leurs homologues à nombre de carbones pairs compris entre 48 et 60.

I.2.2.2. Transition ordre-désordre

La transition ordre-désordre correspond au passage d'une phase cristalline ordonnée vers une phase cristalline désordonnée de type rotator. Les états rotators sont des états

intermédiaires entre les phases cristallines ordonnées et la phase liquide complètement désordonnée. La transition ordre-désordre est caractérisée par l'apparition des quatre phases stables de type rotator : β -RI, α -RII, γ -RIII et δ -RIV.

I.2.2.3. Description des états désordonnés rencontrés dans les n-alcane

I.2.2.3.1. Phase désordonnée β (Fmmm) - β -RI (Fmmm)

Cette phase est rencontrée exclusivement dans les n-alcane, à nombre d'atomes de carbone impair, allant de C_9 à C_{25} . La structure cristalline est quasiment identique à la structure orthorhombique de la phase ordonnée qui leur donne naissance. La seule différence réside désormais dans l'absence d'une orientation bien définie des molécules, autour de leur axe, dans les phases désordonnées β . L'empilement des couches moléculaires qui en résulte est de type ABAB et l'axe des chaînes reste perpendiculaire aux couches moléculaires. Dans l'état RI, la structure de la phase désordonnée est conservée, mais les molécules sont animées d'un mouvement d'oscillation autour de leur axe dont l'amplitude augmente avec la température.

I.2.2.3.2. Phase désordonnée α -RII

Cette phase est rencontrée dans C_{22} , C_{23} , C_{24} , C_{25} et C_{26} . Elle présente une structure rhomboédrique de symétrie hexagonale de groupe d'espace $R\bar{3}m$. La séquence d'empilement des couches moléculaires est de type ABCABC et les axes moléculaires sont toujours perpendiculaires aux surfaces des lamelles.

I.2.2.3.3. Phase désordonnée γ -RIII et δ -RIV.

La structure de ces deux phases est respectivement triclinique et monoclinique. La phase γ -RIII est observée dans la série allant de C_{27} à C_{44} alors que la phase δ -RIV n'apparaît que dans C_{27} , C_{28} , C_{29} et C_{30} . Les deux états rotators possèdent des caractéristiques structurales communes et un empilement monocouche de type AA où les molécules sont inclinées par rapport à la normale au plan des méthyles terminaux.

I.2.2.4. Transition désordre-désordre

Il existe quatre types de transition désordre-désordre dans les n-alcane :

- *transition $\beta(Fmmm) \rightarrow \beta\text{-RI}(Fmmm)$* : cette transition est d'ordre supérieure à un. En effet, aucune modification de groupe d'espace et aucune discontinuité des paramètres de maille n'est observée. Sur le plan énergétique, on constate une forte augmentation de la capacité calorifique correspondant à une consommation continue de l'enthalpie liée à l'apparition d'un désordre de plus en plus élevé dans la phase $\beta(Fmmm)$.
- *transition $\beta\text{-RI}(Fmmm) \rightarrow \alpha\text{-RII}(R\bar{3}m)$* : au cours du chauffage, le rapport entre les paramètres structuraux b/a de la phase $\beta\text{-RI}$ augmente régulièrement et lorsqu'il atteint la valeur de $\sqrt{3}$ caractéristique de la symétrie hexagonale, la phase $\beta\text{-RI}$ subit une transition de premier ordre et donne naissance à la phase $\alpha\text{-RII}(R\bar{3}m)$. La variation de l'enthalpie qui accompagne cette transition est très faible (~ 300 J/mol selon Dirand et al (2001)).
- *Transition $\gamma\text{-RIII} \rightarrow \delta\text{-RIV}$* : Selon Sirota (1994), cette transition est du second ordre et est caractérisée par une modification structurale continue d'une phase à l'autre.

En résumé, nous avons rassemblé toutes ces structures avec les transitions qui les accompagnent dans le tableau synthétique 1.2

L'objectif de cette étude bibliographique est de collecter les données expérimentales de la littérature sur les propriétés thermodynamiques et structurales des n-alcane. Les résultats de nos traitements de ces données sont présentés sous forme de corrélations entre les grandeurs thermodynamiques et le nombre d'atomes de carbone des molécules. Toutes les corrélations sont accompagnées des déviations relatives ou absolues entre les valeurs calculées, à partir de la corrélation établie, et les valeurs expérimentales issues de la littérature.

Ces données sont nécessaires dans la modélisation des équilibres entre phases dans les mélanges binaires et multiconstituants des n-alcane, que nous développerons dans les chapitres trois et cinq de ce mémoire.

n-alcane à nombre impair d'atomes de carbone

<i>nc</i>	Phases ordonnées Groupe d'espace					Phases désordonnées Groupe d'espace					Liquide		
9-21	β_0 <i>Pbcm</i>					$\xrightarrow{\text{o-d}}$	β <i>Fmmm</i>	\Rightarrow	β -RI <i>Fmmm</i>	\rightarrow		Liq	
23	β_0 <i>Pbcm</i>	$\xrightarrow{\delta}$	β'_0 <i>Pbnm</i>			$\xrightarrow{\text{o-d}}$	β <i>Fmmm</i>	\Rightarrow	β -RI <i>Fmmm</i>	\rightarrow	α -RII <i>R$\bar{3}m$</i>	\rightarrow	Liq
25	β_0 <i>Pbcm</i>	$\xrightarrow{\delta}$	β'_0 <i>Pbnm</i>	$\xrightarrow{\gamma}$	B <i>Aa</i>	$\xrightarrow{\text{o-d}}$	β <i>Fmmm</i>	\Rightarrow	β -RI <i>Fmmm</i>	\rightarrow	α -RII <i>R$\bar{3}m$</i>	\rightarrow	Liq
27, 29	β_0 <i>Pbcm</i>	$\xrightarrow{\delta}$	β'_0 <i>Pbnm</i>	$\xrightarrow{\gamma}$	B <i>Aa</i>	$\xrightarrow{\text{o-d}}$	RIII		\rightarrow	RIV		\rightarrow	Liq
31 - 43	β_0 <i>Pbcm</i>	$\xrightarrow{\gamma}$	B <i>Aa</i>	$\xrightarrow{\beta}$	C <i>A2</i>	$\xrightarrow{\text{o-d}}$	RIII					\rightarrow	Liq
45	β_0 <i>Pbcm</i>	$\xrightarrow{\gamma}$	B <i>Aa</i>	$\xrightarrow{\beta}$	C <i>A2</i>	\rightarrow						Liq	
61,65,69	β_0 <i>Pbcm</i>			$\xrightarrow{\beta}$	C <i>A2</i>	\rightarrow						Liq	

n-alcane à nombre pair d'atomes de carbone

<i>nc</i>	Phases ordonnées Groupes d'espace				Phases désordonnées Groupes d'espace				Liquide	
10-20	γ_0 <i>P$\bar{1}$</i>				\rightarrow				Liq	
22-26	γ_0 <i>P$\bar{1}$</i>			$\xrightarrow{\text{o-d}}$	α -RII <i>R$\bar{3}m$</i>			\rightarrow	Liq	
28-30	δ_0 <i>P2$\frac{1}{2}$/a</i>			$\xrightarrow{\text{o-d}}$	RIII		\rightarrow	RIV	\rightarrow	Liq
32-36	δ_0 <i>P2$\frac{1}{2}$/a</i>			$\xrightarrow{\text{o-d}}$	RIII				\rightarrow	Liq
38-44	β_0 <i>Pbca</i>			$\xrightarrow{\text{o-d}}$	RIII				\rightarrow	Liq
48-60	β_0 <i>Pca2$\frac{1}{2}$</i>	$\xrightarrow{\beta}$	C <i>A2</i>		\rightarrow				Liq	

Tableau 1. 2 : Transitions de phase dans les n-alcane

I.3. PROPRIETES STRUCTURALES EN FONCTION DU NOMBRE D'ATOMES DE CARBONE

Nous allons présenter, ici, quelques propriétés physiques déduites à partir de la structure cristallographique et moléculaire des n-alcane.

I.3.1. Paramètres cristallographiques a, b et c des phases ordonnées de basses températures.

La structure cristallographique d'un n-alcane appartient aux systèmes cristallins orthorhombiques, tricliniques ou monocliniques. Chaque structure est caractérisée par les six paramètres cristallographiques représentés sur la figure 1.3.

- Dans le système orthorhombique
 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Dans le système monoclinique,
 $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta \neq 90^\circ$
- Dans le système triclinique,
 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$

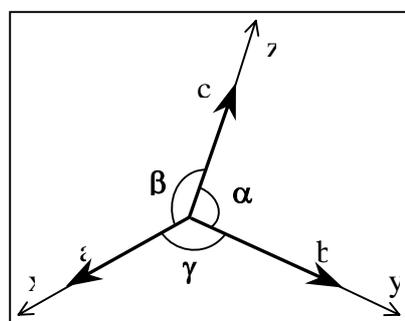


Figure 1. 3 : Paramètres cristallographiques

I.3.1.1. Paramètres a et b

La figure 1.4 représente la variation des paramètres a et b en fonction du nombre d'atomes de carbone.

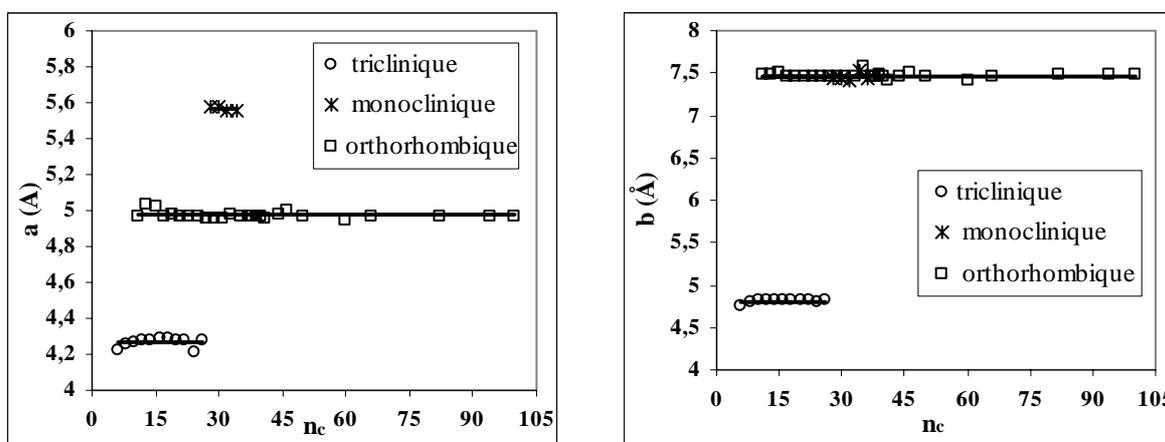


Figure 1. 4 : Paramètre cristallographique a et b

On constate que le paramètre **a** est indépendant de la longueur de la chaîne pour une structure cristallographique donnée. Chaque type de structure (orthorhombique, monoclinique, triclinique) présente un paramètre de maille différent. Le tableau 1.3 regroupe les valeurs moyennes du paramètre **a** ainsi que l'écart relatif moyen pour chaque type de structure.

Structure	Paramètre a (Å)	Ecart relatif moyen (%)
triclinique	4,266	0,47
monoclinique	5,567	0,16
orthorhombique	4,972	0,24

Tableau 1.3 : Valeur moyenne du paramètre cristallographique a

Le paramètre **b** quant à lui, est également indépendant de la taille de la molécule. Il présente une valeur unique dans les structures orthorhombiques et monocliniques. Cette valeur est très différente de celle qu'il prend dans la structure triclinique. Le tableau 1.4 représente la valeur moyenne du paramètre **b** pour les différentes structures de n-alcane.

Structure	Paramètre (Å)	Ecart relatif moyen (%)
monoclinique / orthorhombique	7,465	0,30
triclinique	4.811	0,21

Tableau 1.4 : Valeur moyenne du paramètre cristallographique b.

I.3.1.2. Paramètre c

Plusieurs auteurs (Broadhurst 1962, Nyburg 1973, Chevallier et al. 1999) ont proposé des corrélations linéaires entre le paramètre **c** et le nombre d'atomes de carbone des n-alcane.

A partir des études systématiques et cohérentes réalisées par Craig (1994), sur la détermination des paramètres de maille des n-alcane allant du C₁₃ au C₆₀, Chevallier et al. (1999c, 2000a) établissent des relations linéaires pour représenter les variations du paramètre cristallographique **c** et de la plus grande distance interréticulaire d_{00l} en fonction du nombre d'atomes de carbone. Cette distance représente l'épaisseur de la couche lamellaire des n-alcane (figure 1.1). Par conséquent, elle dépend de la structure cristallographique adoptée.

- Structure orthorhombique

$$13 \leq n_c \text{ impair} \leq 41 : \quad d_{002} \text{ (nm)} = \frac{c}{2} \text{ (nm)} = 0,12724(n_c - 1) + 0,31476 \quad (1.1)$$

$$38 \leq n_c \text{ pair} \leq 44 : \quad d_{002} \text{ (nm)} = \frac{c}{2} \text{ (nm)} = 0,11308(n_c - 1) + 0,27445 \quad (1.2)$$

- Structure triclinique

$$14 \leq n_c \text{ pair} \leq 26 : \quad d_{001} \text{ (nm)} = 0,12085(n_c - 1) + 0,24963 \quad (1.3)$$

- Structure monoclinique

$$28 \leq n_c \text{ pair} \leq 36 : \quad d_{001} = 0,11329(n_c - 1) + 0,26291 \quad (1.4)$$

Pour les n-alcane à nombre d'atome de carbone impaire, le paramètre c correspond au double de la distance interréticulaire d_{002} obtenue par diffraction de rayon X.

D'une manière générale, la relation entre la distance interréticulaire $d_{00\ell}$ et le paramètre c est la suivante:

$$d_{00\ell} = \frac{c \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}{\ell \cdot \sin \gamma} \quad (1.5)$$

La corrélation (1.1), la pente et l'ordonnée à l'origine ont une signification physique particulière. En effet, la pente représente la projection de la longueur de la liaison carbone-carbone sur l'axe de la molécule. L'ordonnée à l'origine, quant à elle, correspond à la dimension de l'espace interlamellaire (ou gap) entre les plans terminaux consécutifs. Cette corrélation est d'une grande utilité lors des analyses radio cristallographiques mélanges de n-alcane. En effet, elles permettent, à partir des distances interréticulaires mesurées par diffraction des RX, de déterminer le nombre d'atome de carbone moyen d'une phase solide multicomposants. On peut ainsi identifier et dénombrer les phases solides qui coexistent dans un mélange polyphasique.

I.3.2. Volume molaire des n-alcane purs solides à l'état ordonné.

Le volume molaire d'un solide peut être déterminé à partir du volume de la maille élémentaire représentative de la structure cristallographique. Ce volume élémentaire s'exprime en fonction des paramètres cristallographiques selon la relation:

$$V_{\text{maille}} \text{ (nm}^3\text{)} = a \cdot b \cdot c \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - (\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma)} \quad (1.6)$$

Si Z est le nombre de molécules contenues dans une maille, le volume molaire du solide se déduit du volume de la maille par :

$$V_m = N \frac{V_{\text{maille}}}{Z} \quad (1.7)$$

où N est le nombre d'Avogadro.

Le nombre de molécules Z dans une maille dépend de la structure de la phase solide. L'ensemble des possibilités rencontrées dans les n-alcane est résumé dans le tableau 1.5.

Domaine	Structure et groupe d'espace	Z
n_c impairs : $13 \leq n_c \leq 69$	Orthorhombique (Pbcm)	4
n_c pair	$6 \leq n_c \leq 26$	1
	$28 \leq n_c \leq 36$	2
	$38 \leq n_c \leq 44$	4
	$46 \leq n_c \leq 100$	4

Tableau 1.5 : Nombre de molécules par maille.

A partir des paramètres cristallographiques issus de l'étude systématique réalisée par Craig et al. (1994), nous avons calculé les volumes molaires des différentes structures des n-alcane. Les résultats obtenus présentent un comportement linéaire en fonction du nombre d'atomes de carbone de la molécule, comme le montre la figure 1.5.

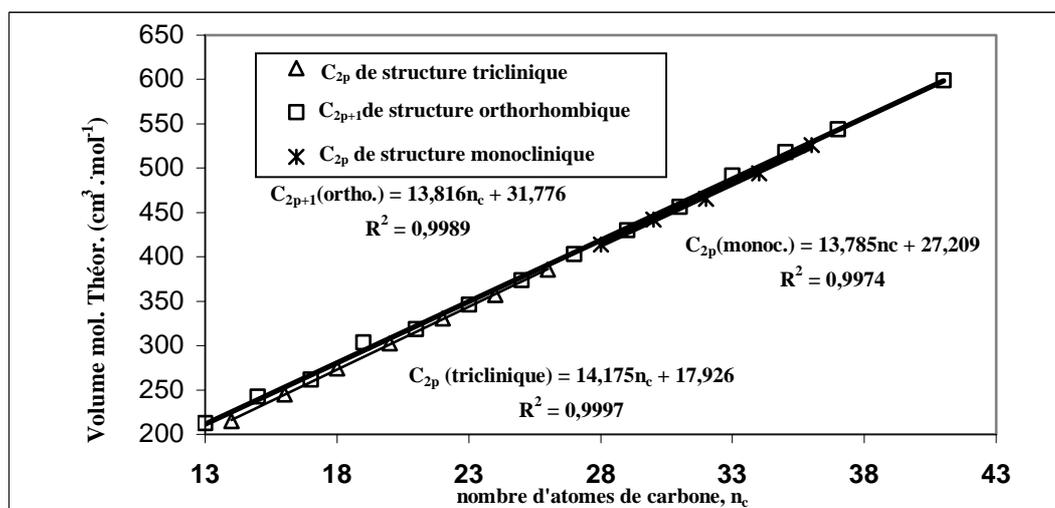


Figure 1.5 : Volume molaire théorique des n-alcane.

La régression des valeurs calculées conduit aux corrélations présentées dans le tableau 1.6 avec l'écart relatif maximal correspondant.

Structure	Corrélation (cm ³)	validité	écart relatif maximum
triclinique	14,175 n _c +17,926	n- alcanes pairs 14≤n _c ≤26	1,82%
orthorhombique	13,816 n _c + 31,776	n- alcanes impairs 13≤ n _c ≤41	0,73%
monoclinique	13,785 n _c + 27,209	n-alcane pairs 26 ≤ n _c ≤ 36	0,47%

Tableau 1. 6 : Volume molaire des n-alcane

Les corrélations ainsi établies peuvent servir, par exemple, à déterminer le volume d'excès d'une phase solide multicomposante, à partir des paramètres cristallographiques mesurés par diffraction des Rayon X.

I.3.3. Masse volumique et densité de la phase solide de basse température

La masse volumique théorique ρ et la densité d₂₀ théorique de la phase solide sont calculées à partir de la masse molaire M_w et du volume molaire V_m par les relations suivantes:

$$\text{Masse volumique (g.cm}^{-3}\text{)} : \quad \rho = \frac{M_w}{V_m} \quad (1.8)$$

$$\text{Densité à 20°C (d}_{20}\text{)} : \quad d_{20} = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \quad (1.9)$$

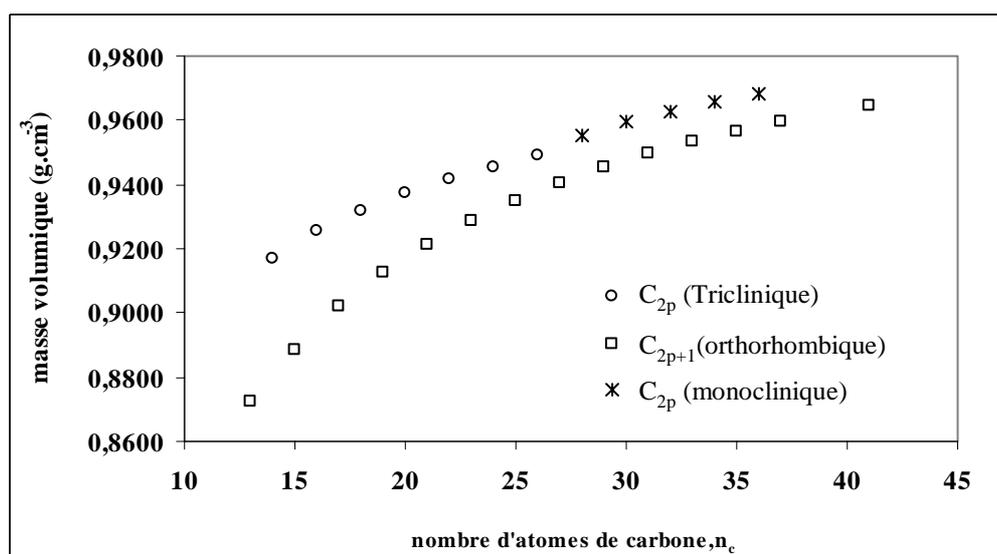
ρ_{eau} étant la masse volumique de l'eau à 293,15K (ρ_{eau} =0,9982 TRC 1967)

Les relations permettant de calculer la masse volumique, que nous avons établi à partir des volumes molaires calculés précédemment, figurent sur le tableau 1.7.

structure	corrélation	validité	déviati on relative maximum
triclinique	$\frac{14,027n_c + 2,0158}{14,175n_c + 17,926}$	n-alcanes pairs $14 \leq n_c \leq 26$	0,72 %
orthorhombique	$\frac{14,027n_c + 2,0158}{13,816n_c + 31,776}$	n-alcanes impairs $13 \leq n_c \leq 41$	1,78 %
monoclinique	$\frac{14,027n_c + 2,0158}{13,785n_c + 27,209}$	n-alcanes pair $28 \leq n_c \leq 36$	0,57 %

Tableau 1. 7 : Masse volumique des n-alcanes

La déviation relative correspond à l'écart entre la masse volumique obtenue à partir des corrélations des volumes molaires (tableau 1.6) et la masse volumique calculée directement à partir des paramètres de maille de chaque structure.


Figure 1. 6: masse volumique des n-alcanes

Les masses volumiques ainsi estimées sont représentées sur la figure 1.6. Il apparaît donc que les n-alcanes, à nombre d'atomes de carbone pair, de structure triclinique et monoclinique sont plus denses que leurs homologues à nombre impair de carbone de structure orthorhombique. La différence de densité entre ses structures explique, en partie, l'alternance observée sur certaines propriétés thermodynamiques comme l'enthalpie de dissolution, par exemple. En effet, on peut supposer que les n-alcanes les plus denses possèdent une énergie de cohésion plus élevée à l'état solide et par conséquent leur dissolution nécessite une enthalpie plus grande.

Cette différence de densité permet également de comprendre pourquoi les mélanges de n-alcane forment préférentiellement des solutions solides de structure orthorhombique la moins dense et par conséquent la plus apte à contenir le désordre configurationnel lié au mélange.

Afin de valider les corrélations établies, nous les avons confrontées à des mesures de masse volumique, effectuées par Pierre (2002), par densimétrie et Laine (2005) à l'aide d'un pycnomètre à hélium. La masse volumique calculée à partir des paramètres cristallographiques est légèrement différente de la masse volumique mesurée. La comparaison entre les masses volumiques calculées et mesurées sur un certain nombre de n-alcane est faite dans le tableau 1.8.

n-alcane	ρ calculée (g.cm⁻³)	ρ mesurée par Pierre(2002) (g.cm⁻³)	mesurée par Laine (2005) (g.cm⁻³)
C ₂₃	0,9287	-	0,9290
C ₂₄	0,9456	0,9320	0,9387
C ₂₅	0,9350	0,9010	0,9214
C ₂₆	0,9489	-	0,9446

Tableau 1. 8 : Masses volumiques calculées et mesurées à température ambiante.

L'écart relatif maximum entre les valeurs théoriques et les valeurs mesurées n'excède pas les 2.7%. Cet écart est lié à l'incertitude de la mesure des paramètres de maille et des masses volumiques comme le laisse supposer l'écart entre les deux valeurs mesurées sur C₂₅.

I.3.4. Volume de Van der Waals

Le volume de Van der Waals V_w d'une molécule est défini par le volume sur lequel d'autres molécules ne peuvent pas pénétrer par agitation thermique à température ambiante. Ce volume est surtout utilisé dans les modélisations des équilibres entre phases, en particulier dans l'étude de la solubilité des n-alcane dans un solvant et dans l'étude des propriétés physiques des solides.

Le calcul du volume de Van der Waals nécessite la connaissance des propriétés structurales de la molécule (longueur de liaison, angles de liaison,...) ainsi que ses différentes configurations. Bondi (1964) a établi deux relations qui permettent de calculer ce volume et la surface de la molécule.

Volume de Van der Waals (V_w)

$$V_w = 10.23 n_c + 6.88 \text{ (cm}^3\text{/mole)} \quad (1.10)$$

Surface de Van der Waals (A_w)

$$A_w = 1.54 + 1.35 n_c \text{ (cm}^2\text{/mole)} \quad (1.11)$$

I.3.5. Masse volumique des n-alcane liquides

Il existe des corrélations pour calculer la densité des n-alcane en phase liquide en fonction de la température et du nombre d'atomes de carbone (Seyer (1944) et Dolittle (1951)). La plupart d'entre elles sont issues des mesures effectuées par les auteurs eux-mêmes et ne sont valables que pour quelques n-alcane. La collecte des données publiées par ces auteurs couvre un large éventail de n-alcane, de C_{19} à C_{36} . Ce qui permet d'établir une corrélation extrapolable à l'ensemble des n-alcane.

La méthode de contribution de groupes offre une bonne représentation des capacités calorifiques des n-alcane liquides (Briard 2003). Nous avons donc utilisé la même démarche pour estimer les masses volumiques des n-alcane, en supposant que chacun des groupements fonctionnels, constituants de la molécule, apporte sa propre contribution à la masse volumique du liquide. Ainsi, nous écrivons la masse volumique sous la forme d'une combinaison linéaire des deux contributions :

$$\rho_L(T) = 2\rho_L^{\text{CH}_3}(T) + (n_c - 2)\rho_L^{\text{CH}_2}(T) \quad (1.12)$$

Certains auteurs (Seyer (1944)) proposent une variation linéaire de la masse volumique de la phase liquide en fonction de la température. Ce qui conduit à une contribution des groupements CH_2 et CH_3 également linéaire. L'équation 1.12 peut être réécrite sous la forme :

$$\rho_L(T) = 2 \left(A^{\text{CH}_3} T + B^{\text{CH}_2} \right) + (n_c - 2) \left(A^{\text{CH}_2} T + B^{\text{CH}_3} \right)$$

Soit :

$$\rho_L(T) = \left(2 \left(A^{\text{CH}_3} - A^{\text{CH}_2} \right) + A^{\text{CH}_2} n_c \right) T + \left(2 \left(B^{\text{CH}_3} - B^{\text{CH}_2} \right) + B^{\text{CH}_2} n_c \right) \quad (1.13)$$

Le traitement des masses volumiques mesurées sur C_{19} , C_{20} , C_{22} , C_{23} , C_{24} , C_{25} , C_{26} , C_{28} , C_{29} , C_{32} et C_{36} nous a permis d'évaluer la contribution des groupements méthyles et méthylènes.

$$\rho_L^{\text{CH}_3}(T) = -2,725 \cdot 10^{-4} T + 4,55 \cdot 10^{-1} \quad (\text{g.cm}^{-3}) \quad (1.14)$$

$$\rho_L^{\text{CH}_2}(T) = -3,52 \cdot 10^{-6} T + 3,135 \cdot 10^{-3} \quad (\text{g.cm}^{-3}) \quad (1.15)$$

Sur les 180 points expérimentaux collectés, l'écart relatif maximum entre la masse volumique mesurée et celle calculée par la méthode de contribution de groupes n'excède pas les 0,70%.

Les pentes de ces équations représentent l'accroissement de la masse volumique. Elles sont négatives, en accord avec une masse volumique décroissante lorsque la température augmente, inversement au volume molaire. Nous présentons, à titre de comparaison, sur la figure 1.7 les masses volumiques calculées par la méthode de contribution de groupes et celles mesurées sur trois n-alcane C_{19} , C_{28} et C_{36} à l'état liquide.

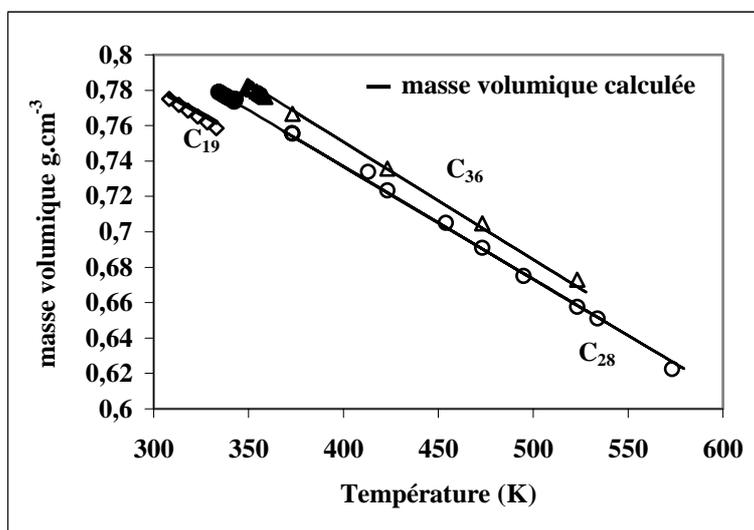


Figure 1. 7 : Masses volumiques du liquide mesurées et celles calculées par méthode de contribution de groupes

I.4. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES N-ALCANES

La prévision des conditions d'équilibre entre phases dans les mélanges binaires ou multiconstituants de n-alcane (température d'équilibre, composition des phases, proportions des phases...), exige la connaissance des propriétés thermodynamiques des constituants purs du mélange. Pour répondre à cette exigence, nous avons analysé un ensemble de données issues de la littérature et nous avons établi, distinctement pour chacun, une corrélation avec le nombre d'atomes de carbone. Ces corrélations sont intégrées par la suite dans les algorithmes de calcul des équilibres liquide-solide ou solide-solide.

Les données traitées ici proviennent des trois publications les plus récentes de Dirand et al. (2002a et 2002b) et Briard et al. (2003). Les deux premières publications fournissent les valeurs moyennes de la température et de l'enthalpie des changements de phases issues d'une soixantaine d'articles après les analyses critiques des données. La troisième est le résultat d'une étude expérimentale systématique des propriétés thermodynamiques des n-alcanes allant de C₁₈ à C₆₀. Cette étude présente un avantage car toutes les mesures sont réalisées par l'auteur avec le même appareil et un mode opératoire unique. Nous disposons ainsi de données expérimentales cohérentes sur l'ensemble de la série des n-alcanes étudiée.

I.4.1. Identification des grandeurs thermodynamiques des n-alcanes

Avant de présenter les résultats de nos analyses et les corrélations établies pour les différentes propriétés étudiées, il nous semble nécessaire de faire une présentation des grandeurs thermodynamiques caractéristiques dont il est question. Et pour faciliter la compréhension de la suite du travail, nous allons définir quelques termes utilisés pour identifier ces grandeurs thermodynamiques.

Même si les n-alcanes à nombre d'atomes de carbone impair possède un polymorphisme plus riche que leurs homologues à nombre de carbones pair, conformément aux courbes de DSC présentées sur la figure 1.8, l'analyse de la variation de l'enthalpie en fonction de la température (figure 1.9) nous conduit à distinguer seulement trois domaines de température bien définis :

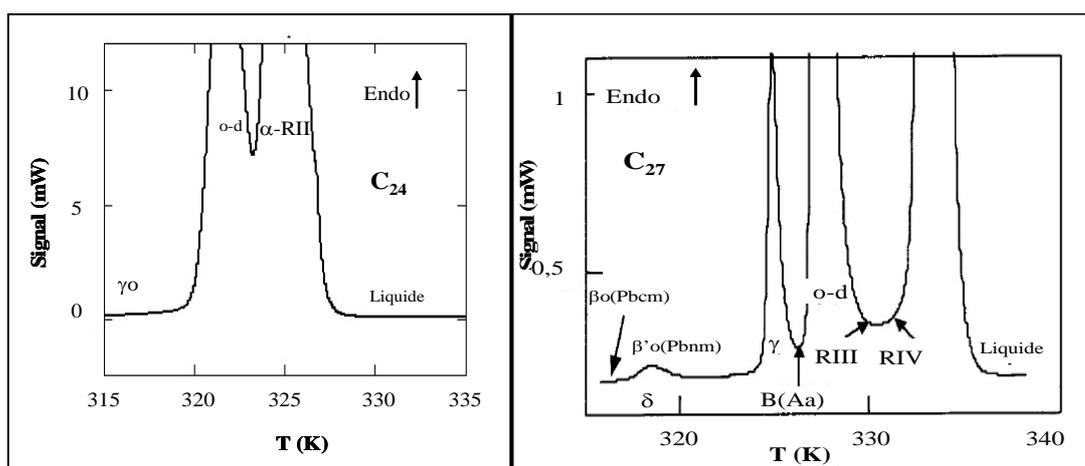


Figure 1. 8 : Courbes de DSC de C₂₄ et C₂₇

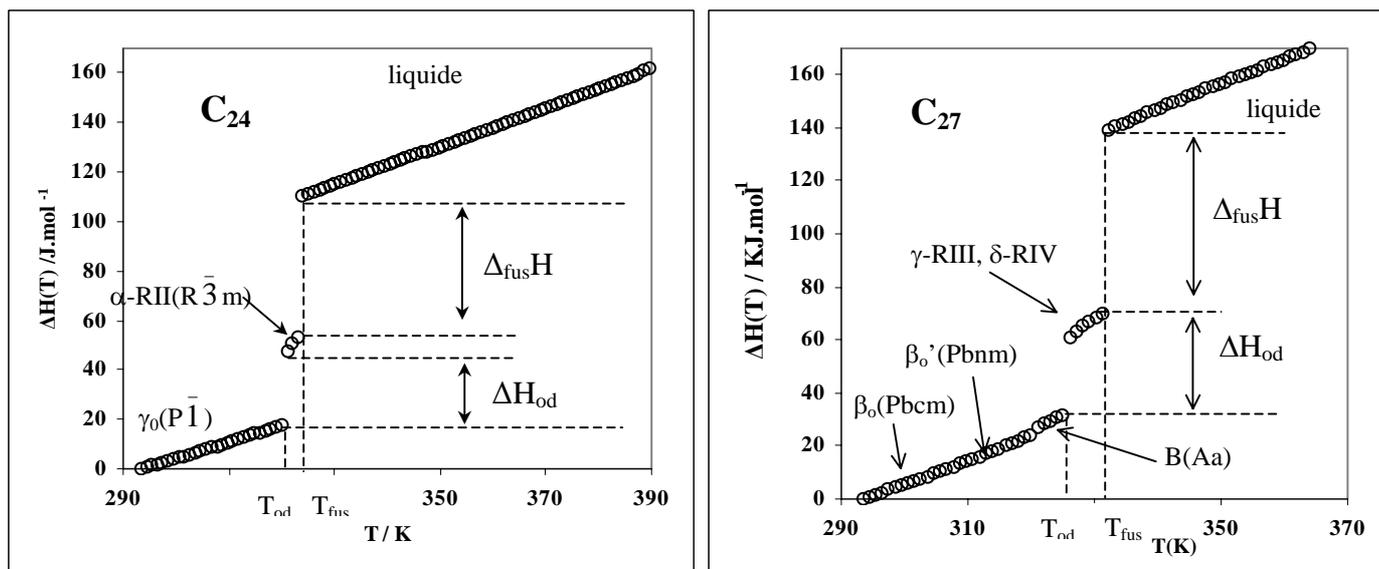


Figure 1. 9 : variation de l'enthalpie de C_{24} et C_{27} en fonction de la température

- Domaine du solide à l'état ordonné (température inférieure à la température de transition ordre-désordre).
- Domaine du solide à l'état désordonné (température comprise entre la transition ordre désordre et la fusion).
- Domaine du liquide (au-delà de la température de fusion).

Dans les deux premiers domaines, il peut avoir lieu une ou plusieurs transitions de phases solide –solide. Cependant, les variations d'enthalpie mises en jeu au cours de ces transformations sont très faibles (300 J/mole). Ainsi, nous ne dénombrons que deux transformations de phases caractéristiques :

- La transition ordre-désordre à laquelle est associée une température de transition T_{o-d} , une enthalpie de transition notée ΔH_{o-d} et une entropie de transition ΔS_{o-d}
- La fusion avec une température de fusion T_{fus} , une enthalpie de fusion $\Delta_{fus}H$ et une entropie de fusion $\Delta_{fus}S$.

I.4.2. Températures de changements de phases des n-alcane

La diversité du polymorphisme des n-alcane, en particulier des n-alcane à nombre d'atomes de carbone impair, se traduit par un grand nombre de changements de phases dont les températures de transition de phases sont regroupées dans la figure 1.10.

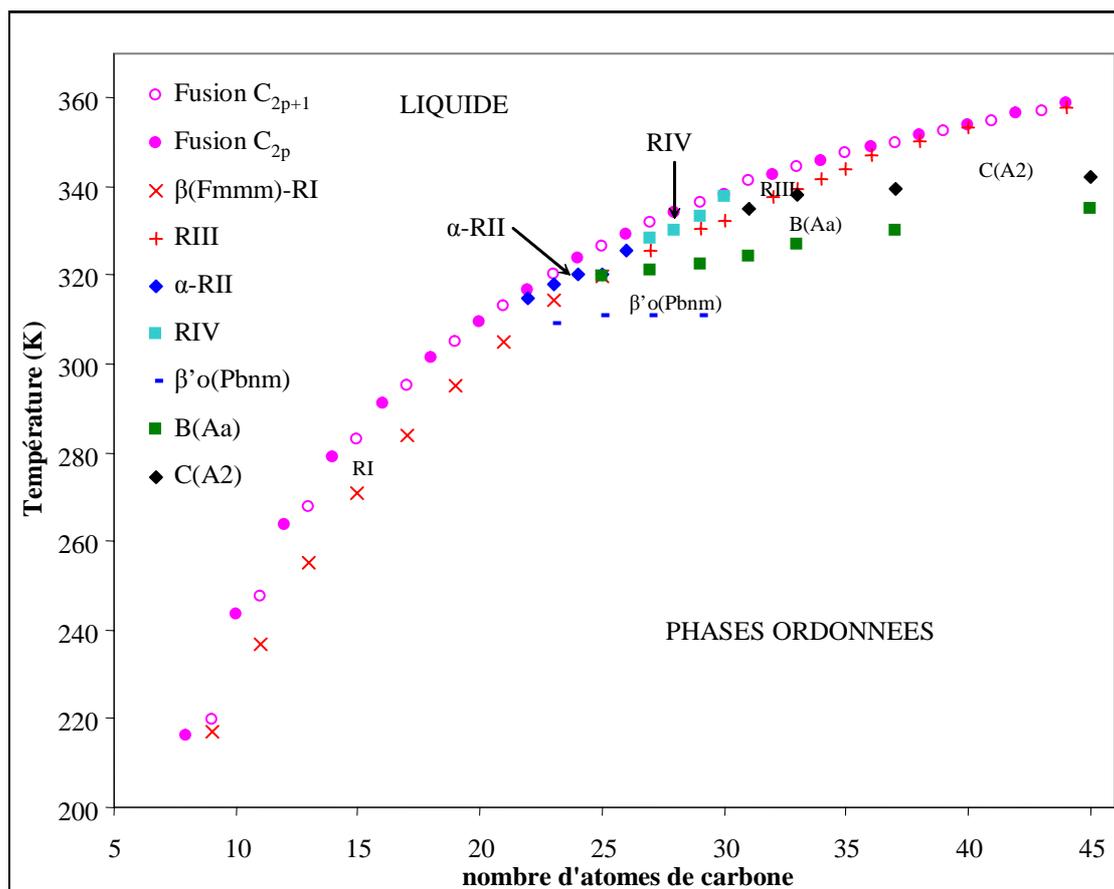


Figure 1. 10 : Températures des changements de phases des n-alcane

L'analyse de ces températures suscite les quelques remarques suivantes :

1- La température de fusion varie d'une manière asymptotique lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente. Cette tendance est due à l'augmentation du désordre conformationnel (augmentation de l'entropie) des molécules en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. Ce qui engendre un phénomène de préfusion de plus en plus important.

2- Lorsque le nombre d'atomes de carbone est inférieur à 20, on observe une alternance entre la température de fusion des n-alcane à nombre de carbones pair et leurs homologues à nombre impair d'atomes de carbone. Cette alternance est liée à la nature des phases solides qui fondent. En effet, les n-alcane pairs se trouvent dans la phase ordonnée γ_0 de structure triclinique jusqu'à la fusion, alors que les n-alcane impairs sont à l'état désordonné β -RI.

3- La température de transition ordre-désordre présente une évolution comparable à celle de la température de fusion. On peut supposer ainsi que l'augmentation du désordre

conformationnel avec la longueur des chaînes déstabilise la phase ordonnée et favorise la transition vers une phase désordonnée au point de vue structurale.

4- Les températures de transition ordre-ordre ne présentent que de faibles variations avec la longueur de la molécule. Ce comportement est probablement dû à la faible modification de la symétrie au passage d'une structure ordonnée à l'autre, mettant en jeu une enthalpie de transition négligeable (~ 300 J/mole) et indépendante de la taille des molécules.

Dans les paragraphes suivants, nous allons établir des corrélations qui permettent de retrouver ces températures en fonction du nombre d'atomes de carbone.

I.4.2.1. Température de fusion

A partir des températures de fusion moyennes des n-alcane issues des trois articles cités auparavant, nous avons établi trois corrélations pour couvrir l'ensemble des n-alcane de C₇ à C₃₉₀. Nous avons conservé l'expression empirique proposée par Broadhurst (1966) et reprise par Dirand (2002) et Briard (2003). Le tableau 1.9 regroupe les trois corrélations ainsi que la moyenne des écarts absolus entre la température calculée et la température moyenne mesurées.

Domaine de validité	T(K)	ΔT (K)
$7 \leq n_c(\text{impair}) \leq 15$	$T_{\text{fus}} = 410,2 \frac{n_c - 2,531}{n_c + 3,053}$	0,3
$8 \leq n_c(\text{pair}) \leq 16$	$T_{\text{fus}} = 412,9 \frac{n_c - 0,8321}{n_c + 5,5803}$	1,2
$17 \leq n_c \leq 390$	$T_{\text{fus}} = 412,9 \frac{n_c - 0,8321}{n_c + 5,5803}$	0,6

Tableau 1. 9 : Température de fusion des n-alcane

I.4.2.2. Température de transition de la phase ordre-désordre [$\beta_0 \rightarrow \beta(\text{Fmmm})$]: T_{o-d}

Les structures des phases ordonnées et désordonnées entre lesquelles se produit cette transition de phase dépendent du nombre d'atomes de carbone de la chaîne et de sa parité (voir tableau 1.2). Cependant, comme nous l'avons vu auparavant (figure 1.10), la température de transition ordre-désordre présente une variation uniforme et monotone avec la longueur de la molécule, comparable à celle de la température de fusion. De ce fait, nous avons utilisé la même expression pour représenter ces deux températures.

La régression des données de la littérature conduit à la relation 1.16, qui permet de calculer les températures de la transition avec un écart absolu moyen de 0,3 K.

$$T_{od} = 425,92 \frac{n_c - 0,743}{n_c + 7,338} \quad (1.16)$$

Cette relation est valable pour les n-alcane à nombre d'atomes de carbone impairs de C₉ à C₄₃ et pour leurs homologues à nombre d'atomes de carbone pair de C₂₈ à C₄₄. La transition ordre-désordre n'est pas observée dans les n-alcane pairs plus légers que C₃₀. Une extrapolation, de cette corrélation, nous permettra au chapitre 2 d'accéder à la température de transition de la phase orthorhombique β₀, hypothétique pour cette série de n-alcane, vers la phase désordonnée β(Fmmm).

I.4.3. Enthalpie et entropie de transition des phases.

I.4.3.1. Enthalpie de fusion et entropie de fusion

Dans l'analyse du polymorphisme des n-alcane (tableau 1.2), il apparaît que les phases solides qui se présentent à la fusion sont, soit des phases ordonnées, soit des phases désordonnées, selon le nombre d'atomes de carbone et selon sa parité.

D'autre part, on peut admettre que la fusion des phases désordonnées nécessite une quantité de chaleur plus faible que la fusion des phases ordonnées. On peut donc s'attendre à ce que l'enthalpie de fusion des n-alcane présente deux branches distinctes.

Cependant, les n-alcane lourds qui se trouvent dans un état ordonné du point de vue structural avant la fusion présentent une préfusion importante à cause du désordre conformationnel de leurs longues chaînes. Ce phénomène de préfusion conduit à un abaissement de l'enthalpie de fusion par accroissement du désordre.

On peut ainsi expliquer la présence de trois branches sur le diagramme de l'enthalpie de fusion des n-alcane en fonction du nombre d'atomes de carbone présenté sur la figure 1.11. Une branche (1) correspond à des n-alcane à nombre pair de carbone inférieur à 22 qui se trouvent dans la structure ordonnée triclinique γ₀. Une autre branche (2) correspond à des n-alcane à nombre d'atomes de carbone impair plus légers que C₃₇ et à leurs homologues à nombre d'atomes de carbone pairs compris entre 22 et 36. La dernière branche est celle des n-alcane à nombre de carbones pair plus lourd que C₄₄.

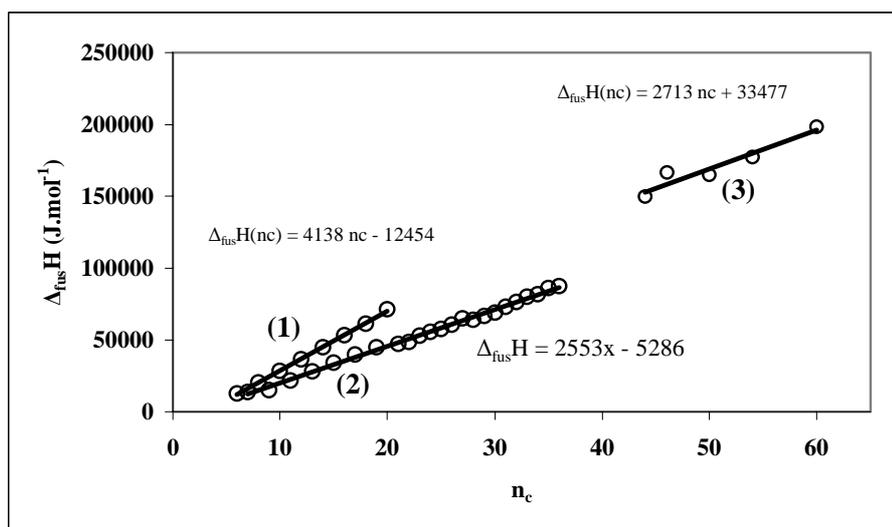


Figure 1. 11 : Enthalpie de fusion des n-alcane.

Le traitement des données de la littérature conduit à une corrélation pour chaque branche. Les trois relations obtenues ainsi que les déviations relatives moyennes D_m qui en résultent sont données ci-dessous.

$6 \leq n_c(\text{pair}) \leq 20$:

$$\Delta_{\text{fus}}H(n_c) = 4138 n_c + 12454 \quad (D_m = 1,6\%) \quad (\text{J.mol}^{-1}) \quad (1.17)$$

$n_c(\text{pair}) \geq 44$:

$$\Delta_{\text{fus}}H(n_c) = 2713 n_c + 334477 \quad (D_m = 1,9\%) \quad (\text{J.mol}^{-1}) \quad (1.18)$$

$7 \leq n_c(\text{impair}) \leq 21$ et $22 \leq n_c(\text{pair}) \leq 36$:

$$\Delta_{\text{fus}}H(nc) = 2553 n_c - 5286 \quad (D_m = 3 \%) \quad (\text{J.mol}^{-1}) \quad (1.19)$$

L'entropie de fusion se déduit de la température et de l'enthalpie de fusion par :

$$\Delta_{\text{fus}}S = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} \quad (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \quad (1.20)$$

Nous avons calculé l'entropie de fusion pour toute la série de n-alcane à partir des données expérimentales des températures et des enthalpies de fusion issues de la littérature. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1.12.

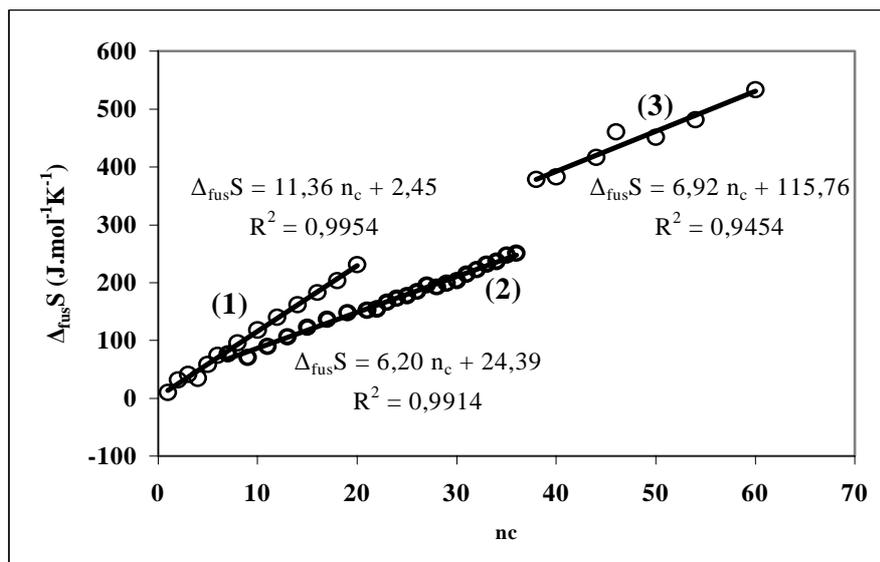


Figure 1. 12 : Entropie de fusion des n-alcane.

Nous retrouvons les trois branches déjà rencontrées pour l'enthalpie de fusion. Les corrélations établies pour ces trois branches sont les suivantes :

$6 \leq n_c$ (pair) ≤ 20 :

$$\Delta_{\text{fus}}S(n_c) = 11,36 n_c + 2,45 \quad (D_m = 1,5\%)$$

n_c (pair) ≥ 44 :

$$\Delta_{\text{fus}}S(n_c) = 6,92 n_c + 115,76 \quad (D_m = 2 \%)$$

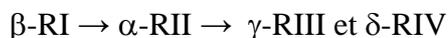
$7 \leq n_c$ (impair) ≤ 21 et $22 \leq n_c$ (pair) ≤ 36 :

$$\Delta_{\text{fus}}S(n_c) = 6,20 n_c - 24,39 \quad (D_m = 3 \%)$$

Toutefois, nous constatons que la branche (2) correspondant à la fusion des phases désordonnées présente des décrochements et peut être divisée en trois parties. Chacune correspond à la fusion d'une phase désordonnée différente :

- fusion de la phase β -RI pour la série de n-alcane à nombre d'atome de carbone impair de C_9 à C_{21} .
- fusion de la phase α -RII pour C_{23} et C_{25} d'une part et C_{22} , C_{24} et C_{26} d'autre part.
- fusions des phases γ -RIII et δ -RIV pour les n-alcane lourds de C_{27} à C_{36} .

Les décrochements observés correspondent aux sauts d'enthalpie et d'entropie associés à des transition hypothétiques entre ces phases. On peut ainsi classer les phases rotator par degré de désordre croissant de la manière suivante :



avec : $H \text{ et } S (\beta\text{-RI}) < H \text{ et } S (\alpha\text{-RII}) < H \text{ et } S (\beta\text{-RIII} \text{ et } \delta\text{-RIV})$

Ce classement est en accord avec la succession des phases rotators quand elles existent au cours du chauffage.

I.4.3.2. Enthalpie et entropie de transition ordre-désordre.

La transition ordre désordre se rencontre dans les n-alcane à nombre d'atomes de carbone impair plus légers que C_{43} et dans leurs homologues à nombre de carbones pairs compris entre 22 et 44. Comme pour la fusion, l'enthalpie dépend de la nature des phases ordonnées qui subissent la transformation. En effet, toutes les phases désordonnées peuvent être considérés comme identiques d'un point de vue énergétique. Les sauts d'enthalpie (décrochements) d'une phase rotator à une autre sont négligeables (de l'ordre de 300 J/mole).

Cette analyse est corroborée par les résultats expérimentaux collectés dans la littérature et représentés sur la figure 1.13 pour l'enthalpie de transition et sur la figure 1.14 pour l'entropie de transition qui en est déduite. En effet l'enthalpie et l'entropie de transition présentent deux branches dont une branche pour chaque famille de n-alcane. Les n-alcane à nombre d'atomes de carbone impair (1) ont une enthalpie (entropie) de transition plus faible que celle des leurs homologues à nombre d'atomes de carbone pair (2). Ce comportement trouve une explication dans la différence de structure des phases ordonnées de ces deux familles. La structure orthorhombique, propre à la première famille, est moins dense et d'une cohésion plus faible que les structures monoclinique et triclinique, propres à la deuxième. Par conséquent, cette dernière est plus apte à contenir du désordre et exige moins de chaleur pour se transformer en une phase désordonnée. D'où une enthalpie et une entropie plus faibles.

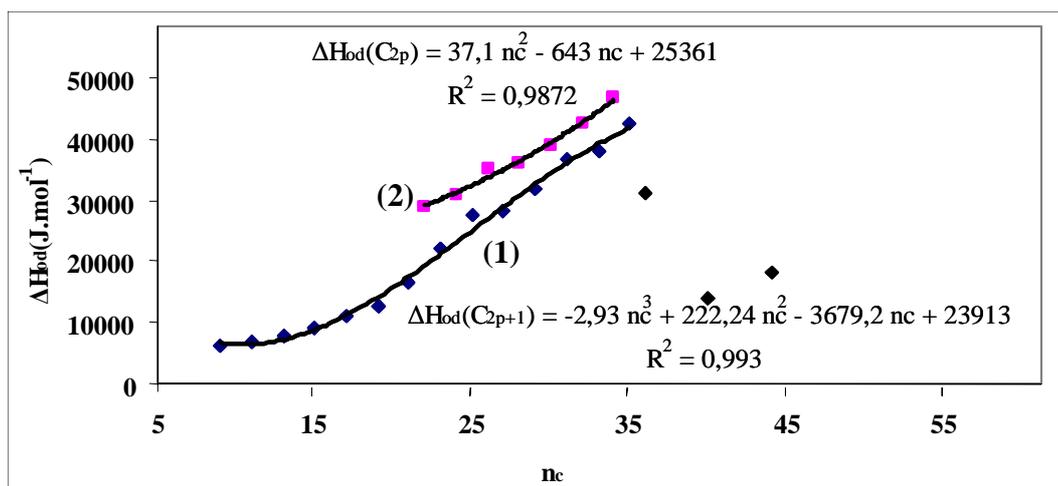


Figure 1. 13 : Enthalpie de transition ordre-désordre.

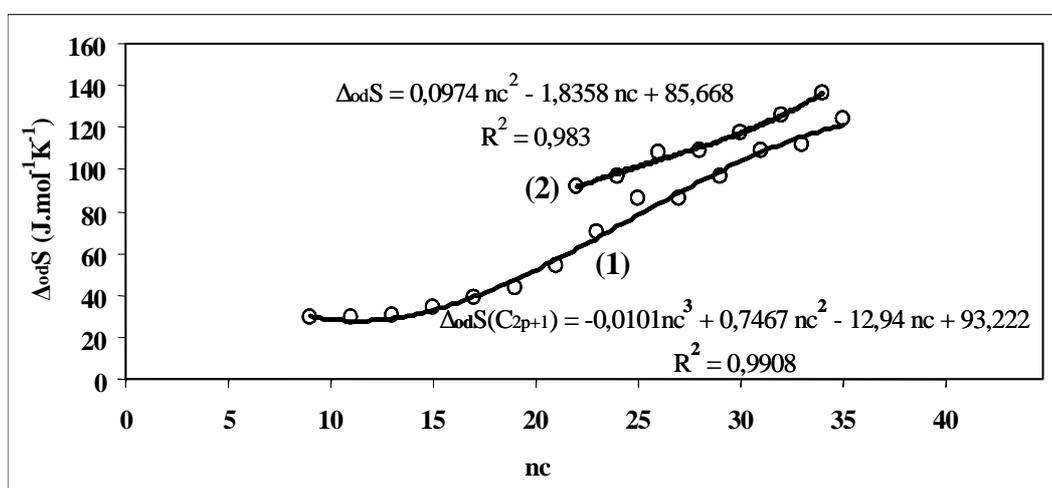


Figure 1. 14: Entropie de transition ordre-désordre.

La différence d'enthalpie entre ces deux branches correspond à l'enthalpie d'une transition hypothétique des n-alcanes à nombre d'atomes de carbone pair, de leur structure ordonnée triclinique ou monoclinique vers la structure orthorhombique hypothétique (qui n'existe pas réellement pour cette famille). Nous reviendrons sur cet aspect dans le chapitre 2.

Nous remarquons une forte dispersion des données pour les n-alcanes plus lourds que C₃₄. Cette dispersion est, probablement, due à une imprécision des résultats liée à la difficulté de définir le domaine de transition ordre-désordre. En effet, comme nous l'avons déjà signalé, le désordre conformationnel augmente aussi avec la taille des molécules. Il apparaît une consommation anormale de l'enthalpie (dérive importante de la capacité calorifique de la phase ordonnée). Ce phénomène modifie l'état initial et rend très difficile l'intégration du signal calorimétrique.

Remarquons également que l'allure de l'enthalpie n'est pas linéaire. Ce qui nous a amené à adopter des formes polynomiales de degrés deux et trois pour représenter les enthalpies et les entropies de transition. Les corrélations issues du traitement des données expérimentales figurent sur le tableau 1.10.

n_c	Corrélations : $\Delta H(\text{J.mol}^{-1})$ et $\Delta S(\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	Ecart relatif moyen
ENTHALPIE		
$22 \leq n_c$ (pair) ≤ 34	$\Delta_{od}H(C_{2p}) = 13,1 n_c^2 + 643 n_c + 25361$	1,5%
$9 \leq n_c$ (impair) ≤ 35	$\Delta_{od}H(C_{2p}) = -2,93 n_c^3 + 222,24 n_c^2 - 3679,2 n_c + 23913$	4,7%
ENTROPIE		
$22 \leq n_c$ (pair) ≤ 34	$\Delta_{od}S(C_{2p}) = 0,0974 n_c^2 - 1,836 n_c + 85,668$	1,3%
$9 \leq n_c$ (impair) ≤ 35	$\Delta_{od}S(C_{2p+1}) = -0,0101 n_c^3 + 0,747 n_c^2 - 12,94 n_c + 93,222$	2,5%

Tableau 1. 10 : enthalpie et entropie de transition ordre-désordre

I.4.3.3. Enthalpie de dissolution dans l'heptane à la température ambiante

Pour mener à bien les calculs des équilibres liquide-solide, nous avons besoin de connaître la variation de l'enthalpie au cours du passage des corps purs de l'état solide à l'état liquide surfondu. Une méthode d'estimation de cette grandeur consiste à extrapoler la capacité calorifique du liquide. Or une telle extrapolation et les résultats qui en découlent dépendent essentiellement de la forme de l'expression analytique optée pour représenter cette propriété.

L'intérêt de mesurer les enthalpies de dissolution est donc bien justifié puisqu'il permet d'accéder directement à l'enthalpie de fusion recherchée. Cependant, le choix du solvant est très important. Le solvant le mieux adapté est celui dont les molécules n'interagissent pas ou très peu avec celle du constituant étudié à l'état liquide. Les travaux de Provost (1998) ont montré que les enthalpies de mélange liquide-liquide des n-alcane lourds avec des n-alcane légers, tel que le n-heptane, sont négligeables ($\Delta H^E \sim 100 \text{ J/mol.}$) devant l'enthalpie de fusion ($\sim 10^5 \text{ J/mol.}$). Ainsi l'enthalpie de dissolution des n-alcane lourds dans le n-heptane permet d'accéder à l'enthalpie de fusion à une température inférieure à la température de fusion :

$$\Delta_{diss}H(T) = \Delta_{fus}H(T) + \Delta H^{ex}(T) \approx \Delta_{fus}H(T) \quad (1. 21)$$

Les mesures des enthalpies de dissolution issues du travail de Briard (2003) au laboratoire correspondent à la dissolution de n-alcane solides, dans leurs états ordonnés, à température ambiante. Elles ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre de mélange à flux différentiel sur une série de n-alcane consécutifs de C₂₀ à C₃₆. Les résultats de cette étude ainsi que la corrélation qui leur est associée sont donnés sur la figure 1.15.

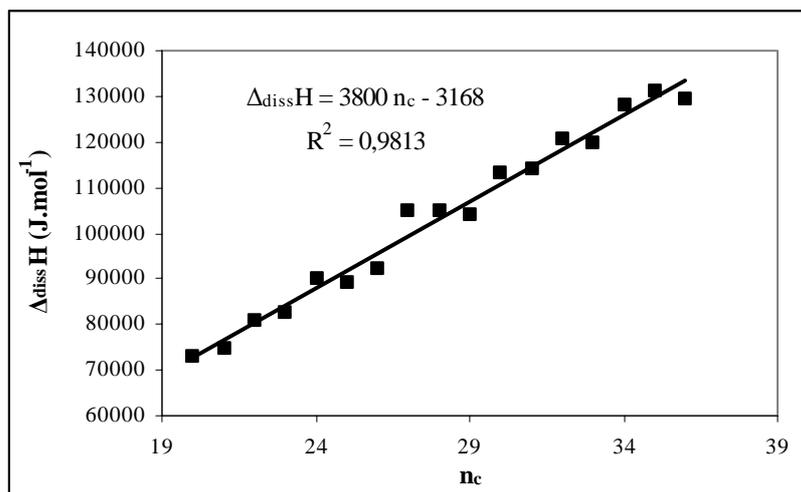


Figure 1. 15 : Enthalpie de dissolution des n-alcane.

Nous verrons au chapitre 2 que ce qui semble être, à priori, une dispersion des résultats est en fait une alternance de l'enthalpie de dissolution qui forme deux branches associées à deux structures de densités et de cohésions différentes :

- branche de dissolution des n-alcane pairs de structures ordonnées triclinique ou monoclinique.
- branche de dissolution des n-alcane impairs de structure ordonnée orthorhombique.

I.4.3.4. Enthalpie de vaporisation et de sublimation à 298,15 K

La représentation de l'énergie de Gibbs d'excès des phases solides à l'aide du modèle de Wilson développé au chapitre 2, fait appel à l'enthalpie de sublimation des corps purs. Nous avons donc besoin des enthalpies de dissolution et de vaporisation pour estimer cette grandeur qui en est la somme :

$$\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{vap}}H + \Delta_{\text{diss}}H \quad (1. 22)$$

L'enthalpie de dissolution a fait l'objet du paragraphe précédent. Pour l'enthalpie de vaporisation, à 298,15 K, nous avons utilisé les données issues des travaux de Ruzicka (1994) et ceux de Chickos (2004a, 2004b), qui portent sur une série de n-alcanes allant de C₅ à C₃₈. Comme le montre la figure 1.16, l'enthalpie de vaporisation varie linéairement avec la taille des molécules.

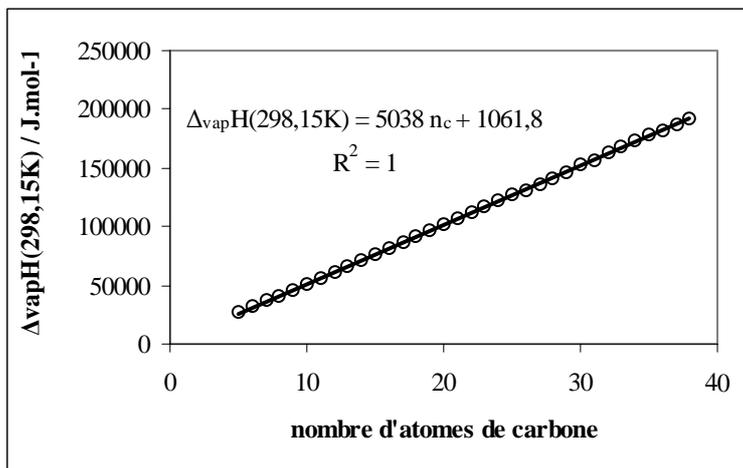


Figure 1. 16 : Enthalpie de vaporisation à 298,15 K

I.4.4. Capacité calorifique des phases solides de n-alcanes purs.

I.4.4.1. Capacité calorifique de la phase ordonnée

Un modèle dérivé du modèle de solide d'Einstein a été développé au laboratoire (Achour(1994, 1997), Jouti (1998), Briard (2003)) pour représenter la capacité calorifique de la phase ordonnée dans le domaine de très basse température ($T < 273$ K). Cependant, ce modèle n'est pas bien adapté à hautes températures à cause de l'augmentation anormale de la capacité calorifique des n-alcanes à l'approche de la transition ordre-désordre. Ce phénomène est dû à l'augmentation du désordre conformationnel dans les chaînes au cours du chauffage et s'amplifie avec la longueur de la chaîne carbonée. Pour cette raison, nous avons choisi de représenter la capacité calorifique dans le domaine de température qui nous intéresse ici ($300 \text{ K} < T < T_{o-d}$), par une forme polynomiale. Un polynôme de degré deux, en température, est celui qui conduit à la meilleure représentation pour l'ensemble des n-alcanes étudiés. Les coefficients obtenus par ajustement sur les capacités calorifiques mesurées par Briard (2003) au laboratoire sont donnés dans l'annexe 1.

I.4.4.2. Capacité calorifique de la phase désordonnée

Le domaine de température sur lequel la phase désordonnée existe est très étroit (succession de plusieurs phases rotator sur quelques degrés). A notre connaissance, il n'existe pas encore de modèle particulier pour représenter la capacité calorifique de ces phases. La difficulté de mettre au point un modèle unique pour toutes les phases solides désordonnées réside dans la dérive de la capacité calorifique sur tout le domaine de température. En effet, quand la température augmente, l'enthalpie d'échauffement du solide ($\int Cp dt$) s'accompagne d'une consommation d'enthalpie régulière due à un accroissement continu du désordre structural avec la température. Par conséquent la capacité calorifique mesurée, dans ces conditions, est une capacité calorifique apparente.

Compte tenu de cet aspect du problème, nous avons opté pour la solution la plus simple et nous avons supposé une capacité calorifique moyenne constante pour toutes les phases désordonnées rotators. L'annexe 2 regroupe les résultats obtenus, dans cette hypothèse, sur 15 n-alcanes de C_{19} à C_{35} .

I.4.4.3. Capacité calorifique de la phase liquide

La méthode de contribution de groupes donne des résultats satisfaisants pour estimer la capacité calorifique des n-alcanes en phase liquide. (Domalski (1988, 1990), Rihani (1965) et Briard (2003)). La capacité calorifique, en fonction de la température, s'exprime à l'aide des contributions des deux groupements fonctionnels CH_2 et CH_3 comme :

$$Cp_L(T) = 2Cp_L^{CH_3}(T) + (n_c - 2)Cp_L^{CH_2}(T) \quad (1.23)$$

La contribution de chaque groupement, supposée linéaire en température, est décrite à l'aide de deux paramètres, d'où :

$$Cp_L(T) = 2[A^{CH_3}T + B^{CH_2}] + (n_c - 2)[A^{CH_2}T + B^{CH_3}]$$

Soit :

$$Cp_L(T) = [2(A^{CH_3} - A^{CH_2}) + A^{CH_2} n_c]T + [2(B^{CH_3} - B^{CH_2}) + B^{CH_2} n_c] \quad (1.24)$$

Briard et al (2003) ont ajusté l'ensemble des paramètres sur les capacités calorifiques mesurées sur 27 n-alcane. La corrélation permettant de calculer la capacité calorifique en fonction de la température et du nombre d'atomes de carbone est la suivante:

$$C_{pL}(\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = (0,0346 n_c + 0,2855) T + 24,587 n_c - 203,370. \quad (1. 25)$$

I.5. CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, nous avons rassemblé les données thermodynamiques et structurales des corps purs, nécessaires pour modéliser les équilibres entre phases et prévoir les comportements des mélanges binaires et multicomposants de n-alcane.

Des corrélations entre les propriétés des corps purs et le nombre d'atomes de carbone sont établies à partir des données les plus récentes de la littérature. Il est à noter que ces corrélations sont très utiles dans le cadre d'une mise en place de logiciels informatiques de calcul des diagrammes de phases. Pour chaque propriété, nous avons associé les écarts moyens relatifs ou absolus à la corrélation correspondante afin d'estimer les erreurs commises lors de l'utilisation de ces relations.

Pour une meilleure lisibilité de la suite de ce travail, une identification des phases, de leurs structures et leurs propriétés thermodynamiques associées à ces phases est effectuée.

L'absence d'un modèle pertinent, capable de prendre en compte les désordres de conformation et de structure, nous a amené à proposer des formes polynomiales empiriques pour représenter les capacités calorifiques des phases ordonnées et désordonnées des corps purs.

A l'aide des corrélations établies pour les paramètres cristallographiques, nous avons estimé la masse volumique des n-alcane purs solides en bon accord avec les mesures expérimentales. A la lumière de ces estimations, apparaît une différence de densité entre les deux familles de n-alcane. Cette différence de densité traduit des cohésions différentes, à l'origine de l'alternance, liées à la parité des n-alcane, observée sur les propriétés thermodynamiques.

Pour les n-alcane purs liquides, une méthode de contribution de groupes, pour estimer avec une très bonne précision les masses volumiques en fonction de la température et du nombre d'atomes de carbone, est proposée.

CHAPITRE II

**INTRODUCTION AUX DIAGRAMMES
BINAIRES DE n-ALCANES**

II.1. DIAGRAMMES BINAIRES DE N-ALCANES

II.1.1. Introduction

De nombreuses études ont été menées sur le comportement des mélanges de n-alcane. L'étude des diagrammes de phases a commencé dans les années 80 au laboratoire et plusieurs articles ont été publiés à l'issue de ces études. Cependant, un travail de modélisation complète de ces diagrammes reste à faire. Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus sur les mélanges binaires de n-alcane et nous développons quelques aspects de la modélisation de leurs diagrammes en mettant l'accent sur la modélisation des grandeurs d'excès des phases solides et sur la mise en œuvre d'une méthode de calcul des grandeurs thermodynamiques des mélanges qui s'appuie sur un changement, judicieux, de l'origine des températures pour les grandeurs thermodynamiques des corps purs.

II.1.2. Système binaire de n-alcane avec $\Delta n_c = 1$ ou 2

II.1.2.1. Comportement des mélanges à l'état liquide.

A l'état liquide, les n-alcane sont miscibles en toutes proportions et leurs mélanges sont athermiques. En effet, des mesures effectués au laboratoire ainsi que les résultats de la littérature (Ghohomu 1997 Briard 2003) montrent que l'enthalpie de mélange de plusieurs n-alcane liquides peut être considérée comme nulle ($< 1\text{J/g}$).

II.1.2.2. Comportement des mélanges à l'état solide.

Les n-alcane ne sont pas miscibles en toutes proportions, en phases solides, aux *basses températures*. Le terme « basses températures » désigne le domaine de température aux alentours de la température ambiante. Ils forment plusieurs phases solides en fonction de la composition et en fonction de la parité des corps purs.

La possibilité de formation ou non, d'une solution solide dans les systèmes binaires de n-alcane est dictée par un certain nombre de règles :

Règle de Gibbs

Elle stipule que la formation d'une solution solide de deux n-alcane n'est favorisée que si l'énergie de Gibbs du cristal mixte est plus faible que la somme pondérée des énergies de Gibbs des constituants purs. Dans le cas contraire, il n'y a plus de miscibilité à l'état

solide. Cette règle a permis à Asbach et à Killian (1982) de prédire les limites de solubilité dans un système binaire de n-alcanes.

Règle de symétrie

D'après Kitaigorodskij (1957, 1958, 1960), la formation d'une solution solide binaire continue et stable, dépend de l'isomorphisme des structures cristallographiques et des dimensions des deux constituants purs.

Deux molécules de n-alcanes ne sont miscibles en toutes proportions que si elles ont la même structure cristalline. Cette condition est nécessaire mais pas suffisante car le critère de taille doit être, aussi, pris en compte.

Règle de Kravchenko.

C'est un critère basé sur la différence de tailles des molécules, il permet de prévoir la solubilité mutuelle de deux n-alcanes à l'état solide. Kravchenko (1946) a défini un paramètre de taille noté τ en fonction des longueurs respectives n et n' ($n > n'$) des deux n-alcanes C_n et $C_{n'}$. La miscibilité dépend alors des valeurs de ce paramètre.

$$\tau = \frac{n - n'}{n} \quad (2.1)$$

Pour les phases ordonnées de *basse température*:

$\tau < 0.06$: la miscibilité est totale (solution isomorphe)

$0.06 < \tau < 0.15$: la miscibilité est partielle

$\tau > 0.15$: la miscibilité est quasiment nulle (eutectique ou peritectique)

Cette règle est représentée d'une autre façon dans le tableau 2.1, où Δn désigne l'écart entre les nombres d'atomes de carbone des deux constituants :

$\Delta n = n - n'$	Miscibilité totale	Miscibilité partielle	Miscibilité nulle
1	$n > 16^b$	$7 < n < 17$	$n < 8$
2	$n > 33$	$13 < n < 34$	$n < 14$
4	$n > 67$	$37 < n < 68$	$n < 28$

Tableau 2. 1: Miscibilité mutuelle des n-alcanes

^b Deux alcanes consécutifs impair/pair ($\Delta n = 1$) ne peuvent former une solution solide homogène car ils ont des structures cristallines différentes.

Règle de Palatnik et Landau

Selon les règles de succession des phases (domaines adjacents) de Palatnik et Landau (1964), à température constante, un domaine à φ phases est encadré par deux domaines à $(\varphi-1)$ ou à $(\varphi + 1)$ phases, ($\varphi \leq$ nombre de constituants du système)

II.1.2.2.1. Comportement aux basses températures

Le comportement d'un mélange binaire dépend de la parité des n-alcane qui le constituent. Un mélange de deux alcane consécutifs, tous deux pairs, tous deux impairs ou l'un pair et l'autre impair forment plusieurs solutions solides en fonction de sa composition:

- quand la température varie, deux à quatre solutions solides primaires peuvent se succéder pour une composition donnée au voisinage des corps purs.
- deux ou trois phases intermédiaires orthorhombiques sont situées au centre du diagramme en fonction de la composition.

Les notations utilisées pour les différentes phases sont :

γ : structure triclinique

β : structure orthorhombique

δ : structure monoclinique

0 : indice réservé aux corps purs et aux solutions solides primaires

' et '' : exposants pour les solutions solides intermédiaires.

A partir des diagrammes binaires établis au laboratoire pour des n-alcane ayant une différence de un ou deux atomes de carbone et à partir des diagrammes de phases publiés dans la littérature, Dirand et col. (1996, 1997) établissent une généralisation du comportement thermodynamique et structurale des mélanges binaires de n-alcane consécutifs compris entre le C_{20} et le C_{28} .

Lorsque la composition du mélange varie d'un corps pur à un autre, deux successions de phases sont possibles en fonction de la parité du n-alcane de départ.

C_{2p} **pair** : $\gamma_0(C_{2p}) / \dots / \beta'_1 / \dots / \beta''_1$

C_{2p+1} **impair** : $\beta_0(C_{2p+1}) / \dots / \beta'_0(C_{2p+1}) / \dots / \beta''_1 / \dots / \beta'_1$

β'_1 et β''_1 sont des solutions solides intermédiaires orthorhombiques. β'_0 est une solution solide primaire orthorhombique de même structure que la phase β (Pbnm), rencontrée dans les n-alcanes impairs après la transition δ .

Selon la parité des n-alcanes constituants du système binaire considéré, deux types de diagrammes de phases peuvent se présenter.

- Si les deux n-alcanes ont la même parité (pair-pair ou impair-impair) le diagramme de phases est symétrique par rapport à la dernière phase intermédiaire de la séquence correspondante.
- Si les deux n-alcanes ont des parités différentes, les solutions solides primaires de chaque constituant apparaissent de part et d'autre des phases intermédiaires β'_n et β''_n .

Les différentes successions de phases en fonction de la parité des constituants sont représentées dans le tableau 2.2 :

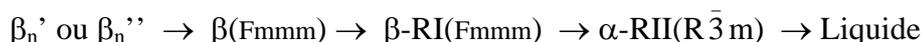
Solutions solides primaires	Solutions solides intermédiaires	Solutions solides primaires
Système pair-pair		
$\gamma_0(\overline{P1})$ $C_{2p}H_{4p+2}$	$\beta'_1 / \dots / \beta''_1 / \dots / \beta'_2 / \dots$ $\xrightarrow{x(C_{2p+2})}$	$\gamma_0(\overline{P1})$ $C_{2p+2}H_{4p+6}$
Système impair-impair		
$\beta_0(\text{Pbcm}) / \dots / \beta'_0(\text{Pbnm})$ $C_{2p-1}H_{4p}$	$\beta''_1 / \dots / \beta'_1 / \dots / \beta''_2 / \dots$ $\xrightarrow{x(C_{2p+1})}$	$\beta'_0(\text{Pbnm}) / \dots / \beta_0(\text{Pbcm})$ $C_{2p+1}H_{4p+4}$
Système mixte		
$\gamma_0(\overline{P1})$ $C_{2p}H_{4p+2}$	$\beta'_1 / \dots / \beta''_1 / \dots$ $\xrightarrow{x(C_{2p+1})}$	$\beta'_0(\text{Pbnm}) / \dots / \beta_0(\text{Pbcm})$ $C_{2p+1}H_{4p+4}$
$\beta_0(\text{Pbcm}) / \dots / \beta'_0(\text{Pbnm}) / \dots$ $C_{2p-1}H_{4p}$	$\beta''_1 / \dots / \beta'_1 / \dots$ $\xrightarrow{x(C_{2p})}$	$\gamma_0(\overline{P1})$ $C_{2p}H_{4p+2}$

Tableau 2. 2 : Succession des solutions solides à l'état ordonné rencontrées dans les trois types de diagrammes de phases binaires de n-alcanes consécutifs ($\Delta n_c = 1$ ou 2)

Toutes les phases intermédiaires β'_n et β''_n ont la même structure orthorhombique. L'indice n permet de différencier les deux phases isostructurales de stœchiométries différentes.

II.1.2.2.2. Comportement des phases aux hautes températures.

Lorsque la température augmente, toutes les phases intermédiaires β'_n et β''_n subissent les mêmes transformations structurales observées dans les n-alcane purs impairs selon la succession de phases suivante :



Les premières phases intermédiaires localisées près des corps purs subissent les transformations suivantes :

- système pair-pair ou pair-impair : $\beta'_n \rightarrow \gamma_o + \beta(\text{Fmmm})$
- système impair-impair ou impair-pair : $\beta'_n \rightarrow \beta_o' \text{ ou } \beta_o + \beta(\text{Fmmm})$

Les secondes phases intermédiaires situées au milieu du diagramme présentent les transformations suivantes :

- système pair-pair : $\beta_1'' \rightarrow \beta_2' + \beta(\text{Fmmm})$
- système impair-impair : $\beta_1' \rightarrow \beta_2'' + \beta(\text{Fmmm})$

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

- peritectoïde : $\beta(\text{Fmmm}) \rightarrow \alpha\text{-RII}(\text{R}\bar{3}\text{m}) + \text{solution solide primaire}$
- peritectique : $\beta(\text{Fmmm}) \rightarrow \alpha\text{-RII}(\text{R}\bar{3}\text{m}) + \text{liquide}$

Les phases $\beta(\text{Fmmm})$ et $\beta\text{-RI}$ ont une structure orthorhombique désordonnée de groupe d'espace Fmmm. L'état rotator RI correspond à l'évolution structurale progressive qui se traduit par une variation des paramètres cristallins \mathbf{a} et \mathbf{b} de la phase $\beta(\text{Fmmm})$. Le rapport $\mathbf{b/a}$ augmente avec la température et tend vers $\sqrt{3}$, valeur caractéristique d'une symétrie hexagonale. Cette transformation réversible, s'effectue d'une façon continue et s'accompagne d'une forte augmentation de la capacité calorifique de la phase $\beta(\text{Fmmm})$. Cette transition est considérée comme une transition d'ordre supérieur à 1.

La phase α -RII est rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}m$. Elle apparaît quand le rapport b/a atteint la valeur de $\sqrt{3}$. La transformation est de premier ordre et s'accompagne d'une enthalpie très faible (~ 1 J/g).

A partir de ces différents résultats et observations, la forme générale des diagrammes de phases de n-alcane voisins peut être schématisée comme le montre la figure 2.1 :

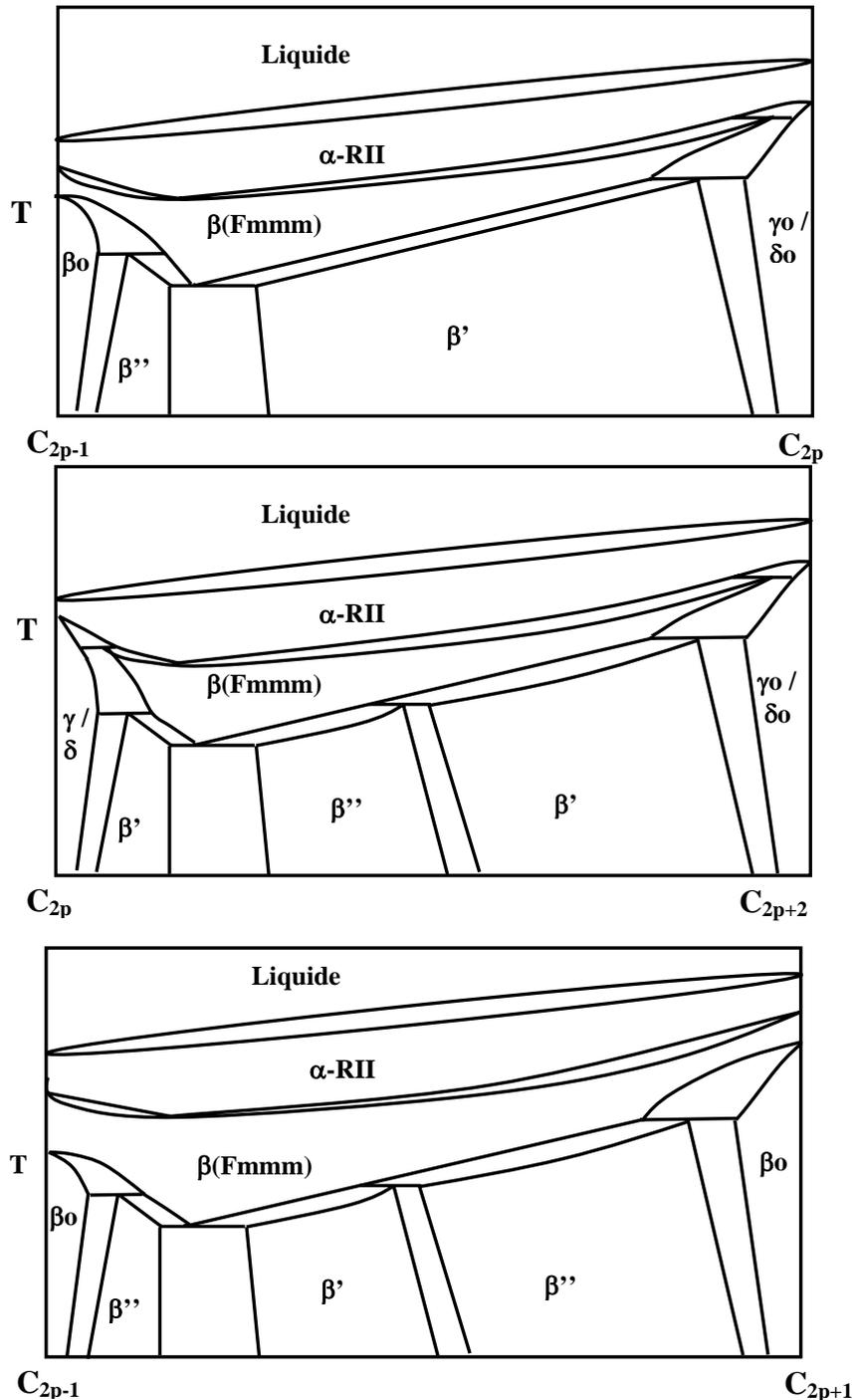


Figure 2. 1 : Diagrammes binaires de n-alcane consécutifs

Remarque : Ces diagrammes présentent une solidification avec un fuseau et une miscibilité totale en phase α -RII. La règle de Kravchenko ne semble pas s'appliquer aux phases rotator α -RII et β (Fmmm) pour lesquelles des miscibilités totales sont observées, en phase α -RII pour C_{22} - C_{24} ($\tau = 0.09 > 0.06$) par Hasnaoui (1988a) et Achour (1992b) et en phase β (Fmmm) pour C_{19} - C_{21} ($\tau = 0.105 > 0.06$) par Metivaud (1999).

II.1.3. Système binaire de n-alcane avec $\Delta n_c > 3$

Des études sur les mélanges binaires de n-alcane avec $\Delta n \leq 4$, réalisées par Barbezat-Debreuil (1985), Asbach (1979), Dorset (1985, 1990) et Hammami (1995, 1996), révèlent la présence de solutions solides primaires, isomorphes aux corps purs, et de solutions solides intermédiaires orthorhombiques, homogènes, aux *basses températures*.

A partir de cinq ou six atomes de carbone d'écart et pour des n-alcane de longueur de chaîne modérée, il y a une apparition de miscibilité partielle avec solidification eutectique ou peritectique. Un peritectique a été ainsi décelé par Garkushin (1995) dans le diagramme de phases du mélange binaire C_{19} - C_{24} .

Le comportement eutectique avec miscibilité partielle a été mis en évidence, entre autres, dans 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 enfin C_{23} - C_{50} et C_{25} - C_{50} par Petitjean (2002). Ils présentent encore une miscibilité en phase rotator à cause de leurs structures semblables, aux *hautes températures*, et d'une diffusion accrue du fait du désordre structural.

Dans le cadre de cette étude nous nous intéressons à la modélisation des diagrammes de phases binaires de n-alcane voisins ($\Delta n = 1$ ou 2), en partant des données thermodynamiques et structurales des corps purs collectées dans la littérature, présentées au chapitre 1.

II.2. GENERALITES SUR LES DIAGRAMMES DE PHASES

Considérons un mélange de n-alcane, de compositions x_i , au sein duquel coexistent deux phases φ et φ' , de composition x_i^φ et $x_i^{\varphi'}$. A température et pression constante, le système est à l'équilibre thermodynamique si le potentiel chimique de chaque constituant i est

uniforme dans tout le système. Ce qui se traduit par l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases.

$$\mu_i^\varphi = \mu_i^{\varphi'} \quad (2.2)$$

II.2.1. Expression du potentiel chimique d'une phase

Le potentiel chimique d'une phase φ s'exprime en deux manières distinctes : en fonction de l'énergie de Gibbs de la phase ou en fonction du coefficient d'activité de chaque constituant de la phase.

II.2.1.1. Potentiel chimique en fonction du coefficient d'activité

Par définition, le potentiel chimique d'un constituant i , dans une phase φ , rapporté au constituant pur i à la température T et sous une pression P est donné par la relation 2.1 :

$$\begin{aligned} \mu_i^\varphi - \mu_i^* &= RT \ln a_i^\varphi \\ &= RT \ln x_i^\varphi + RT \ln \gamma_i^\varphi \end{aligned} \quad (2.1)$$

Avec μ_i^* et μ_i^φ : potentiels chimiques du constituant i pur et dans la phase φ

a_i^φ et γ_i^φ : activité et coefficient d'activité du constituant i dans la phase φ

R : la constante des gaz parfaits

Le potentiel chimique n'est autre que l'énergie de Gibbs partielle molaire (relation 2.3), d'où finalement

$$\mu_i = g_i^* + RT \ln x + RT \ln \gamma \quad (2.2)$$

avec g_i l'énergie de Gibbs du corps pur i dans le même état que la solution.

II.2.1.2. Potentiel chimique en fonction de l'énergie de Gibbs de la phase

Par définition, le potentiel chimique μ_i représente la variation de l'énergie de Gibbs de la phase en ajoutant dn_i moles du constituant i (le nombre de moles des autres constituants étant fixe) à une température et sous une pression constante, soit :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial n_T g}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.3)$$

avec G et g : énergie de Gibbs totale et molaire de la phase.

n_i et n_T : nombre de moles du constituant i et nombre de moles total.

En pratique, cette relation 2.3 est difficilement applicable car, le nombre de moles de chaque constituant dans le mélange et le nombre de moles total ne sont pas toujours accessibles. Par conséquent, c'est la fraction molaire de chaque constituant qui est généralement utilisée.

Un changement de variable, avec l'introduction des variables de composition (fractions molaires), permet de calculer le potentiel chimique du constituant i à l'aide de la relation 2.6 et développé en annexe 3.

$$\mu_i^\varphi = g^\varphi + \left(\frac{\partial g^\varphi}{\partial x_i^\varphi} \right)_{x_{j \neq i}^\varphi, T, P} - \sum_{j=1}^N x_j^\varphi \cdot \left(\frac{\partial g^\varphi}{\partial x_j^\varphi} \right)_{x_{k \neq j}^\varphi, T, P} \quad (2.4)$$

avec :

$$\sum_i x_i^\varphi = 1$$

Le potentiel chimique d'un constituant i dans une phase φ binaire, à T et P constantes, se déduit de cette relation (2.4) générale, soit:

$$\begin{aligned} \mu_1^\varphi &= g^\varphi - x_2^\varphi \frac{\partial g^\varphi}{\partial x_2^\varphi} \\ \mu_2^\varphi &= g^\varphi - (1 - x_2^\varphi) \frac{\partial g^\varphi}{\partial x_2^\varphi} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Et l'expression de l'énergie de Gibbs molaire de la phase binaire φ s'écrit:

$$g^\varphi = \mu_1^\varphi + x \frac{\partial g^\varphi}{\partial x} = \mu_2^\varphi + (1 - x) \frac{\partial g^\varphi}{\partial x}$$

- le terme $\frac{\partial g}{\partial x}$ désigne la pente de la tangente à la courbe g^φ en fonction de x .
- les potentiels chimiques μ_i^φ correspondent aux valeurs de la tangente aux points extrêmes $x = 0$ pour μ_1^φ et $x = 1$ pour μ_2^φ .

Ainsi, deux phases φ et φ' , de compositions x^φ respectivement $x^{\varphi'}$, sont en équilibre thermodynamique si les potentiels chimiques μ_1 et μ_2 sont uniformes à travers les deux phases. Cette condition se traduit par une tangente commune aux deux courbes de g^φ et $g^{\varphi'}$ aux points x^φ et $x^{\varphi'}$. La figure 2.2, présente une illustration de quelques situations, à différentes températures, dans un diagramme de phases binaire simple.

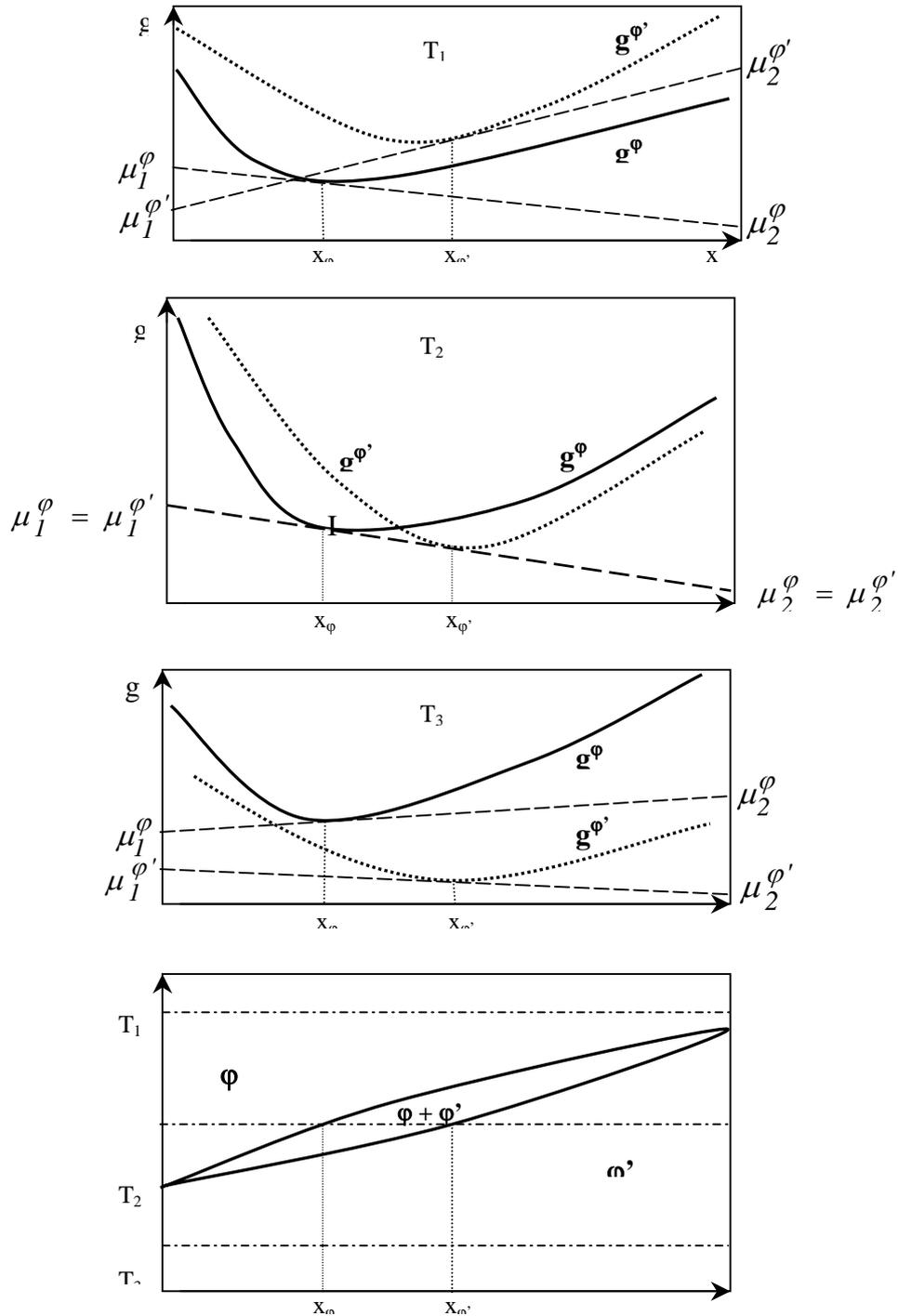


Figure 2. 2: Corrélation entre diagramme de phases binaire et énergies de Gibbs molaires intégrales des phases en équilibre.

Pour $T=T_1$, quelle que soit sa composition x , ce système est constitué d'une seule phase, soit la phase φ qui est thermodynamiquement la plus stable.

Pour $T=T_2$, on distingue trois intervalles de composition :

- $x < x^{\varphi}$: le système est monophasique, la phase la plus stable étant la phase φ .
- $x^{\varphi} < x < x^{\varphi'}$: les deux phases φ et φ' coexistent au sein du système.
- $x > x^{\varphi'}$: le système retrouve un état monophasique constitué de la phase la plus stable à savoir φ' .

Pour $T = T_3$, l'énergie de Gibbs de la phase φ' est plus basse, c'est elle qui constitue le système.

En s'appuyant sur les expressions analytiques des énergies de Gibbs des différentes phases, et à partir des données expérimentales des capacités calorifiques et des enthalpies de changement de phase des n-alcanes purs, la méthode de la tangente commune a, tout d'abord l'avantage de permettre d'obtenir graphiquement une solution approximative du problème d'équilibre. Nous pouvons, ainsi, déterminer rapidement les phases stables à une température donnée. Nous pouvons ensuite délimiter l'intervalle de températures à explorer et faire un choix judicieux des variables d'initialisation de l'algorithme de calcul.

Notre choix se porte donc sur cette méthode d'équilibre entre la phase ordonnée et la phase désordonnée, dans le cas un peu plus complexe. L'équilibre entre le liquide et la phase rotator αRII étant de nature plus simple, l'égalité des potentiels chimiques est utilisée.

Dans tous les cas, le calcul du potentiel chimique d'un constituant dans une phase nécessite un modèle qui traduit l'écart à l'idéalité de cette phase.

II.2.2. Expression de l'énergie de Gibbs d'une phase

D'une manière générale, l'énergie de Gibbs d'une phase φ , à une température T et à une pression P , peut être décomposée en plusieurs contributions : celles des corps purs et celles du mélange qui est égal à la somme des énergies de Gibbs de mélange idéal et d'excès.

$$\begin{aligned}
 g^\varphi(T, x) &= \sum_i^N x_i^\varphi g_i^{*\varphi}(T) + g^{M, \varphi}(T, x) \\
 &= \sum_i^N x_i^\varphi g_i^{*\varphi}(T) + \sum_i^N R T x_i \ln x_i + g^E(T, x)
 \end{aligned}
 \tag{2.6}$$

avec $g^\varphi(T, x)$: énergie de Gibbs molaire intégrale de la phase φ

$g_i^{*\varphi}$: énergie de Gibbs molaire du corps pur i dans le même état que la phase φ .

$g^{id}(T, x)$ et $g^E(T, x)$: énergies de Gibbs de mélange idéal et d'excès de la phase φ .

Dans la relation 2.6, l'énergie de Gibbs de la phase φ est référée aux constituants purs, à la même température et à la même pression. Les constituants purs devront être dans le même état structural que la solution et l'origine des températures pour les grandeurs thermodynamiques des corps purs est le zéro absolu.

Dans le cas de l'équilibre solide-solide dans les mélanges de n-alcanes, l'énergie de Gibbs standard de formation des corps purs et les propriétés thermodynamiques aux très basses températures ne sont pas disponibles dans la littérature. Nous sommes donc amenés à choisir une température de référence T_{ref} à partir de laquelle toutes les propriétés thermodynamiques des n-alcanes sont disponibles dans la littérature ou mesurables par les moyens dont nous disposons au laboratoire. On peut montrer qu'un changement de l'origine des températures pour les grandeurs thermodynamiques des corps purs ne modifie pas le principe de calcul des équilibres entre phases. En effet, considérons deux phases φ et φ' qui sont en équilibre dans un système binaire.

Soit Δg_i^* l'énergie de Gibbs du corps pur i référencée à la température de T_{ref} (grandeur accessible à partir des mesures calorimétriques).

$$\Delta g_i^*(T) = g_i^*(T) - g_i^*(T_{ref}) \tag{2.7}$$

$$\text{soit } g_i^*(T) = \Delta g_i^*(T) + g_i^*(T_{ref}) \tag{2.8}$$

où $g_i^*(T)$ est l'énergie de Gibbs du corps pur i , à la température T , référencée au zéro absolu.

L'énergie de Gibbs des phases φ et φ' (relation 2.7) devient :

$$g^\varphi(T, x) = \sum_{i=1}^2 x_i \Delta g_i^{*, \varphi}(T) + g^{M, \varphi} + \sum_{i=1}^2 x_i g_i^{*, \varphi}(T_{ref}) \tag{2.9}$$

$$g^{\varphi'}(T, x) = \sum_{i=1}^2 x_i \Delta g_i^{*,\varphi'}(T) + g^{M,\varphi'} + \sum_{i=1}^2 x_i g_i^{*,\varphi'}(T_{\text{ref}}) \quad (2.10)$$

Posons :

$$g^{\varphi,T_{\text{ref}}} = \sum_{i=1}^2 x_i \Delta g_i^{*,\varphi}(T) + g^{M,\varphi}$$

Ce terme exprime l'énergie de Gibbs de la phase référencée à T_{ref} . Les expressions 2.11 et 2.12 deviennent :

$$g^{\varphi}(T, x) = g^{\varphi,T_{\text{ref}}}(T, x) + \sum_{i=1}^2 x_i g_i^{*}(T_{\text{ref}}) \quad (2.11)$$

et

$$g^{\varphi'}(T, x) = g^{\varphi',T_{\text{ref}}}(T, x) + \sum_{i=1}^2 x_i g_i^{*}(T_{\text{ref}}) \quad (2.12)$$

Dans le cas d'un binaire, le potentiel chimique du constituant 1 dans la phase φ est donné par :

$$\mu_1^{\varphi} = g^{\varphi} - x_2^{\varphi} \frac{\partial g^{\varphi}}{\partial x_2^{\varphi}} \quad (2.13)$$

Soit :

$$\mu_1^{\varphi} = \left[g^{\varphi,T_{\text{ref}}}(T, x) - x_2^{\varphi} \frac{\partial g^{\varphi,T_{\text{ref}}}}{\partial x_2^{\varphi}} \right] + \left[\sum_{i=1}^2 x_i^{\varphi} g_i^{*}(T_{\text{ref}}) - x_2^{\varphi} \frac{\partial (\sum_{i=1}^2 x_i^{\varphi} g_i^{*,\varphi})}{\partial x_2^{\varphi}} \right] \quad (2.14)$$

Après simplification et en tenant compte du bilan de matière ($x_1 = 1 - x_2$), on obtient :

$$\mu_1^{\varphi} = \left[g^{\varphi,T_{\text{ref}}}(T, x) - x_2^{\varphi} \frac{\partial g^{\varphi,T_{\text{ref}}}}{\partial x} \right] + g_1^{*}(T_{\text{ref}}) \quad (2.15)$$

$$\mu_1^{\varphi'} = \left[g^{\varphi',T_{\text{ref}}}(T, x) - x_2^{\varphi'} \frac{\partial g^{\varphi',T_{\text{ref}}}}{\partial x} \right] + g_1^{*}(T_{\text{ref}}) \quad (2.16)$$

Si les deux phases sont en équilibre, les deux potentiels chimiques sont égaux et les termes $g_i^{*}(T_{\text{ref}})$ se simplifient. Le calcul d'équilibre s'effectue comme s'il n'y avait pas de changement de la température de référence des corps purs. Ainsi, le changement de l'origine

des grandeurs thermodynamiques des corps purs n'influe pas sur le calcul des équilibres entre phases. Le même raisonnement peut être appliqué aux systèmes multiconstituants.

Dans la suite du mémoire, la notation $g_i^*(T)$ est adoptée pour désigner l'énergie de Gibbs du corps pur avec une origine prise à la température de référence T_{ref} .

Dans le cas où les corps purs ne seraient pas dans le même état que le mélange, le terme de changement d'état de référence Δg^{ch} doit être ajouté dans la relation 2.6 qui devient :

$$\begin{aligned}
 g^\varphi(T, x) &= \sum_i^N x_i^\varphi g_i^{*\varphi}(T) + g^{id}(T, x) + g^E(T, x) + \Delta g^{ch}(T, x) \\
 &= \sum_i^N x_i^\varphi g_i^{*\varphi}(T) + \sum_i^N R T x_i \ln x_i + g^E(T, x) + \sum_i^n x_i \Delta g_i^{*ch}(T)
 \end{aligned}
 \tag{2.17}$$

II.2.3. Détermination de l'énergie de Gibbs du corps pur

Avant d'aborder le calcul de l'énergie de Gibbs du corps pur, nous allons faire un rappel des transitions de phase rencontrées dans les n-alcane purs afin de faciliter la compréhension du calcul de l'énergie de Gibbs des n-alcane purs.

La succession des phases avec la température résumée dans les tableaux 2.3 et 2.4 montre la richesse du polymorphisme des n-alcane :

n-alcane pairs $C_{2p}H_{4p+2}$					
Phases ordonnées			Phases désordonnées		liquide
6-20	$\gamma_0 (P \bar{1})$	(triclinique)			→ liquide
22-26	$\gamma_0 (P \bar{1})$		→	$\alpha - RII (R \bar{3} m)$	→ liquide
28-30	$\delta_0 (P2_1/a)$	(monoclinique)	→	$\gamma - RIII \rightarrow \delta - RIV$	→ liquide
32-36	$\delta_0 (P2_1/a)$		→	$\gamma - RIII$	→ liquide
38-44	$\beta_0 (Pbca)$	(orthorhombique)	→	$\gamma - RIII$	→ liquide
			T_{od}	T_{dd}	T_{fus}

Tableau 2. 3 : Polymorphisme des n-alcane pairs avec la température

n-alcane impairs $C_{2p+1}H_{4p+4}$			
	Phases ordonnées	Phases désordonnées	L
13-21	$\beta_o(\text{Pbcm})$ (orthorhombique)	$\rightarrow^c \beta(\text{Fmmm}) \Rightarrow \beta\text{-RI}(\text{Fmmm})$	$\rightarrow \text{L}$
23	$\beta_o(\text{Pbcm}) \rightarrow \beta'_o(\text{Pbcm})$	$\rightarrow \beta(\text{Fmmm}) \Rightarrow \beta\text{-RI}(\text{Fmmm}) \rightarrow \alpha\text{-RII}(\text{R}\bar{3}\text{m})$	$\rightarrow \text{L}$
25	$\beta_o(\text{Pbcm}) \rightarrow \beta'_o(\text{Pbcm}) \rightarrow \text{B}(\text{Aa})$	$\rightarrow \beta(\text{Fmmm}) \Rightarrow \beta\text{-RI}(\text{Fmmm})$	$\rightarrow \text{L}$
27-29	$\beta_o(\text{Pbcm}) \rightarrow \beta'_o(\text{Pbcm}) \rightarrow \text{B}(\text{Aa})$	$\rightarrow \gamma\text{-RIII}$	$\rightarrow \text{L}$
31-43	$\beta_o(\text{Pbcm}) \rightarrow \text{B}(\text{Aa}) \rightarrow \text{C}(\text{A2})$	$\rightarrow \gamma\text{-RIII}$	$\rightarrow \text{L}$
	T_{oo}	T_{od}	$T_{dd} \quad T_{fus}$

Tableau 2. 4: Polymorphisme des n-alcane impairs avec la température

L'énergie de Gibbs du constituant pur i peut être calculée à partir de l'enthalpie et de l'entropie à l'aide de la relation 2.15 :

$$g_i^*(T) = \Delta h_i(T) - T\Delta s_i(T) \quad (2.15)$$

Ces grandeurs d'état dont la variation ne dépendent que de l'état initial et de l'état final et non de la transformation considérée, sont estimées à partir des mesures calorimétriques des capacités calorifiques des différentes phases et des enthalpies de transition entre ces phases.

Désignons par φ_r les différentes phases du corps pur i , et par p le nombre de transitions entre ces phases. Chaque transition est caractérisée par sa température T_r et son enthalpie ΔH_r . La phase φ_r peut être stable, métastable ou hypothétique. Une phase métastable, n'existe pas réellement à la température de travail, c'est le cas du liquide surfondu en dessous de la température de fusion. Une phase hypothétique n'apparaît pas, quelle que soit la température, pour le corps pur mais on l'observe pour les mélanges binaires. C'est le cas de la phase ordonnée β_o pour les n-alcane pairs.

^c \rightarrow : transition de premier ordre ; \Rightarrow : transition de second ordre

^d T_{oo} : température de transition ordre – ordre ; T_{od} : température de transition ordre – désordre et T_{dd} : température de transition désordre – désordre

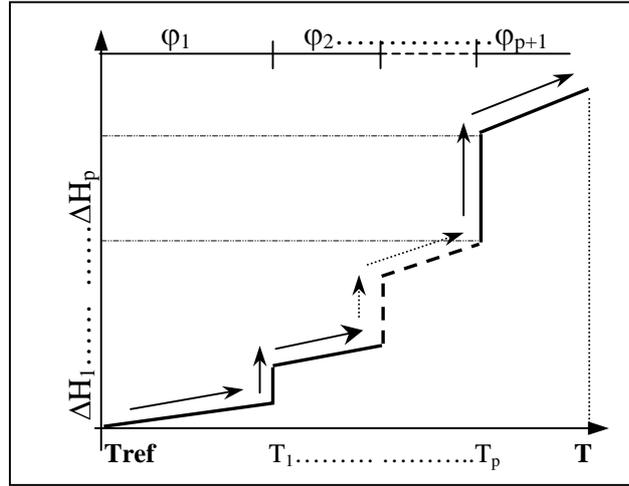


Figure 2. 3 : Chemins suivis pour calculer l'énergie de Gibbs du n-alcane pur

La variation de l'enthalpie $\Delta h(T)$ et de l'entropie $\Delta s(T)$ en fonction de la température peuvent être calculées à l'aide du schéma présenté sur la figure 2.2 et des intégrales suivantes:

$$\Delta h(T) = \int_{T_{\text{ref}}}^{T_1} C_{p_1} dT + \sum_{i=2}^p \int_{T_{i-1}}^{T_i} C_{p_i} dT + \int_{T_p}^T C_{p_p} dT + \sum_{i=1}^p \Delta H_i \quad (2.18)$$

$$\Delta s(T) = \int_{T_{\text{ref}}}^{T_1} \frac{C_{p_1}}{T} dT + \sum_{i=2}^p \int_{T_{i-1}}^{T_i} \frac{C_{p_i}}{T} dt + \int_{T_p}^T \frac{C_{p_p}}{T} dt + \sum_{i=1}^p \frac{\Delta H_i}{T_i} \quad (2.19)$$

Plusieurs hypothèses simplificatrices peuvent être faites dans le cas des équilibres solide-solide et solide-liquide dans les mélanges de n-alcane.

- Parmi les différentes transitions observées dans les n-alcane, les plus énergétiques sont la transition ordre-désordre (~ 100 J/g) et la fusion (~ 269 J/g). L'enthalpie des autres transitions (transition désordre-désordre et transition ordre-ordre) peut être négligée (~ 1 J/g).
- Le domaine de température sur lequel se succèdent certaines phases ($\beta'_o(\text{Pbcm})$, B(Aa), C(A2)) étant très étroit, nous supposons que les capacités calorifiques de ces phases ordonnées sont identiques. Il en est de même pour les phases désordonnées $\beta(\text{Fmmm})$, $\beta\text{-RI}$ et $\alpha\text{-RII}$.

II.2.4. L'énergie de Gibbs de mélange

Par définition, l'énergie de Gibbs de mélange est égale à la somme de l'énergie de Gibbs de mélange idéal et l'énergie de Gibbs d'excès.

II.2.4.1. L'énergie de Gibbs de mélange idéal

L'énergie de Gibbs de mélange idéal a pour expression :

$$g^{\text{id}} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (2.20)$$

II.2.4.2. L'énergie de Gibbs d'excès

Nous allons exposer les principaux résultats de la littérature relatifs aux modèles de l'énergie de Gibbs d'excès utilisés pour représenter l'écart à l'idéalité des différentes phases rencontrées dans les mélanges de n-alcane.

II.2.4.2.1. Phase liquide

Modèle de solution idéale

De nombreux auteurs (Achour (1994), Sabour (1995), Jouti (1996a,1996b) et Nouar (1998a,1999)) ont décrit la phase liquide, dans les systèmes binaires de n-alcane consécutifs, comme un mélange idéal. Ce choix a été justifié par le fait que le mélange liquide de n-alcane consécutifs est athermique ($\Delta h^E = 0$) et l'entropie liée à la différence de taille des molécules est négligeable.

Modèle de Flory Huggins

Dans le cas d'un système binaire où les longueurs de chaîne ont une différence importante (par exemple un mélange n-alcane-solvant) l'entropie d'excès liée aux effets de volume doit être prise en compte. Nous avons utilisé (Rakotosaona 2003) le modèle de Flory-Huggins pour représenter cet écart à l'idéalité du liquide dans les mélanges C₂₅-solvant et cire-solvant. Dans ce modèle, le coefficient d'activité peut être calculé par la relation 2.21 :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} \quad \text{avec} \quad \Phi_i = \frac{x_i S_i}{\sum_i x_i S_i} \quad (2.21)$$

S_i étant le volume molaire du constituant i (V_i).

En 1995, Coutinho et al. ont réalisé une étude comparative entre plusieurs modèles proposés dans la littérature pour représenter l'entropie d'excès. Dans tous les modèles étudiés, le coefficient d'activité est donné par la relation 2.21. Seul le terme S_i varie d'un modèle à l'autre. Voici quelques exemples :

Modèle GCFlory : $S_i = r_i$

Modèle « Flory Huggins » : $S_i = V_i$ (V_i : volume molaire)

Modèle « Unifac Modifié » : $S_i = r_i^{2/3}$

Modèle « Flory free volume » : $S_i = (V_i^{1/3} - V_{wi}^{1/3})^{3c}$

(V_w : volume de Van Der Waals et $c = 1.1 ; 1.2 ; 1.5$)

Modèle « entropic free volume » : $S_i = (V_i - V_{wi})^d$ ($d = 1 ; 2/3 ; 3/4 ; 1 - V_{ws}/V$)

Coutinho. a conclu que le modèle « Flory free volume » avec un coefficient c égal à 1,1 est le plus adapté à la description du mélange liquide de n-alcane.

II.2.4.2.2. Phase désordonnée α -RII

Modèle solution idéale

La phase α -RII est considérée par certains auteurs, tels que Achour (1994), Sabour (1995), Jouti (1996a,1996b) et Nouar (1998a,1999), comme un mélange idéal dans les systèmes binaires de n-alcane voisins. Cette considération découle de l'étude de l'enthalpie de fusion de la phase RII. En effet, cette grandeur présente une évolution linéaire, en fonction de la composition.

Modèle « Chain Delta Lattice Parameter » (C.D.L.P)

En 1996, Coutinho décrit la phase rhomboédrique α -RII dite « hexagonale » par un modèle appelé « Chain Delta Lattice Parameter »

L'énergie de Gibbs d'excès de la phase RII est de la forme :

$$g^E = \Omega x_1 x_s \quad (2. 22)$$

Avec x_1 et x_s respectivement, la fraction molaire du n-alcane le plus long et celle de l'alcane le plus court.

Le paramètre Ω peut se calculer à l'aide du modèle C.D.L.P. L'hypothèse de ce modèle est basée sur le fait que l'enthalpie de fusion (h_m) des n-alcane est liée à la longueur de la chaîne (ℓ) par la relation 2.23 ou k et b sont des paramètres de régression:

$$h_m(\ell) = \frac{k \ell}{\ell + b} \quad (2.23)$$

L'enthalpie d'excès se déduit des enthalpies de fusion des corps purs et du mélange :

$$h^E = x_1 h_{m1}^0 + x_s h_{m c}^0 - h_{\ell_{mix}}^{mix} \quad (2.24)$$

En appliquant la loi de Vegard ($\ell^{mix} = x_1 \ell_1 + x_s \ell_s$) et en supposant que l'entropie d'excès est nulle, le paramètre Ω est donné par :

$$\Omega = \Theta \frac{(\ell_1 - \ell_s)^2}{\ell_s^3} \quad (2.25)$$

et

$$g^E = \Theta \frac{(\ell_1 - \ell_s)^2}{\ell_s^3} x_1 x_s \quad (2.26)$$

Θ étant un paramètre ajustable

Dans le cas où l'hypothèse « entropie d'excès nulle » ne serait pas valide, une autre expression est proposée par l'auteur :

$$g^E = \Theta \frac{(\ell_1 - \ell_s)^2}{\ell_s^3} \left(1 - \frac{T}{\alpha \Phi} \right) x_1 x_s = A x_1 x_s \quad (2.27)$$

où Φ est la température de fusion du mélange et Θ' et α sont deux paramètres ajustables.

Ainsi, ce modèle conduit à des expressions de l'énergie de Gibbs d'excès qui sont équivalentes à l'expression de Margules.

II.2.4.2.3. Phase désordonnée β (Fmmm) et état rotator β -RI

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de modèle particulier pour traduire l'écart à l'idéalité de la phase β (Fmmm). La plupart des auteurs, qui ont étudié l'équilibre solide-solide dans les mélanges de n-alcane, utilisent le modèle de Margules à un ou à deux paramètres.

Coutinho et al. (1996) ont utilisé à nouveau le modèle de CDLP pour décrire cette phase, ce modèle conduit à la même représentation de l'énergie de Gibbs d'excès obtenue par le modèle de Margules.

II.2.4.3. Phases β ordonnées (β' ou β'')

II.2.4.3.1. Modèle de Wilson

Coutinho décrit, pour la première fois en 1996, la phase ordonnée de *basses températures* par un modèle fondé sur le concept de composition locale.

Ce concept est basé sur la distribution des molécules constituantes du mélange autour d'une molécule donnée. Avant le mélange, chaque molécule est entourée de molécules qui lui sont semblables. Après le mélange, la molécule de type 1 est entourée de Z molécules de même type ou bien différentes, suivant la composition globale du système. (Z est le nombre de coordination)

Soient x_{11} et x_{21} les fractions molaires locales des constituants 1 et 2 d'un mélange binaire autour d'une molécule centrale de type 1 et x_{12} et x_{22} les fractions molaires locales des constituants 1 et 2 autour d'une molécule de type 2. Wilson (1964) a calculé, à l'aide de la thermodynamique statistique, la distribution des molécules autour d'une molécule centrale donnée et abouti à une relation entre les compositions locales et les compositions globales:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp\left(\frac{-\lambda_{21}}{RT}\right)}{x_1 \exp\left(\frac{-\lambda_{11}}{RT}\right)} \quad \text{et} \quad \frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp\left(\frac{-\lambda_{21}}{RT}\right)}{x_1 \exp\left(\frac{-\lambda_{11}}{RT}\right)} \quad (2.28)$$

λ_{ij} représente l'énergie d'interaction entre les molécules i et j

L'expression du coefficient d'activité dans le modèle de Wilson est obtenue en utilisant les deux relations 2.28 et l'expression de Flory Huggins (2.21) dans laquelle la fraction volumique globale est remplacée par la composition locale.

Dans sa publication datant de 1996, Coutinho a modifié le modèle original de Wilson pour représenter l'écart à l'idéalité de la phase orthorhombique de *basses températures*. Il a remplacé la fraction volumique locale par la fraction molaire locale. L'expression de l'énergie de Gibbs devient alors :

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln \left(x_1 + x_s \exp \left(-\frac{\lambda_{ls} - \lambda_{ll}}{RT} \right) \right) - x_s \ln \left(x_s + x_1 \exp \left(-\frac{\lambda_{ls} - \lambda_{ss}}{RT} \right) \right) \quad (2. 29)$$

Pour calculer l'énergie d'interaction entre deux molécules identiques, Coutinho (1996) a étendu la théorie de Scatchard et Hildebrand (énergie d'interaction des molécules à l'état liquide) à la phase solide, en exprimant l'énergie d'interaction en fonction de l'enthalpie de sublimation et de la coordinance Z de la structure.

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{Z}(\Delta_{\text{sub}}H - RT) \quad (2. 30)$$

Dans la structure orthorhombique des n-alcanes, la coordinance est de six.

Pour déterminer l'énergie d'interaction entre deux molécules différentes, Coutinho (1996) émet l'hypothèse selon laquelle seule la surface de contact entre les molécules contribue à l'interaction. Par conséquent, l'énergie d'interaction entre une molécule courte de longueur ℓ_i et une molécule longue de longueur ℓ_j est équivalent à l'énergie d'interaction entre deux molécules courtes, soit :

$$\lambda_{ii} = \lambda_{ij} \quad (\text{pour } \ell_i < \ell_j) \quad (2. 31)$$

II.3. CONCLUSION

Dans ce deuxième chapitre, consacré aux comportements thermodynamique et structural des mélanges binaires des n-alcanes, une étude bibliographique a été réalisée, afin de regrouper les résultats essentiels de la littérature sur les mélanges binaires des n-alcanes.

Des méthodes de calcul de diagramme de phases binaires ont été détaillées et les différentes expressions issues de la littérature représentant de l'écart à l'idéalité de chaque phase en équilibre ont été examinées.

CHAPITRE III

**MODELISATION DES DIAGRAMMES
BINAIRES DE n -ALCANES CONSECUTIFS**

III.1. INTRODUCTION

L'étude expérimentale des mélanges binaires de n-alcane, menée au laboratoire, a permis de comprendre et de prévoir, au moins qualitativement, le comportement thermodynamique et l'évolution structurale dans les mélanges paraffiniques plus complexes. Nous pensons également que la modélisation des équilibres entre phases dans les mélanges simples (binaires et ternaires) de n-alcane peut servir de base pour mettre au point les hypothèses et les modèles qui permettront de décrire les comportements des mélanges multicomposants.

Nous allons donc, dans ce chapitre, nous atteler à la modélisation des équilibres entre phases dans des mélanges binaires de n-alcane voisins. Dans ce cadre nous présentons une démarche basée sur l'utilisation des grandeurs molaires totales, comme nous l'avons signalé au chapitre précédent. Nous avons aussi apporté une contribution nouvelle à la modélisation de l'écart à l'idéalité des phases solides désordonnées, en introduisant un paramètre de désordre dans le modèle de Wilson.

III.2. EQUILIBRE LIQUIDE / α -RII

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer l'influence de l'entropie d'excès de la phase liquide liée à la différence de taille de la molécule. Dans un premier temps nous allons mener des calculs en supposant que les deux phases en équilibre sont des solutions idéales. nous allons, par la suite, effectuer une comparaison avec les résultats obtenus en prenant en compte l'influence de la différence de taille entre constituants, par le biais d'une entropie d'excès en phase liquide.

Dans ce travail, nous avons, particulièrement, étudié deux familles de système binaires de n-alcane:

- Système avec un atome de carbone d'écart : $C_{22}H_{46} - C_{23}H_{48}$.
- Système avec deux atomes de carbone d'écart : $C_{24}H_{50} - C_{26}H_{54}$ et $C_{26}H_{54} - C_{28}H_{58}$.

III.2.1. Equation d'équilibre

Pour représenter l'écart à l'idéalité de la phase liquide, nous avons opté pour le modèle de Flory Huggins. Rappelons que les coefficients d'activité dans ce modèle sont donnés par :

$$\ln \gamma_i^L = \ln \frac{\Phi_i}{x_i^L} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i^L} \quad \text{avec} \quad \Phi_i = \frac{x_i^L V_i^L}{x_i^L V_i^L + (1-x_i^L) V_j^L} \quad (3.1)$$

A température constante T, l'égalité des potentiels chimiques de la phase liquide et de la phase α -RII, en équilibre, conduit à la relation 3.2:

$$\frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^{\text{RII}} \gamma_i^{\text{RII}}} = \exp\left(-\frac{\Delta g_{\text{RII}i}^L}{R T}\right) \quad (3.2)$$

$\Delta g_{\text{RII}i}^L$ étant l'énergie de Gibbs de fusion du corps pur i de structure α -RII

III.2.2. Résultats et analyses

Dans l'hypothèse d'une phase α -RII idéale, les coefficients d'activité dans cette phase sont égaux à 1. En tenant compte du bilan matière, la relation 3.2 conduit à un système de deux équations avec les compositions du solide et du liquide comme inconnus. Nous avons utilisé la méthode de Newton pour résoudre ce système. Pour chaque système étudié nous avons calculé le maximum et la moyenne de l'écart absolu entre la température d'équilibre calculée et mesurée.

III.2.2.1. Système $\text{C}_{22}\text{H}_{46} - \text{C}_{23}\text{H}_{48}$ ($\Delta n_c = 1$)

Les résultats obtenus en appliquant le modèle de solutions idéales dans ce système sont comparés au résultats expérimentaux sur la figure 3.1

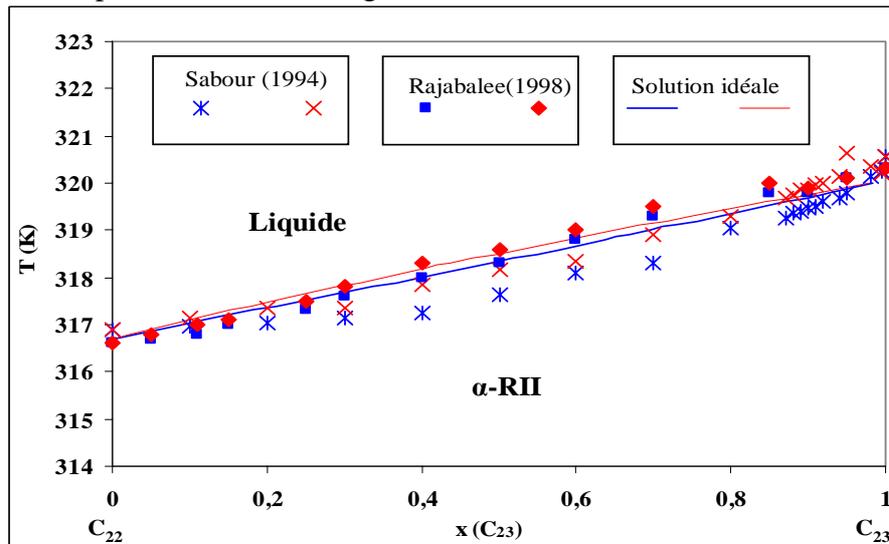


Figure 3. 1 : Restitution de l'équilibre liquide+ α -RII dans le système $\text{C}_{22}\text{H}_{46} - \text{C}_{23}\text{H}_{48}$.

Nous constatons, que pour ce système dont l'écart entre les longueurs de chaînes des constituants est égal à 1, les deux courbes solidus et liquidus sont bien restituées par le modèle de solutions idéales. Les écarts entre les températures calculées et celles mesurées n'excèdent pas 0,79 K, comme on peut le montrer sur le tableau 3.1.

C ₂₂ H ₄₆ -C ₂₃ H ₄₈	Liquidus	Solidus
ΔT maximum (K)	0,70 K	0,79 K
ΔT moyen (K)	0,24 K	0,38K

Tableau 3. 1 : Ecart entre les températures mesurées et calculées

La comparaison du modèle de solutions idéales avec le modèle de Flory-Huggins appliqué à la phase liquide (la phase α -RII est toujours considéré idéale), permet de mettre en évidence l'influence de l'entropie d'excès dans le liquide. La figure 3.2 et le tableau 3.2 illustrent cette comparaison.

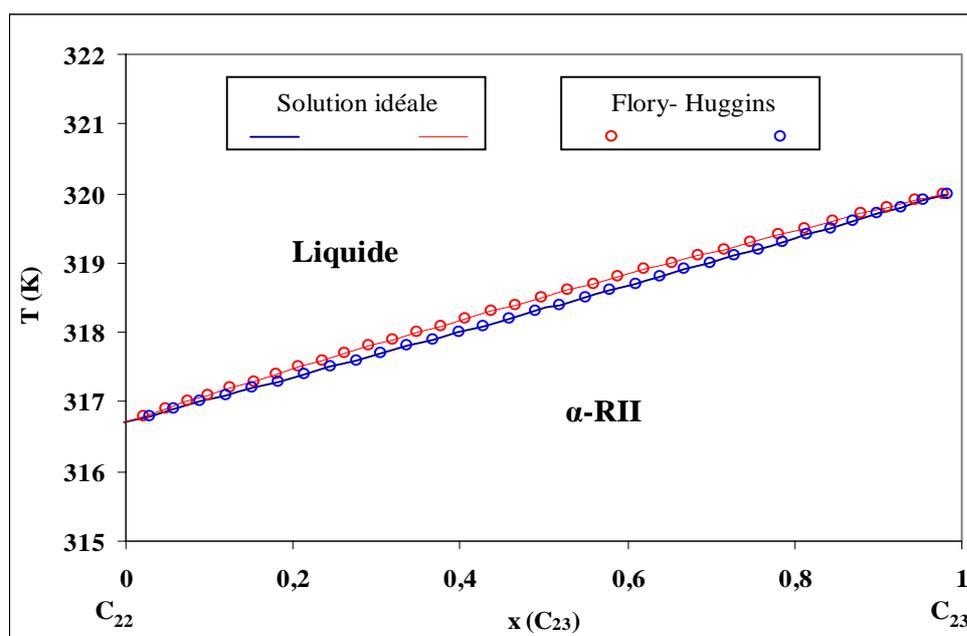


Figure 3. 2 : Influence de l'entropie d'excès du liquide sur l'équilibre liquide- α RII

C ₂₂ H ₄₆ -C ₂₃ H ₄₈	Liquidus	Solidus
ΔT max (K)	0,016	0,17
ΔT moyen (K)	0,03	0,09

Tableau 3. 2 : Ecart entre les deux modèles.

La figure 3.2 montre que les courbes calculées par le modèle des solutions idéales et le modèle de Flory Huggins appliqué au liquide sont quasiment identiques. La différence entre les températures d'équilibre calculées à l'aide des deux modèles, pour une composition donnée, n'excède pas 0,17 K. On peut alors conclure que l'effet entropique, lié à la différence de taille, est négligeable dans la phase liquide des mélanges binaires de n-alcanes consécutifs.

Pour aller plus loin dans l'étude de l'effet de taille, nous avons étudié des systèmes binaires qui présentent un écart de deux atomes de carbone.

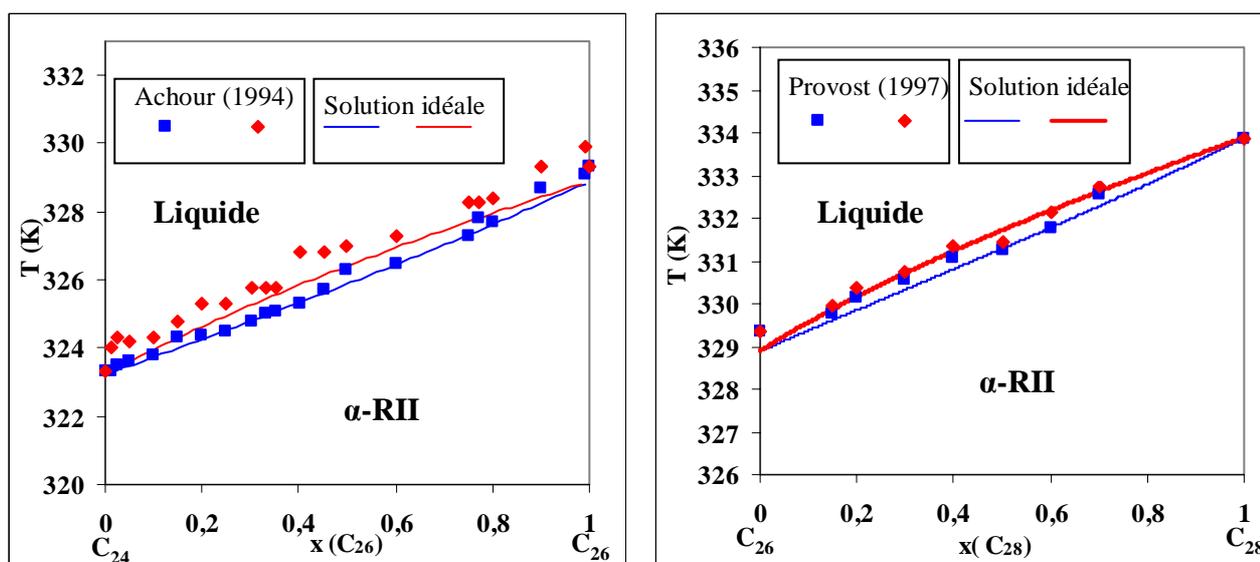


Figure 3. 3 Restitution de l'équilibre liquide+RH par le modèle de solution idéale

	ΔT max (K)		ΔT moyenne (K)	
	Liquidus	Solidus	Liquidus	Solidus
$C_{24}H_{50} - C_{26}H_{54}$	1,05	0,45	0,55	0,15
$C_{26}H_{54} - C_{28}H_{58}$	0,46	0,46	0,15	0,19

Tableau 3. 3 : Ecart entre température mesurées et calculées

Le tableau 3.3 montre que la déviation maximale n'excède pas 1,1 K sur le liquidus et 0,5 K sur le solidus, dans le cas du système $C_{24}-C_{26}$. Une étude statistique, plus poussée, montre que 67% des points expérimentaux du solidus ont une erreur absolue maximale inférieure à 0,6 K. La déviation par rapport aux valeurs expérimentales est plus faible dans le cas du système $C_{26}-C_{28}$

A partir de ces résultats, l'hypothèse de la solution idéale pour les deux phases en équilibre (la phase α -RII et la phase liquide) est encore valide

Afin de mettre en évidence l'écart à l'idéalité lié à la différence de longueur des chaînes carbonées, nous avons, là encore, appliqué le modèle de Flory-Huggins à la phase liquide, et les résultats obtenus sont comparés ceux du modèle des solutions idéales. Cette comparaison est illustrée par la figure et le tableau 3.4 :

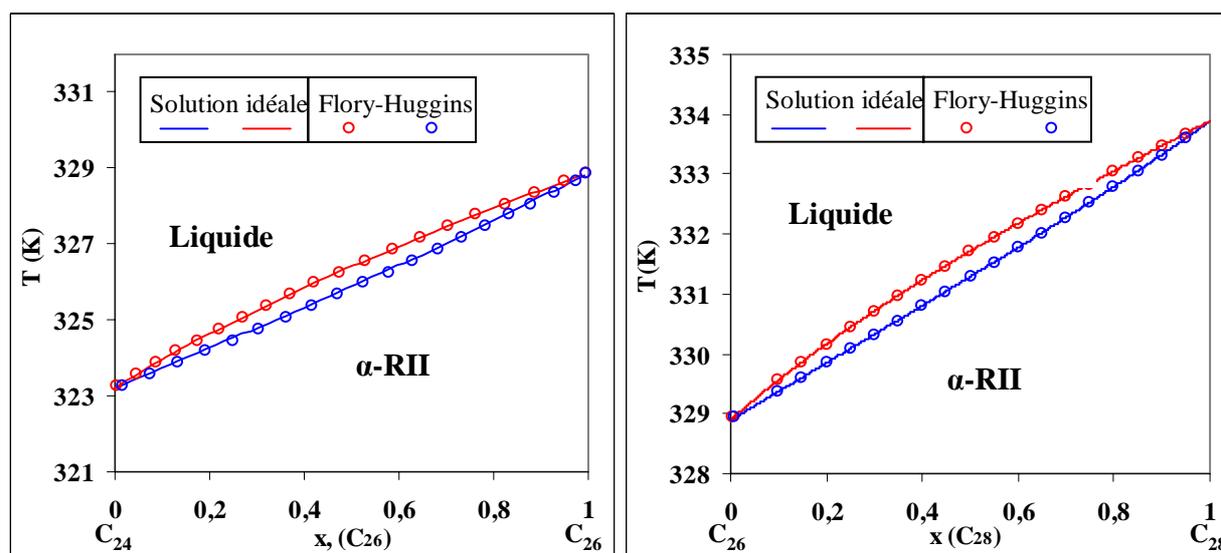


Figure 3. 4 : Comparaison des deux modèles de la phase liquide : système $C_{24}H_{50}-C_{26}H_{54}$ et $C_{26}H_{54}-C_{28}H_{58}$

	ΔT max (K)		ΔT moyenne (K)	
	Liquidus	Solidus	Liquidus	Solidus
$C_{24}H_{50} - C_{26}H_{54}$	0,01	0,51	0,006	0,29
$C_{26}H_{54}-C_{28}H_{58}$	0,01	0,43	0,005	0,28

Tableau 3. 4 : Ecart entre les deux modèles de solution liquide.

La figure 3.4 montre que les résultats des calculs, à l'aide des deux modèles, ne présentent pas de différence notable. Cependant, on peut signaler un écart maximum de 0,51 K pour le système $C_{24}H_{50}-C_{26}H_{54}$ et 0,43K pour le système $C_{26}H_{54}-C_{28}H_{58}$ sur le solidus. Ces écarts laisseraient supposer l'existence d'un écart à l'idéalité en phase solide quand la différence relative entre tailles augmente.

A partir de ces résultats nous pouvons conclure que, dans le cadre de la modélisation des diagrammes de phases binaires des n-alcanes consécutifs, nous pouvons négliger l'effet

entropique lié à la différence de longueur entre les chaînes carbonées des constituants ($\Delta n_c \leq 2$) en phase liquide. Cependant, pour la phase solide il pourrait y avoir une influence quand la différence de taille augmente.

Ces calculs nous ont permis également de valider la cohérence des données thermodynamiques des corps purs, issues de la littérature que nous avons collectées et optimisées dans le chapitre 1.

III.3. EQUILIBRE ENTRE LES PHASES ORDONNEES ET LA PHASE DESORDONNEE

Les phases ordonnées β' ou β'' et la phase désordonnée β (Fmmm) apparaissent dans tous les systèmes binaires de n-alcanes voisins, quelle que soit la parité des constituants. Dans la suite de cette étude, nous allons nous intéresser à l'équilibre entre la phase solide ordonnée et la phase désordonnée dans les mélanges binaires.

III.3.1. Hypothèse de calcul

D'un point de vue cristallographique, les phases solides intermédiaires β'_1 et β''_1 sont isomorphes, respectivement à β'_2 et β''_2 et toutes ses phases sont isostructurales. Par conséquent, d'un point de vue thermodynamique, nous assimilerons, toutes les phases orthorhombiques (β'_n et β''_n) à un continuum de solutions solides, représenté par une solution solide unique ordonnée que nous notons β_0 dans la suite du mémoire.

III.3.2. Systèmes étudiés

Huit systèmes binaires ont été étudiés. Ils peuvent être divisés en 3 groupes distincts suivant la parité des constituants :

- Système impair-impair : $C_{21}H_{44}-C_{23}H_{48}$, $C_{23}H_{48}-C_{25}H_{52}$ et $C_{25}H_{52}-C_{27}H_{56}$
- Système pair-pair : $C_{24}H_{50}-C_{26}H_{54}$ et $C_{26}H_{54}-C_{28}H_{58}$
- Système impair-pair/pair-impair : $C_{21}H_{44}-C_{22}H_{46}$, $C_{22}H_{46}-C_{23}H_{48}$ et $C_{23}H_{48}-C_{24}H_{50}$

III.3.3. Etablissement des équations d'équilibre

A partir de l'ensemble des connaissances acquises sur les corps purs et sur les diagrammes de phases que nous avons développés dans les chapitres précédents, nous pouvons

décrire les différentes phases et établir les équations permettant de calculer les courbes d'équilibre. Pour déterminer les points conjugués de l'équilibre entre β_0 et β (Fmmm), nous avons utilisé la méthode de la tangente commune aux deux courbes de l'énergie de Gibbs des deux phases en équilibre.

Toutes les énergies de Gibbs des corps purs sont calculées à partir des données calorimétriques, en prenant comme origine une température de référence T_{ref} de 296 K. A cette température, tous les corps purs sont dans leurs états solides ordonnés. Ainsi, nous sommes en mesure de calculer les énergies de Gibbs molaires pour chaque phase, une fois que les états de référence des corps purs sont bien définis. Nous donnons ci-dessous les notations utilisées dans la suite du mémoire.

φ, φ^* : phase binaire et phase du corps pur

T_{ref} : température de référence

$T_{\gamma_0}^{\beta_0}$: température de transition de la phase γ_0 ou δ_0 vers β_0

$g^\varphi(T)$: énergie de Gibbs molaire de la phase désordonnée et ordonnée

$\Delta_{sub}H$: enthalpie de sublimation

$\Delta H_{\varphi^*_i}^\varphi$ et $\Delta G_{\varphi^*_i}^\varphi$: enthalpie et énergie de Gibbs de transition de la phase φ^* vers φ

$\Delta g^{ch}(T,x)$: énergie de Gibbs de changement d'état de référence.

$g^{E,\varphi}(T,x)$: l'énergie de Gibbs d'excès de la phase φ

$g_i^{*,\varphi}$: énergie de Gibbs du corps pur i de même structure que la phase φ

x_i^φ : composition du constituant i ($i = 1$ ou 2) dans la phase φ

D'une manière générale, l'énergie de Gibbs molaire d'une phase φ s'écrit :

$$g^\varphi(T) = x_1^\varphi g_1^{*,\varphi} + x_2^\varphi g_2^{*,\varphi} + RT x_1^\varphi \ln(x_1^\varphi) + RT x_2^\varphi \ln(x_2^\varphi) + g^{E,\varphi}(T,x) + \Delta g^{ch}(T,x) \quad (3.3)$$

avec
$$\Delta g^{ch}(T,x) = x_1^\varphi \Delta G_{\varphi^*_1}^\varphi(T) + x_2^\varphi \Delta G_{\varphi^*_2}^\varphi(T) \quad (3.4)$$

et
$$\Delta G_{\varphi^*_i}^\varphi(T) = \Delta H_{\varphi^*_i}^\varphi \left(1 - \frac{T}{T_{\varphi^*_i}} \right) \quad (3.5)$$

III.3.3.1. Systèmes pair-pair $C_{24}H_{50}$ - $C_{26}H_{54}$ et $C_{26}H_{54}$ - $C_{28}H_{58}$

Les phases ordonnées de basses températures, tricliniques γ_0 ou monocliniques δ_0 des n-alcanes pairs purs, présentent une structure différente de celle des phases intermédiaires de leurs mélanges, qui sont orthorhombiques. Le calcul de l'énergie de Gibbs de la phase ordonnée β_0 nécessite donc un changement de l'état de référence ($\gamma_0/\delta_0 \rightarrow \beta_0$).

De même, la phase désordonnée des n-alcanes purs présente une structure rhomboédrique α -RII différente de celle de la phase β (Fmmm) rencontrée dans les mélanges binaires de ces systèmes. Cependant, l'enthalpie de transition de la phase β (Fmmm) vers α -RII est faible (de l'ordre de 300J/mol) pour C_{25} par exemple (Jouti (1996)). De plus, le domaine de température où cet équilibre a lieu est relativement étroit (quelques degrés). Par conséquent, nous pouvons raisonnablement négliger l'énergie de Gibbs de ce changement d'état de référence. En effet, l'énergie de Gibbs de cette transition hypothétique, donnée par $\Delta H_{\alpha}^{\beta_0} \left(1 - \frac{T}{T_{\alpha}^{\beta_0}} \right)$, est de l'ordre de

1,5 kJ/mol dans le cas du C_{26} pour qui le facteur $\left(1 - \frac{T}{T_{\alpha}^{\beta}} \right)$ peut prendre une valeur maximale de 0,05.

III.3.3.2. Systèmes impair-impair $C_{21}H_{44}$ - $C_{23}H_{48}$, $C_{23}H_{48}$ - $C_{25}H_{52}$ et $C_{25}H_{52}$ - $C_{27}H_{56}$

Dans ces systèmes, à l'état ordonné, les corps purs et les mélanges ont des structures orthorhombiques voisines. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer un changement d'état de référence.

III.3.3.3. Systèmes pair-impair ou impair-pair $C_{21}H_{44}$ - $C_{22}H_{46}$, $C_{22}H_{46}$ - $C_{23}H_{48}$ et C_{23} - C_{24}

Ce cas correspond à l'union des deux principes cités précédemment. Pour l'alcane pair, il faut effectuer un changement d'état de référence du corps pur relatif à la phase ordonnée. Par contre, du côté de l'alcane impair qui présente la même structure orthorhombique que le mélange aucun changement d'état de référence n'intervient.

III.3.4. Méthode de résolution de l'équation d'équilibre.

Les énergies de Gibbs de chaque phase en équilibre étant analytiquement connues, nous pouvons calculer les points conjugués par la méthode de la tangente commune. Pour obtenir une tangente commune aux deux courbes de l'énergie de Gibbs des deux phases de compositions x^0

et x^D , il faut que les deux tangentes, en ces points, aient la même pente et la même ordonnée à l'origine. Il en résulte un système d'équation permettant de calculer les compositions x^O et x^D des deux phases à l'équilibre.

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[\frac{\partial g^O(x)}{\partial x} \right]_{x^O} = \left[\frac{\partial g^D(x)}{\partial x} \right]_{x^D} \\ g^O - x^O \left[\frac{\partial g^O(x)}{\partial x} \right]_{x^O} = g^D - x^D \left[\frac{\partial g^D(x)}{\partial x} \right]_{x^D} \end{array} \right. \quad (3.6)$$

Ces équations sont non linéaires par rapport aux compositions définies entre 0 et 1. Leurs solutions ne peuvent donc être qu'approximatives et nous devons utiliser une méthode numérique pour les résoudre. Un rapide développement de cette méthode utilisée est présenté dans l'annexe 10

Pour effectuer ces calculs, il est nécessaire de connaître les énergies de Gibbs des corps purs et l'énergie de Gibbs d'excès de chaque phase. Cette dernière sera estimée à l'aide d'un modèle qui sera détaillé plus loin. Quant aux estimations des énergies de Gibbs des corps purs, elles nécessitent la connaissance de leurs propriétés thermodynamiques dans leurs états stables et métastables voir hypothétiques. L'examen de ces propriétés thermodynamiques est développé dans le paragraphe suivant.

III.3.5. Propriétés des corps purs

La plupart des propriétés thermodynamiques des n-alcanes dans leurs états stables ont déjà été présentées dans le chapitre 1. Nous allons donc nous intéresser à l'analyse des propriétés thermodynamiques des phases métastables ou hypothétiques^a.

III.3.5.1. Extrapolation de la capacité calorifique.

L'énergie de Gibbs d'une phase ϕ est toujours référée aux corps purs dans le même état que la solution solide dans les mêmes conditions de température et de pression. Cet état du corps pur peut être stable, métastable ou hypothétique. Les propriétés thermodynamiques dans les états métastables ne sont pas accessibles directement par la mesure et, ne peuvent être atteintes que par l'extrapolation des mesures effectuées sur les constituants purs dans leurs états stables. Quant

^a Nous désignons par phase hypothétique une phase rencontrée dans les mélanges mais qui n'apparaît jamais dans le corps pur, ni à l'état stable ni à l'état métastable.

aux propriétés dans un état hypothétique, elles ne peuvent être atteintes que par une extrapolation à partir des propriétés mesurées pour une série de n-alcane pour qui cet état est stable ou métastable.

Pour déterminer les grandeurs thermodynamiques des corps purs dans un domaine métastable, on peut utiliser une expression en fonction de la température et l'extrapoler dans le domaine métastable. Les résultats obtenus doivent être en accord avec les conditions de stabilité de chaque phase dans le cas contraire, la méthode d'extrapolation n'est plus adéquate.

Dans le premier chapitre, nous avons représenté les capacités calorifiques des phases ordonnées et désordonnées rotator par une forme polynomiale. Or, ces expressions ne peuvent être extrapolées en dehors du domaine de températures de mesure sans quelques précautions. En effet, ces extrapolations doivent aboutir à des énergies de Gibbs satisfaisantes au point de vue thermodynamique. Elles doivent respecter la stabilité relative des phases les unes par rapport aux autres, observée expérimentalement. Pour illustrer ces propos, nous allons examiner le cas de C_{28} , dont les énergies de Gibbs molaires de la phase ordonnée et de la phase rotator sont présentées sur la figure 3.5.

L'analyse de ces résultats permet de distinguer deux problèmes majeurs :

- L'énergie de Gibbs de la phase rotator présente une pente positive pour des températures inférieures à 315 K environ. Ce résultat traduit une entropie négative pour cette phase, ce qui est exclu d'un point de vue thermodynamique.
- Quand la température diminue, en dessous d'une certaine valeur, la phase désordonnée devient plus stable que la phase ordonnée. Ce comportement est en désaccord avec l'expérience et ne semble pas envisageable de point de vue thermodynamique.

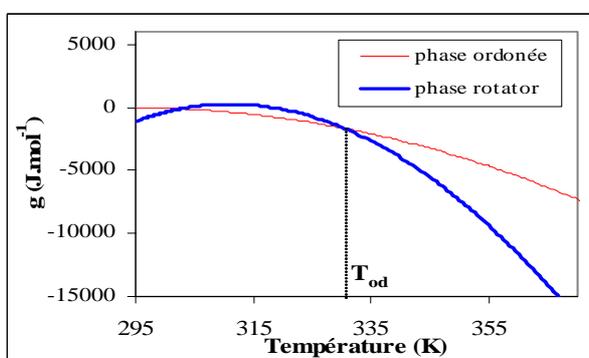


Figure 3. 5 : Energie de Gibbs de la phase ordonnée et désordonnée du C_{28}

Ces problèmes découlent du fait que la capacité calorifique, mesurée dans les phases désordonnées, est une capacité calorifique apparente. Elle englobe, en plus de l'échauffement du solide, une consommation d'enthalpie due à l'augmentation graduelle du désordre avec la température dans tout le domaine d'existence de ces phases.

Il en résulte que, dans certains cas, l'extrapolation des corrélations déjà établies pour les capacités calorifiques n'est pas réalisable. Dans le souci d'avoir des données uniformes et cohérentes, nous avons défini une capacité calorifique de la phase désordonnée pour chaque domaine d'extrapolation. Ainsi, pour extrapoler vers le domaine du solide ordonné (vers les basses températures) nous avons pris une capacité calorifique égale à celle de la phase ordonnée considérée. Et pour extrapoler dans le domaine du liquide (hautes températures), la capacité calorifique de la phase désordonnée est prise égale à celle du liquide. Le schéma résumant cette situation est présenté sur la figure 3.6 :

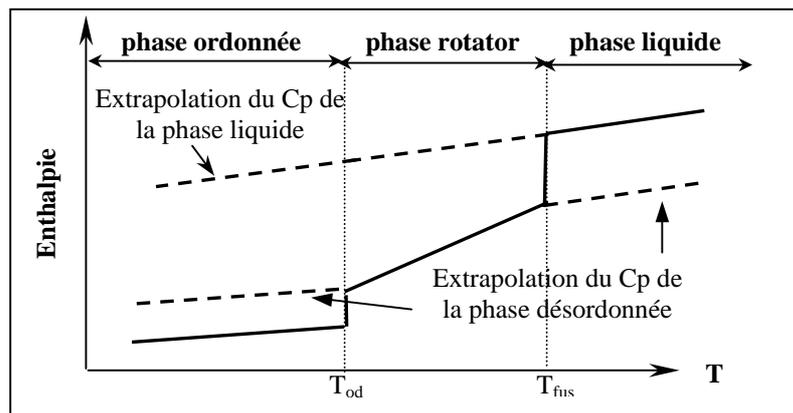


Figure 3. 6 : Extrapolation de la capacité calorifique dans les domaines métastables

Pour la phase liquide, l'utilisation de la forme linéaire de la capacité calorifique, sur tout le domaine de température, permet d'obtenir des énergies de Gibbs cohérentes et satisfaisantes et l'étude de stabilité de différentes phases ne pose aucun problème.

III.3.5.2. Transition hypothétique $\gamma_o / \delta_o \rightarrow \beta_o$

Nous désignons par « phase hypothétique » toute phase qui apparaît dans les mélanges binaires mais n'apparaît pas dans l'un ou l'autre des constituants ou dans les deux à la fois, quelle que soit la température.

Les n-alcane pairs, étudiés ici, présentent à l'état ordonné une structure monoclinique ou triclinique (γ_o ou δ_o) et ne subissent jamais, à l'état solide, de transition vers la structure ordonnée

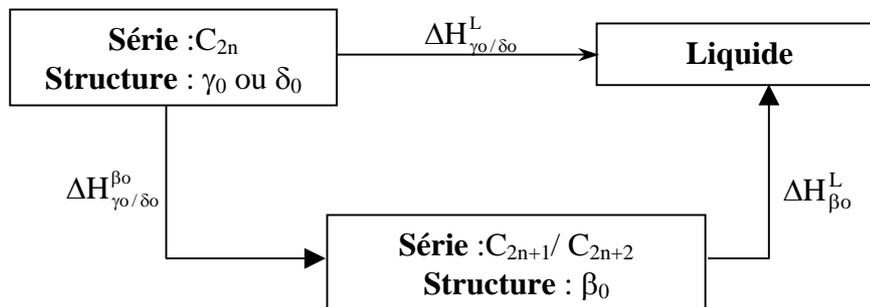
orthorhombique β_o . Cette structure ordonnée est cependant observée dans les n-alcanes impairs, dans certains n-alcanes pairs de haut poids moléculaire ($n_c > 34$) et dans les mélanges de n-alcanes. Cette phase est donc bien une phase hypothétique pour les n-alcanes pairs que nous considérons dans cette étude.

En plus de la nécessité de l'enthalpie de la transition $\gamma_o/\delta_o \rightarrow \beta_o$ dans le calcul de l'énergie de Gibbs de changement d'état de référence ($\gamma_o/\delta_o \rightarrow \beta_o$) des n-alcanes pairs purs, cette grandeur est très utile, d'une part, pour calculer l'enthalpie de sublimation des corps pur dans leur structure hypothétique β_o et d'autre part, pour calculer l'énergie de Gibbs de la phase binaire β_o .

Les estimations de la température et de l'enthalpie de cette transition hypothétique sont effectuées à partir des corrélations établies au chapitre 1 pour les corps purs.

III.3.5.2.1. Enthalpie de transition hypothétique $\gamma_o \rightarrow \beta_o$ pour les n-alcanes pairs

Pour calculer l'enthalpie de transition $\Delta H_{\gamma_o/\delta_o}^{\beta_o}$ nous avons utilisé le cycle de transformation représenté par le schéma suivant :



L'enthalpie de transition ainsi définie est donnée par la relation 3.7:

$$\Delta H_{\gamma_o/\delta_o}^{\beta_o} = \Delta H_{\gamma_o/\delta_o}^L - \Delta H_{\beta_o}^L \quad (3.7)$$

$\Delta H_{\gamma_o/\delta_o}^L$: enthalpie de passage de la phase ordonnée au liquide surfondu (obtenue par extrapolation des données de la série de n-alcanes pairs)

$\Delta H_{\beta_o}^L$: enthalpie de passage de la phase ordonnée β_o au liquide surfondu (obtenue par extrapolation des données de la série de n-alcanes impairs)

Deux méthodes permettent d'évaluer, à une température donnée, la variation de l'enthalpie depuis la phase ordonnée de basse température jusqu'à l'état liquide surfondu :

1- A partir des capacités calorifiques de chaque phase solide et celle du liquide surfondu et des enthalpies des transitions solide-solide et de fusion. Le calcul s'effectue à l'aide des cycles d'enthalpie suivants :

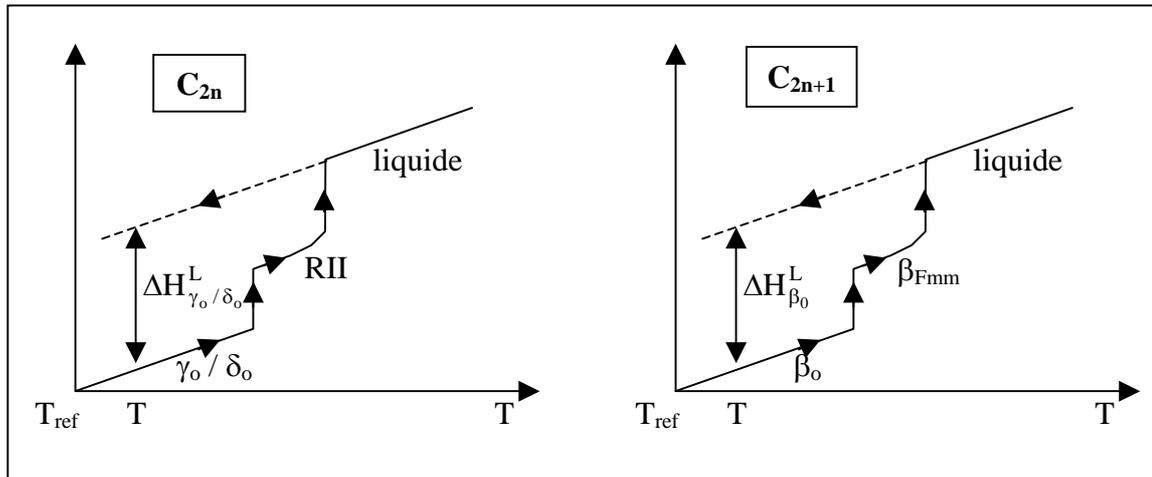
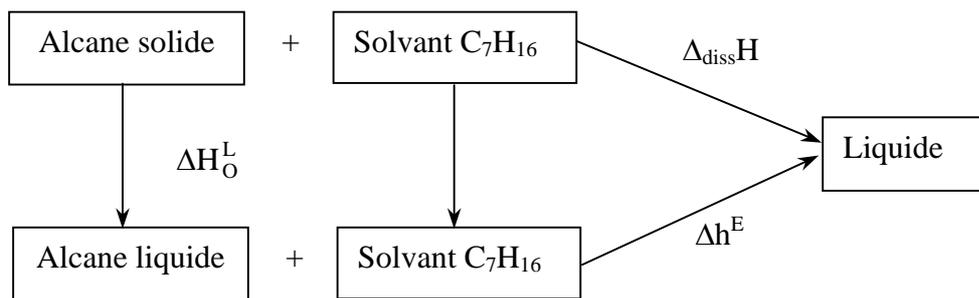


Figure 3. 7 : Evolution de l'enthalpie d'alcanes en fonction de la température

2- A partir des mesures des enthalpies de dissolution de n-alcanes solides pairs et impairs en phase ordonnée dans l'heptane. L'enthalpie de dissolution représente effectivement l'enthalpie de fusion de la phase ordonnée puisque que le mélange des n-alcanes liquides est athermique (enthalpie d'excès en phase liquide négligeable devant l'enthalpie de fusion).

Le cycle de dissolution d'un n-alcane dans l'heptane, schématisé ci-dessous, permet d'estimer l'enthalpie de fusion des n-alcanes pairs et impairs, et par différence l'enthalpie de la transition $\gamma_0/\delta_0 \rightarrow \beta_0$:



ΔH_O^L étant l'enthalpie de passage de la phase ordonnée au liquide surfondu (fusion ~ 200 J/g),

$\Delta_{diss}H$ l'enthalpie de dissolution et Δh^E l'enthalpie d'excès (~ 1 J/g), ainsi,

$$\Delta_{diss}H = \Delta h^E + \Delta H_O^L \cong \Delta H_O^L \quad (3.8)$$

Afin d'écartier les problèmes liés aux extrapolations de la capacité calorifique de la phase liquide dans le domaine des phases solides ordonnées, nous avons choisi cette dernière méthode pour évaluer l'enthalpie de fusion de celles-ci.

Les enthalpies de dissolution mesurées, au laboratoire par Briard (2002), à l'aide d'un calorimètre de mélange C80 sont présentées sur la figure 3.8. L'erreur relative sur ces données est estimée au maximum à 5%.

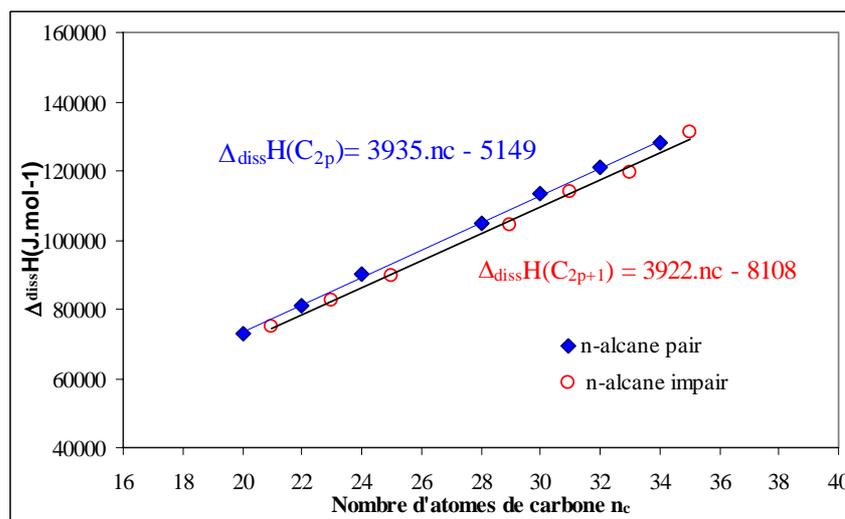


Figure 3. 8 : Enthalpie de dissolution des n-alcanes dans l'heptane

L'analyse de ces mesures montre que les enthalpies de dissolution des n-alcanes pairs et impairs varient linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone. Une régression des paramètres donne les résultats suivants :

$$\Delta_{diss}H(C_{2p+1}) = 3923 n_c - 8108 \quad (\text{J/mol}) \quad (3.9)$$

$$\Delta_{diss}H(C_{2p}) = 3935 n_c - 5149 \quad (\text{J/mol}) \quad (3.10)$$

On remarque que l'enthalpie de dissolution des n-alcanes pairs est toujours supérieure à celle des n-alcanes impairs. Cela est lié à la différence de structure entre les deux séries de n-alcanes. Le signe de l'enthalpie de transition hypothétique est donc positif dans le sens γ_o/δ_o vers β_o . Sa valeur correspond à la différence entre les deux branches de l'enthalpie de dissolution, elle varie avec le nombre d'atomes de carbone de l'alcane selon la relation 3.11:

$$\Delta H_{\gamma_o/\delta_o}^{\beta_o} = 12.n_c + 2959 \quad (\text{J/mol.}) \quad (3.11)$$

Les enthalpies de transition, ainsi estimées, pour les différents n-alcanes pairs étudiés, sont regroupées dans le tableau 3.5 :

Nc	22	24	26	28	30
$\Delta H_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}$ (J.mol ⁻¹)	3236	3286	3312	3312	3337

Tableau 3.5 : Enthalpie de transition de γ_0 ou δ_0 vers β_0

III.3.5.2.2. Température de la transition γ_0/δ_0 vers β_0

La température de transition de la phase γ_0 ou δ_0 vers la phase hypothétique β_0 peut être calculée à partir de l'énergie de Gibbs de transition.

$$\Delta G_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}(T) = \Delta H_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0} + T\Delta S_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0} \quad (3.12)$$

$\Delta S_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}$ est l'entropie de la transition hypothétique $\gamma_0/\delta_0 \rightarrow \beta_0$, elle s'exprime en fonction de l'enthalpie de transition $\Delta H_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}$ et de la température de la transition $T_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}$ selon:

$$\Delta S_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0} = \frac{\Delta H_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}}{T_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}} \quad (3.13)$$

Enfinement,

$$\Delta G_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}(T) = \Delta H_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0} \left(1 - \frac{T}{T_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}} \right) \quad (3.14)$$

Et

$$T_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0} = \frac{T}{\left(1 - \frac{\Delta G_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}(T)}{\Delta H_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}} \right)} \quad (3.15)$$

Pour déterminer l'énergie de Gibbs de la transition hypothétique $\gamma_0/\delta_0 \rightarrow \beta_0$ nous adoptons le même cycle de transformation que celui utilisé pour calculer son enthalpie. Elle se calcule alors à partir des énergies de Gibbs de fusion de la phase γ_0 ou δ_0 ($\Delta G_{\gamma_0/\delta_0}^L$) et celle de la phase β_0 ($\Delta G_{\beta_0}^L$) selon :

$$\Delta G_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}(T) = \Delta G_{\gamma_0/\delta_0}^L(T) - \Delta G_{\beta_0}^L(T) \quad (3.16)$$

Les énergies de Gibbs de fusion (passage de l'état ordonné vers le liquide surfondu) sont déterminées à 296 K, température de référence à laquelle les enthalpies de dissolution ont été mesurées et tous les corps purs sont dans leurs états ordonnés γ_0 , δ_0 ou β_0 . Les résultats de ce calcul sont représentés sur la figure 3.9.

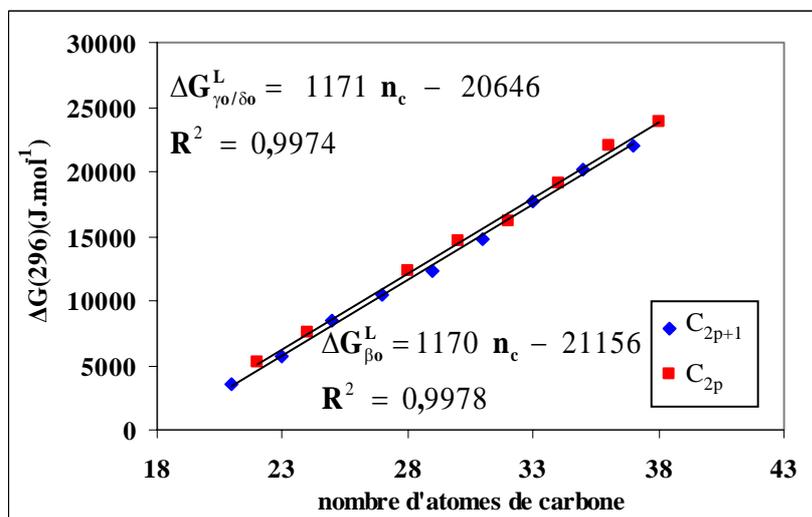


Figure 3. 9 : Energie de Gibbs de fusion des n-alcane, à 296 K

Comme pour les enthalpies de dissolution, l'énergie de Gibbs de fusion présente un comportement linéaire avec, là encore, une alternance selon la parité du n-alcane. Nous disposons donc d'une corrélation, entre l'énergie de Gibbs de fusion et le nombre d'atomes de carbone, pour chaque famille de n-alcane. La différence entre ces deux branches de l'énergie de Gibbs de fusion, donne la variation de l'énergie de Gibbs de la transition hypothétique $\gamma_0/\delta_0 \rightarrow \beta_0$ en fonction du nombre d'atomes de carbone.

Le tableau 3.6 résume les résultats obtenus pour les trois grandeurs thermodynamiques caractéristiques de cette transition.

n_c	20	22	24	26	28	30
$\Delta G_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}$ (J/mol)	542	545	549	552	555	558
$\Delta H_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}$ (J/mol)	3211	3236	3261	3287	3312	3337
$T_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}$ (K)	356,1	355,9	356,1	355,7	355,6	355,5

Tableau 3. 6 : Propriétés thermodynamiques de la transition hypothétique $\gamma_0/\delta_0 \rightarrow \beta_0$.

Nous constatons que la température de transition hypothétique γ_0/δ_0 vers β_0 est supérieure à celles des transitions réelles observées expérimentalement (transition ordre-désordre, fusion) pour les n-alcane pairs. Cette température est également supérieure à la température de transition hypothétique β_0 vers $\beta(\text{Fmmm})$, estimée à partir des valeurs de la T_{o-d} obtenues pour les n-alcane impairs et les n-alcane pairs lourds ($n_c > 34$), présentées au chapitre I:

$$T_{o-d} = 425,92 \frac{n_c - 0,743}{n_c - 7,338} \quad (3.17)$$

A titre de comparaison, ces trois températures sont regroupées, dans le tableau 3.7 :

n_c	20	22	24	26	28	30
$T_{\beta_0}^\beta$ (hypothétique) (K)	300	308,6	316,1	322,7	328,5	333,7
T_{od} (réelle) (K)	311,3	315,6	320,5	325,7	331,3	337,4
$T_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}$ (hypothétique)(K)	356,1	355,9	356,1	355,7	355,6	355,5

Tableau 3. 7 : Températures des transitions solide-solide caractéristiques des n-alcane pairs.

La comparaison de ces trois températures de transition, nous amène à proposer un diagramme qualitatif des énergies de Gibbs de l'ensemble des phases solides réelles et hypothétiques, rencontrées dans le cas des n-alcane pairs. L'allure de ce diagramme est présentée sur la figure 3.10.

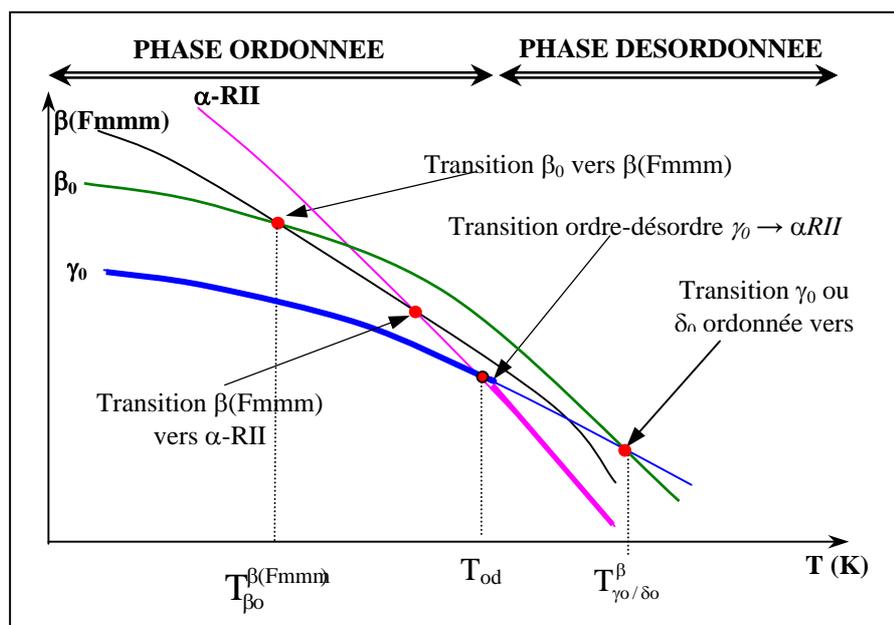


Figure 3. 10 : Diagramme des énergies de Gibbs des phases solides dans les n-alcanes pairs

Dans cette configuration, la stabilité relative de ces différentes phases à basses températures, dans un ordre de stabilité croissante, est : $\alpha RII \rightarrow \beta(Fmmm) \rightarrow \beta_0 \rightarrow \gamma_0$ ou δ_0 . Cette succession est en accord avec le degré d'ordre croissant de ces différentes phases (α -RII étant la phase la plus désordonnée) et avec l'ordre d'apparition de ces phases au refroidissement.

Le dernier point de cette analyse est relatif aux valeurs numériques de cette température de transition. En effet, le résultat du calcul s'avère indépendant de la longueur de la chaîne des n-alcanes étudiés, contrairement aux autres températures de transition. Cependant, si nous tenons compte les erreurs sur les données expérimentales, ce résultat doit être rapproché de celui observé pour les températures de transitions ordre-ordre réelles mesurées. En effet, ces températures, mesurées sur les n-alcanes pairs lourds, montrent une faible variation avec la longueur de la chaîne ($\Delta T \sim 5$ K pour $\Delta n_c = 10$). Par ailleurs, une erreur relative de 5% sur l'enthalpie induit une erreur relative d'environ 1% sur la température, soit environ ± 3 K d'écart sur la température calculée.

Nous pouvons estimer que nous disposons d'un ensemble de données cohérentes, des propriétés thermodynamiques, des phases réelles et hypothétiques des constituants purs. Ces données vont nous permettre d'aborder la modélisation des équilibres entre les phases ordonnées et désordonnées, dont nous exposons les modèles utilisés pour décrire leurs énergies de Gibbs d'excès dans la suite de ce mémoire.

III.3.6. Représentation de la phase β_0 ordonnée

Le seul modèle entièrement prédictif est le modèle de Wilson. Pour cette raison, nous avons donc arrêté notre choix sur ce modèle de représentation. L'énergie de Gibbs molaire d'excès s'écrit en fonction des volumes molaires V_i , et des énergies d'interaction entre constituants λ_{ij} ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$) selon :

$$g^E = RT \left[-x_1 \ln \left(x_1 + x_2 \frac{V_2}{V_1} \exp \left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right) \right) - x_2 \ln \left(x_2 + x_1 \frac{V_1}{V_2} \exp \left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} \right) \right) \right]$$

Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, au sujet des propriétés structurales, les volumes molaires des n-alcanes varient linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone. Nous pouvons raisonnablement supposer que le rapport entre les volumes molaires est approximativement égal au rapport entre les longueurs de la chaîne carbonée des constituants du mélange binaire. On peut alors écrire :

$$\frac{V_i}{V_j} \approx \frac{N_i}{N_j} \approx 1 \quad (3.18)$$

En ce qui concerne l'énergie d'interaction entre les molécules identiques λ_{ii} ou λ_{jj} elle est reliée à l'enthalpie de sublimation de la phase solide par :

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{Z} (\Delta_{\text{sub}}H_i - RT) \quad (3.19)$$

Z : le nombre de coordinations (nombre de molécules proches voisine d'une molécule donnée) étant égal à six dans une structure orthorhombique.

$\Delta_{\text{sub}}H_i$ est l'enthalpie de sublimation de l'alcane pur dans l'état ordonné. Elle est égale à la somme de l'enthalpie de vaporisation et de l'enthalpie de dissolution de l'alcane (dans le même état ordonné que la phase)

$$\Delta_{\text{sub}}H_i = \Delta_{\text{vap}}H_i + \Delta_{\text{diss}}H_i \quad (3.20)$$

Quant à l'énergie d'interaction entre deux molécules différentes i et j , nous avons repris l'hypothèse selon laquelle l'énergie d'interaction entre deux molécules différentes i et j est égale

à l'énergie d'interaction entre deux molécules identiques ayant la longueur la plus courte, d'où la relation 3.21 suivante :

$$\lambda_{ii} = \lambda_{ij} \quad (\ell_i < \ell_j) \quad (3.21)$$

Remarque :

La relation entre le nombre d'atomes de carbone et l'enthalpie de sublimation des n-alcanes pairs purs, établie au premier chapitre, concerne la sublimation des phases ordonnées γ_0 et δ_0 , de structure monoclinique et triclinique. Or, la solution solide binaire se trouve dans l'état ordonné β_0 de structure orthorhombique. L'utilisation de cette relation exige donc une correction, qui prend en compte le changement d'état entre ces deux structures. Ainsi, l'enthalpie de sublimation des n-alcanes pairs, dans l'état ordonné hypothétique β_0 , s'exprime en fonction de l'enthalpie de sublimation $\Delta_{\text{sub}}H^{\gamma_0/\delta_0}$ de la phase ordonnée γ_0 et δ_0 et de l'enthalpie $\Delta H_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0}$ de la transition hypothétique $\gamma_0/\delta_0 \rightarrow \beta_0$:

$$\Delta_{\text{sub}}H^{\beta} = \Delta_{\text{sub}}H^{\gamma_0/\delta_0} - \Delta H_{\gamma_0/\delta_0}^{\beta_0} \quad (3.22)$$

Par contre, ce problème ne se pose nullement pour les n-alcanes impairs qui se trouvent dans l'état ordonné, de même structure, que la solution solide binaire. Aucun changement d'état de référence n'est alors nécessaire.

III.3.7. Représentation de la phase désordonnée $\beta(\text{Fmmm})$ par une solution idéale

Dans un premier temps, nous allons admettre que la phase β désordonnée est idéale comme la phase α -R11. En effet, on peut faire une analogie entre ces deux phases, toutes deux désordonnées, et supposer que leurs comportements thermodynamiques sont comparables.

Dans cette hypothèse, le calcul d'équilibre entre la phase ordonnée β_0 et la phase désordonnée $\beta(\text{Fmmm})$, dans le cas du système binaire $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ - $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$, conduit aux résultats représentés sur la figure 3.11.

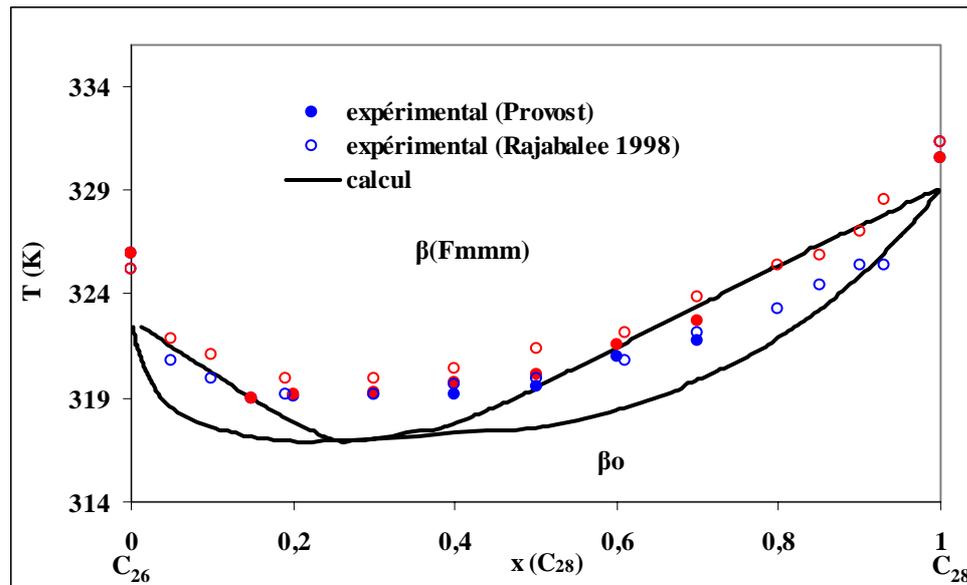


Figure 3. 11 : Restitution de l'équilibre $\beta_0/\beta(\text{Fmmm})$ du système binaire $\text{C}_{26}\text{-C}_{28}$

L'analyse de ces résultats montre des écarts importants entre les lignes d'équilibre restituées par le calcul et les mesures issues de deux sources différentes. Le même constat peut être fait pour tous les autres systèmes binaires que nous avons étudiés. Il est donc clair que la représentation de la phase désordonnée $\beta(\text{Fmmm})$ à l'aide d'un modèle de solution idéale est trop simpliste. En effet, la phase $\alpha\text{-RII}$ existe dans un domaine de température étroit, juste en dessous du liquide. Dans ce domaine, la préfusion induit un fort degré de désordre configurationnel accompagné d'un ramollissement (baisse de viscosité et augmentation des vitesses de diffusion), par conséquent une comparaison de cette phase avec la phase liquide semble tout à fait réaliste. La phase désordonnée $\beta(\text{Fmmm})$, quant à elle, présente une stabilité à plus basse température et son domaine de stabilité se trouve élargi vers les basses températures par effet d'alliage.

D'autre part, le degré de désordre de cette phase diminue quand la température baisse pour atteindre son minimum à la température d'équilibre $\beta_0/\beta(\text{Fmmm})$. L'analogie entre cette phase et la phase ordonnée β_0 semble donc plus réaliste.

Ainsi, nous proposons d'utiliser le modèle de Wilson pour décrire ces deux phases orthorhombiques. Pour prendre en compte le désordre de la phase $\beta(\text{Fmmm})$ nous introduisons une modification de ce modèle.

III.3.8. Nouvelle représentation de la phase β (Fmmm)

La phase désordonnée β (Fmmm) résultant de la transformation ordre - désordre de la phase ordonnée β_0 garde une grande analogie structurale avec cette dernière. En effet, dans la phase désordonnée, suite à un mouvement de rotation, les molécules disposent de deux orientations qu'elles occupent de manière aléatoire, quand elles adoptent, toutes, la même orientation dans la phase ordonnée. Les deux phases possèdent la même structure avec chacune son propre groupe de symétrie. On peut donc envisager de représenter ces deux phases à l'aide du même modèle d'énergie de Gibbs d'excès.

Pour le calcul des énergies d'interaction entre molécules, nous avons adopté les mêmes principes décrits auparavant, dans le cas de la phase ordonnée. L'enthalpie de sublimation de la phase désordonnée est estimée à partir de son enthalpie de fusion $\Delta_{\text{fus}}H$ et de l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H$ du liquide.

$$\Delta_{\text{sub}}H^D = \Delta_{\text{vap}}H + \Delta_{\text{fus}}H \quad (3.23)$$

L'expression des paramètres d'interaction binaires du modèle de Wilson, telle qu'elle est écrite ci-dessous :

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad \text{et} \quad \Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (3.24)$$

Les termes $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ représentent l'énergie requise pour remplacer, dans un cristal constitué d'un seul type de molécule (i par exemple), une molécule de type i par une molécule de type j différente. Cependant, ils ne peuvent pas rendre compte du désordre car les termes entropiques des λ_{ij} s'annulent mutuellement. Les termes d'interaction binaire, qui en résultent, ne dépendent donc que de l'enthalpie de sublimation des constituants purs comme le montre la relation 3.25:

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{\frac{1}{3}(\Delta_{\text{sub}}H_1 - \Delta_{\text{sub}}H_2)}{RT}\right) \quad (3.25)$$

Afin de prendre en compte l'effet du désordre, nous proposons d'introduire un paramètre d'ordre α par le biais d'un terme entropique αR . En admettant, en accord avec l'allure des diagrammes de phases expérimentaux, que l'introduction d'un alcane long dans le réseau de l'alcane court provoque une plus forte distorsion, et par conséquent un désordre plus important, que dans le cas inverse, le terme correctif porte entièrement sur un seul terme d'interaction. Cette hypothèse permet d'avoir un seul paramètre ajustable. Le nouveau paramètre d'interaction binaire Λ_{21} s'exprime alors selon :

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp \left(- \frac{-\frac{1}{3}(\Delta_{\text{sub}} H_1 - \Delta_{\text{sub}} H_2) - \alpha RT}{RT} \right) \quad (3.26)$$

III.3.8.1. Analyse du modèle de représentation de la phase désordonnée

Si l'introduction de ce terme entropique permet effectivement de décrire le désordre qui survient dans la phase β (Fmmm), nous devons alors nous attendre à ce que des valeurs de plus en plus élevées de α , qui traduisent un degré de désordre de plus en plus grand, conduisent à une diminution de l'énergie de Gibbs qui traduit une stabilisation de la phase par le désordre (élargissement du domaine de stabilité de la phase vers le centre du diagramme). Cette supposition est en accord avec les énergies de Gibbs d'excès calculées, pour différentes valeurs de α , dans le cas du système binaire $C_{24}H_{50}$ - $C_{26}H_{54}$ par exemple (figure 3.12).

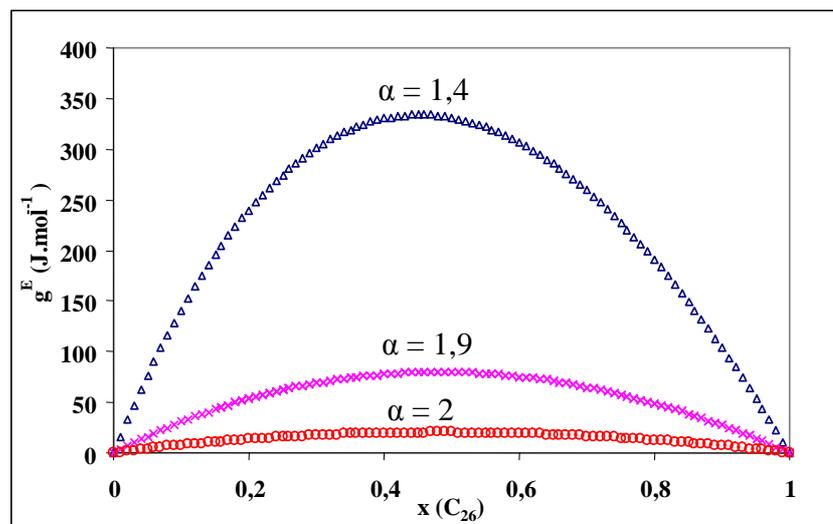


Figure 3. 12 : Energie de Gibbs d'excès de la phase β (Fmmm), calculée pour différentes valeurs de α , dans le système C_{24} - C_{26}

On peut également remarquer, comme le montre la figure 3.13, que pour une valeur de α fixée, l'augmentation de la température, en favorisant le désordre, provoque aussi une diminution de l'énergie de Gibbs d'excès de la phase désordonnée. Ce résultat est conforme aux observations expérimentales selon lesquelles le désordre augmente progressivement dans la phase β (Fmmm) au chauffage.

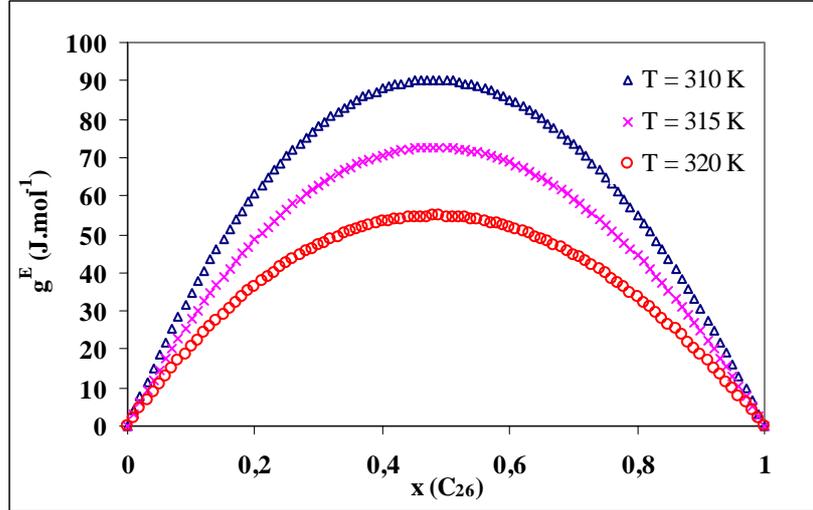


Figure 3. 13 : Energie de Gibbs d'excès de la phase β (Fmmm) du système C₂₄-C₂₆ à différentes températures ($\alpha=1,9$)

Ces observations s'étendent à l'ensemble des systèmes binaires étudiés dans ce travail. Nous pouvons donc conclure que cette modification des paramètres d'interaction binaire du modèle de Wilson permet de prendre en compte le désordre dans la phase β (Fmmm) et de décrire, au moins qualitativement, le comportement thermodynamique de celle-ci.

Par ailleurs, l'enthalpie d'excès h^E se déduit de l'énergie de Gibbs d'excès à l'aide de la relation de Gibbs-Helmoltz, soit :

$$h^E = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{g^E}{T} \right)}{\partial T} = R T^2 \left(\frac{\sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n x_j \frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial T}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij}} \right) \quad (3. 27)$$

Dans le cas d'un binaire on obtient :

$$h^E = RT^2 x_1 x_2 \left(\frac{\frac{\partial \Lambda_{12}}{\partial T}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} + \frac{\frac{\partial \Lambda_{21}}{\partial T}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (3.28)$$

En tenant compte du paramètre d'ordre, la matrice des paramètres d'interaction binaire s'écrit, en posant $L = -\frac{1}{3}(\Delta_{\text{sub}} H_1 - \Delta_{\text{sub}} H_2)$:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 1 & \frac{V_2}{V_1} \\ \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{L - \alpha RT}{RT}\right) & 1 \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

D'où finalement :

$$h^E(x, T) = L \frac{T \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{L - \alpha RT}{RT}\right) x(1-x)}{(1-x) \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{L - \alpha RT}{RT}\right) + x} \quad (3.30)$$

Les enthalpies d'excès ainsi calculées, pour différentes valeurs de α , dans le cas du mélange binaire (C_{24} - C_{26}) à 313 K sont représentées sur la figure 3.14.

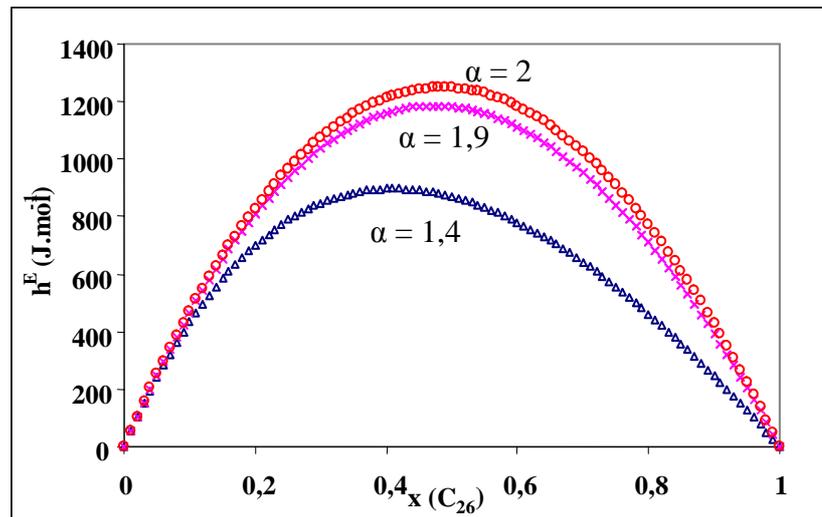


Figure 3. 14 : Enthalpie d'excès de la phase β (Fmmm) calculée à 313 K pour différentes α

Nous constatons que l'enthalpie d'excès calculée est positive. Ce résultat est en accord avec les mesures des enthalpies de formation des solutions solides de n-alcane (Briard 2003).

Ce signe positif, comme celui de l'énergie de Gibbs d'excès, traduit des interactions répulsives entre les molécules du solide binaire. Nous pouvons aussi remarquer que l'enthalpie d'excès augmente avec la valeur de α , tout comme l'entropie d'excès calculée à l'aide de la relation 3.31:

$$s^E = \frac{h^E - g^E}{T} \quad (3.31)$$

L'entropie d'excès ainsi calculée à 313 K est représentée sur la figure 3.15, elle présente bien une augmentation avec le désordre de la phase.

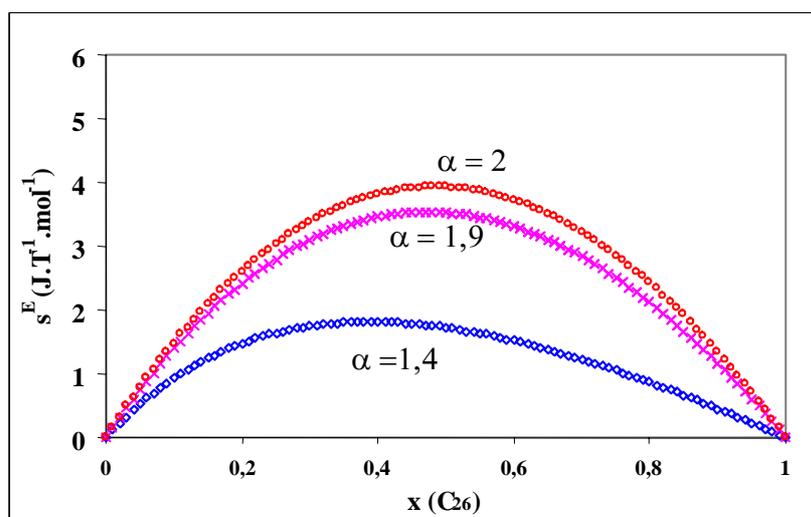


Figure 3. 15 : Entropie d'excès à 313 K pour différentes valeurs de α du système $\text{C}_{24}\text{-C}_{26}$

Nous disposons donc d'un modèle de l'énergie de Gibbs d'excès, qui semble décrire correctement les grandeurs d'excès de la phase désordonnée $\beta(\text{Fmmm})$, observée dans les mélanges binaires de n-alcanes. Nous pouvons envisager le calcul des lignes d'équilibre entre cette phase et la phase ordonnée de basse température β_0 . Ce sujet, fait l'objet des paragraphes suivants.

III.3.9. Calcul des lignes d'équilibre entre β_0 et $\beta(\text{Fmmm})$

III.3.9.1. Résultats de calcul

Pour tous les mélanges binaires étudiés, la méthode de calcul des points de conjugaison de cet équilibre est celle de la tangente commune aux courbes de l'énergie de Gibbs molaire intégrale des deux phases. Les résultats obtenus sont comparés, quand cela était possible, avec les résultats expérimentaux issus des travaux de deux auteurs différents. Les figures numérotées de 3.16 à 3.18 présentent l'ensemble de ces résultats.

Systèmes impair-pair

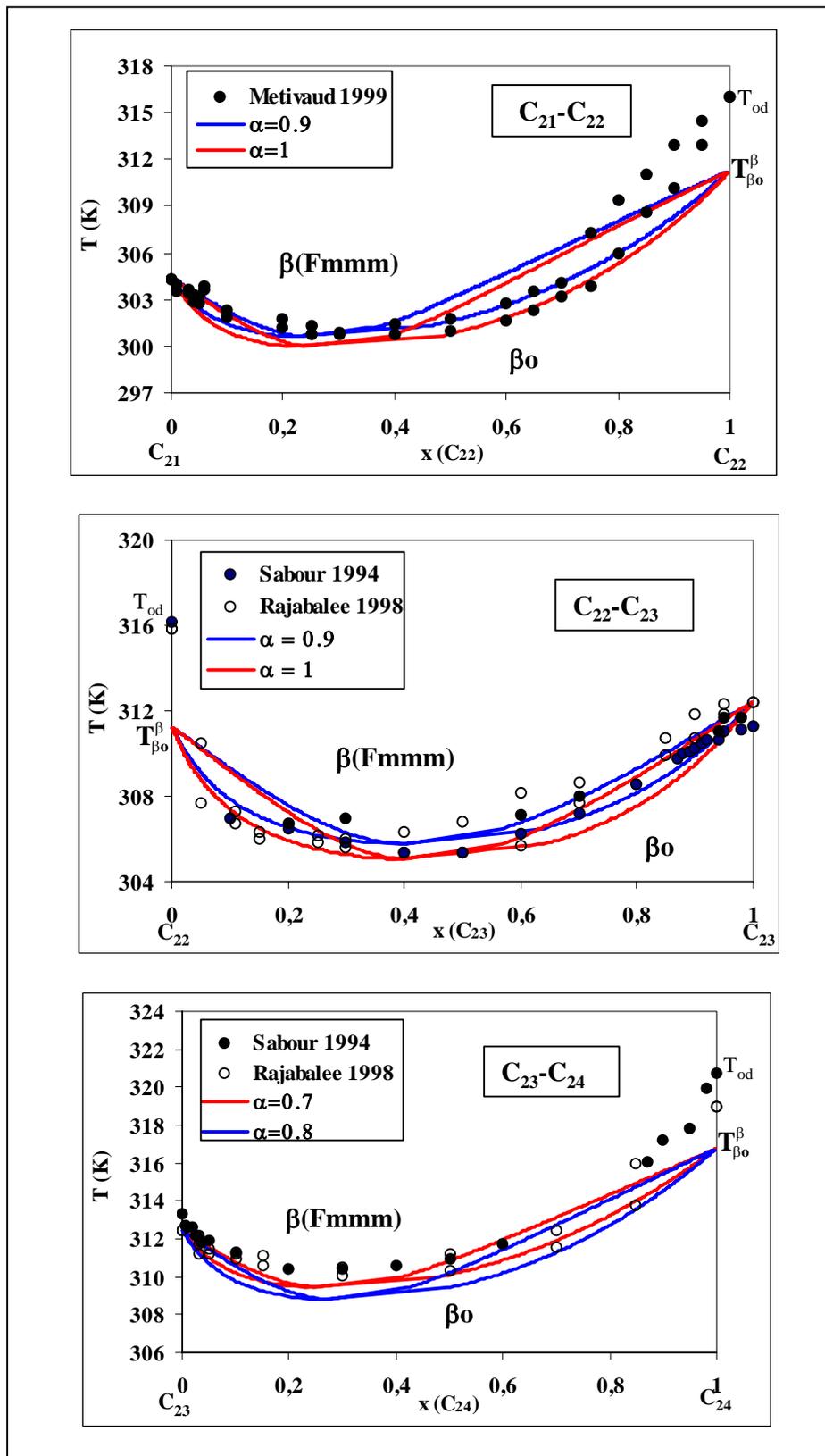


Figure 3. 16 : Equilibre $\beta_0/\beta(Fmmm)$ dans les systèmes binaires pair-impair

Systèmes impair-impair

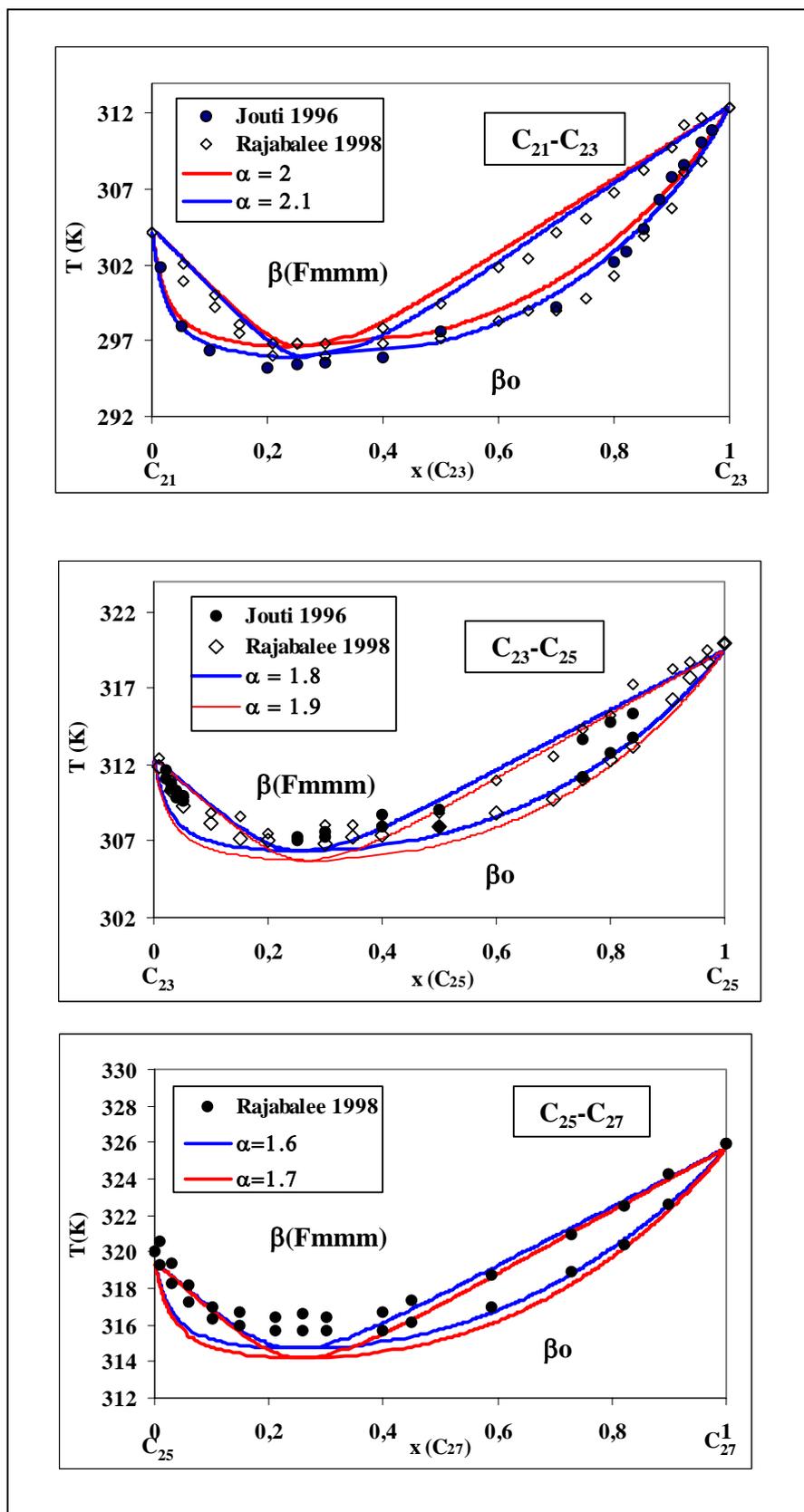
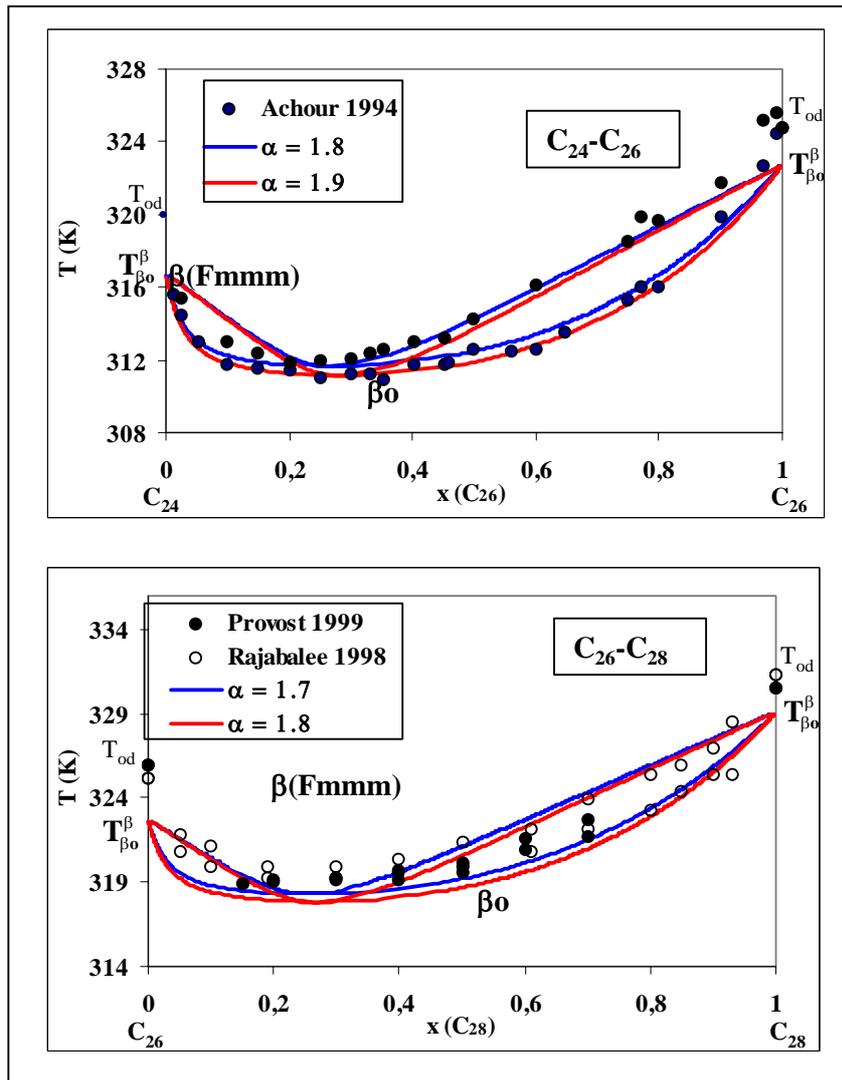


Figure 3. 17 : Equilibre $\beta_0 / \beta(Fmmm)$ dans les systèmes binaires impair-impair

Systèmes pair-pair


 Figure 3. 18 : Equilibre β_0 - $\beta(\text{Fmmm})$ dans les systèmes binaires pair-pair

III.3.9.2. Analyse des résultats

III.3.9.2.1. Données expérimentales

La comparaison des deux séries de mesures expérimentales, issues de deux travaux différents, fait apparaître un écart pouvant aller jusqu'à 3 K sur les températures de début ou de fin de la transformation $\beta_0 \rightarrow \beta(\text{Fmmm})$, et l'allure du fuseau d'équilibre s'en trouve affectée.

Ces écarts peuvent avoir, hormis la précision des mesures, des origines diverses. Le mode de préparation des échantillons, par exemple, peut avoir une incidence sur la largeur du pic de la transformation à l'état solide, comme le signalent Achour (1992), Sabour(1992) et Rajabalee (1998). D'autre part, notre expérience en calorimétrie montre que la largeur du pic de la

transformation varie avec la vitesse de chauffage et de refroidissement du calorimètre et de la quantité de la matière analysée. Si le premier phénomène est aisément corrigé par un étalonnage du calorimètre, la correction du second phénomène est beaucoup moins évidente, d'autant plus que d'un auteur à l'autre les masses des échantillons analysés ne sont pas toujours identiques.

Ces différents phénomènes rendent difficile l'estimation des températures de début et de fin de la transformation et leur comparaison.

III.3.9.2.2. Résultats du calcul

En tenant compte des analyses précédentes, l'accord obtenu entre les fuseaux d'équilibre calculés, à l'aide du modèle de l'énergie de Gibbs d'excès, tel que nous l'avons exposé auparavant, et les diagrammes expérimentaux est satisfaisant pour tous les systèmes binaires étudiés. La restitution des diagrammes de phases des sept systèmes binaires a nécessité deux séries de valeurs du paramètre α distinctes, une pour chaque groupe de diagrammes caractérisés par la même différence de taille entre constituants.

$$- 1,7 \leq \alpha \leq 2,1 \text{ pour } \Delta n_c = 2 : (C_{21}C_{23}, C_{23}C_{25}, C_{24}C_{26}, C_{26}C_{28})$$

$$- 0,6 \leq \alpha \leq 0,9 \text{ pour } \Delta n_c = 1 : (C_{21}C_{22}, C_{22}C_{23}, C_{23}C_{24})$$

Les systèmes binaires étudiés peuvent être regroupés suivant les parités et la différence de tailles de leurs constituants. On obtient ainsi les trois groupes suivants :

- systèmes impair-impair et $\Delta n_c = 2$: $C_{21}C_{23}$; $C_{23}C_{25}$
- systèmes pair-pair et $\Delta n_c = 2$: $C_{24}C_{26}$; $C_{26}C_{28}$
- systèmes pair-impair et $\Delta n_c = 1$: $C_{21}C_{22}$; $C_{22}C_{23}$; $C_{23}C_{24}$

Afin de comparer le degré de désordre de la phase β (Fmmm) pour les trois catégories de binaires de n-alcanes, nous avons tracé la variation du paramètre α en fonction de l'écart relatif

$$\frac{\Delta n}{n}$$

entre les tailles de molécules de chaque binaire (n étant le nombre d'atomes de carbone de

la molécule la plus courte). Les résultats sont fournis (figure 3.24) sous forme d'histogramme.

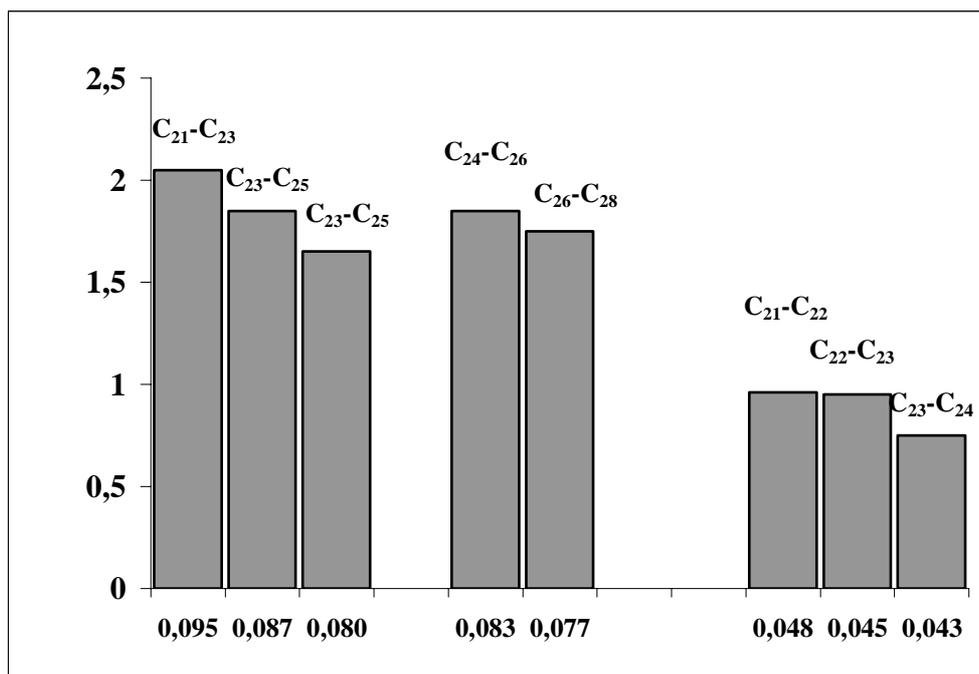


Figure 3. 19 : Variation du coefficient α en fonction de l'écart relatif $\frac{\Delta n}{n}$

La figure 3.22 montre que, dans chacun des trois groupes de systèmes binaires définis précédemment, la valeur du coefficient α diminue quand l'écart relatif entre tailles des deux constituants diminue. Une diminution est également observée lorsque l'écart absolu entre les tailles des deux molécules diminue. Nous en déduisons que le degré de désordre de la phase β (Fmmm) diminue avec la différence de taille. Ce comportement est confirmé par les résultats issus des travaux de Clavell-Grunbaum (1997), sur l'analyse du désordre configurationnel, par spectroscopie Raman, dans les systèmes binaires C₃₂-C₃₆, C₃₄-C₃₈ et C₃₆-C₄₀.

III.3.9.2.3. Qualité de la restitution de l'équilibre β_0/β (Fmmm)

Dans la plupart des cas, la branche calculée, du coté du n-alcane lourd, présente un meilleur accord par rapport à la branche calculée du coté du n-alcane léger. Nous pouvons avancer quelques explications, probables, de ce phénomène :

Dans cette partie des diagrammes de phases expérimentaux, apparaissent plusieurs solutions solides par décompositions péritectoïdes successives. En conséquence, l'hypothèse d'un continuum de solutions solides, pouvant être représenté par une phase unique est peut être à la limite de sa validité.

Une autre explication réside, sans doute, au fait que le modèle utilisé ne prend pas bien en compte la dissymétrie des distorsions induites par la substitution d'un alcane par l'autre dans les deux parties extrêmes des diagrammes de phases.

Néanmoins, l'écart moyen d'environ 2,5 K, entre les températures calculées et les températures mesurées dans ces zones, est tout à fait acceptable au regard de la précision et de la reproductibilité des résultats expérimentaux.

On peut aussi remarquer que les systèmes binaires, contenant au moins un n-alcane pair (pair-pair et pair-impair), présentent un désaccord important entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé du côté riche en n-alcane pair. Ce comportement doit être lié au fait que dans ce domaine de composition la transition $\beta_0 \rightarrow \beta(\text{Fmmm})$ est une transition hypothétique, comme pour les n-alcanes pairs purs, et les phases réellement en équilibre dans cette zone, sont la phase ordonnée γ_0 ou δ_0 et la phase désordonnée $\alpha\text{-RII}$ et non β_0 et $\beta(\text{Fmmm})$.

III.3.9.2.4. Propriétés des corps purs

Les points d'intersection des deux courbes d'équilibre (T,x) et de l'axe de la température nous donnent la température de la transition de la phase ordonnée β_0 vers la phase désordonnée $\beta(\text{Fmmm})$.

Dans le cas des n-alcanes impairs, pour qui cette transition est réelle, la température ainsi déterminée coïncide parfaitement avec la température mesurée.

Dans le cas des n-alcanes pairs, pour qui la transition est hypothétique, les températures de transition estimées à partir des diagrammes binaires calculés, pour les systèmes pair-pair et pair-impair, sont regroupées dans le tableau 3.8.

	C ₂₂	C ₂₄	C ₂₆	C ₂₈
C ₂₂ -C ₂₃	311	-	-	-
C ₂₃ -C ₂₄	-	316.75	-	-
C ₂₄ -C ₂₆		316.25	322.25	-
C ₂₆ -C ₂₈	-	-	322.5	329
$T_{\beta_0}^{\beta}$ ^b	308.6	316.1	322.7	328.5

Tableau 3. 8 : Températures de la transition de phase $\beta_0 \rightarrow \beta(\text{Fmmm})$ estimées à partir diagrammes de phases calculées

Ces températures sont nettement inférieures à la température de transition ordre-désordre de n-alcane pair ($\gamma_0/\delta_0 \rightarrow \alpha\text{-RII}$) mesurée. Ce résultat, est conforme aux prévisions faites à partir du diagramme des énergies de Gibbs, sur la base de la stabilité relative des différentes phases des corps purs (§ 3.5.2.2).

Nous constatons que l'accord entre ces températures et celles issus de l'extrapolation de la température $T_{\beta_0}^{\beta}$ de la transition $\beta_0 \rightarrow \beta(\text{Fmmm})$, mesurée sur les n-alcane impairs et les n-alcane pairs lourds ($n_c > 34$) et figuré sur la dernière ligne du tableau 3.8 est très satisfaisant.

Nous vérifions ainsi la bonne cohérence de l'ensemble des corrélations, établies pour les propriétés des corps purs, et des extrapolations qui en sont faites, ainsi que la validité de notre modèle de représentation des l'énergies de Gibbs d'excès des solution solides binaires.

III.4. CONCLUSION

Ce chapitre est consacré à la modélisation des diagrammes de phases des n-alcane consécutifs. Notre travail s'est orienté principalement sur le problème de la représentation de l'écart à l'idéalité de chaque phase en équilibre. Deux équilibres sont étudiés :

- L'équilibre entre la phase désordonnée $\alpha\text{-RII}$ et le liquide.
- L'équilibre entre la phase ordonnée β_0 et la phase désordonné $\beta(\text{Fmmm})$

Concernant l'équilibre $\alpha\text{-RII}$ /liquide, ces deux phases sont considérées comme idéales. Cette considération est indépendante de la différence de taille entre les molécules constituantes

^b Température de transition hypothétique $\beta_0 \rightarrow \beta(\text{Fmmm})$ extrapolée

du mélange ($\Delta n_c = 1$ ou 2 dans les cas étudiés ici). Pour l'ensemble des systèmes étudiés, les températures d'équilibre sont restituées avec un écart maximum de 1 K. Une étude de l'influence de la différence de taille, sur cet équilibre, a été réalisée en introduisant une entropie d'excès de la phase liquide (la phase α -RII reste idéale). Le modèle de Flory Huggins, utilisé à cette fin, montre que la différence de taille modifie très peu les lignes d'équilibres calculés. Néanmoins, la ligne de solidus présente une certaine sensibilité à l'écart entre les longueurs des constituants du binaire, ce qui suggère un léger écart à l'idéalité de cette phase.

Quant à l'équilibre $\beta_0/\beta(\text{Fmmm})$, notre hypothèse de départ est de considérer que les phases ordonnées de basses températures forment un continuum sur tout le domaine de composition, et elles sont représentées par une solution solide unique. Pour les calculs de cet équilibre, la méthode de la tangente commune a été utilisée. Cette méthode a l'avantage d'un suivi graphique, qui permet le choix optimal des variables d'initialisation. Le calcul des énergies de Gibbs molaires intégrales des deux phases est rendu aisé par le choix d'une température de référence dans le domaine des phases solides ordonnées ($T_{\text{ref}} = 296$ K) associé à des mesure d'enthalpies de dissolution des corps purs à cette même température.

Les propriétés thermodynamiques des phases métastables et hypothétiques, ainsi que les grandeurs thermodynamiques des transitions de phase réelle ou hypothétiques nécessaires dans l'établissement des diagrammes ont été calculées à partir des corrélations établies pour les corps purs, par extrapolation en fonction de la température ou en fonction du nombre d'atomes de carbone, selon le cas.

Pour mener, de manière satisfaisante, le calcul de l'équilibre entre la phase ordonnée β_0 (continuum) et la phase désordonnée $\beta(\text{Fmmm})$, nous avons modifié l'énergie de Gibbs d'excès de la phase désordonnée du modèle de Wilson. Pour prendre en compte le désordre structural nous avons donc introduit un paramètre d'ordre α . Une analyse de l'évolution de l'énergie de Gibbs d'excès avec le degré de désordre de la phase est réalisée afin de justifier l'introduction de ce paramètre. Le calcul des lignes d'équilibre nous a permis de dégager les points suivants :

- Les lignes d'équilibre sont restituées par le modèle de Wilson en prenant en compte la contribution du désordre à l'énergie d'interaction dans la phase désordonnée.
- Le degré de désordre de la phase $\beta(\text{Fmmm})$ diminue avec les différences absolue et relative de la taille, en accord avec les résultats expérimentaux d'autres auteurs.

- Les températures de transition $\beta_0 \rightarrow \beta(\text{Fmmm})$, hypothétique, des n-alcane pairs, déterminées à partir des diagrammes de phases calculés sont en bon accord avec celles estimées à partir des températures de transition réelles $\beta_0 \rightarrow \beta(\text{Fmmm})$, de leurs homologues impairs.

CHAPITRE IV

ETUDE DE SOLUBILITE DES CIRES

PARAFFINIQUES

IV.1. INTRODUCTION

Les n-alcanes sont des constituants importants du pétrole brut « paraffinique » et de ses dérivés. Ils peuvent cristalliser à basse température dans les conduites ou dans les filtres au cours des traitements et de l'acheminement des produits pétroliers. Dans certains cas (déparaffinage des huiles), ils font partie des produits indésirables et leur cristallisation est provoquée afin de les éliminer. La compréhension et la modélisation des phénomènes régissant la cristallisation des n-alcanes dans les fluides pétroliers complexes s'avèrent indispensables pour optimiser ces opérations. Elles sont indissociables d'une connaissance des comportements thermodynamiques et des structures des dépôts de paraffines. Mener des études expérimentales adéquates pour l'acquisition de ces connaissances est primordiale et pour cela, il faut disposer de mélanges « modèles », de composition connue ou presque. Les cires paraffiniques semblent tout à fait indiquées pour remplir cette tâche.

Les travaux ici présentés, s'inscrivent dans la continuité des études menées au laboratoire sur le comportement thermodynamique et structural des cires paraffiniques, synthétiques ou d'origine pétrolière, et de leur cristallisation. Dans cette optique, nous avons axé notre étude sur le comportement des cires commerciales en présence d'un solvant et sur l'influence d'un composé polyaromatique sur leur cristallisation. Nous nous sommes limités à des composés à trois cycles aromatiques à cause des températures de fusion trop élevées de ces composés, inaccessibles avec nos appareils de mesure.

Après une brève présentation des principaux résultats de la littérature relatifs aux cires paraffiniques, nous présenterons les résultats de l'étude de la solubilité des cires dans un solvant (C₁₄), seules et en présence d'un composé aromatique. La dernière partie a pour objet d'établir le diagramme ternaire (phénanthrène – cire – solvant) afin de cerner l'influence de l'ajout d'un aromatique sur la solubilité de la cire.

IV.2. GENERALITES SUR LES CIRES PARAFFINIQUES

Il existe deux catégories de cires selon leurs origines : les cires naturelles (animales, végétales, fossiles) et les cires de synthèse (cire Fischer Tropsch). Chaque type possède ses propres caractéristiques et ses propres utilisations. Elles possèdent néanmoins un caractère commun : leur structure. En effet, à l'état solide, elles ont une structure lamellaire, c'est-à-dire que les molécules s'empilent en couches successives, avec une seule ou plusieurs

périodicités d'empilement qui dépendent de la longueur des chaînes des molécules (Kreger 1951).

Dans le cadre de cette étude, nous allons traiter uniquement des cires paraffiniques d'origine pétrolière (coupes de déparaffinage) ou des cires synthétiques obtenues par fusion de n-alcanes purs.

IV.2.1. Composition des cires.

Les cires de pétrole ainsi que les cires Fischer-Tropsch sont majoritairement constituées d'hydrocarbures saturés (n-alcanes et isoalcanes) avec de faibles teneurs en composés aromatiques. Nous nous intéressons particulièrement à la composition en n-alcanes (composés majoritaires de la cire). Vu le nombre élevé des constituants (20 à 35), les compositions du mélange sont représentées par une fonction de distribution bien définie. On distingue deux sortes de distributions courantes :

- La distribution normale logarithmique, rencontrée surtout dans les cires d'origine pétrolière issue du déparaffinage du pétrole et les cires synthétiques Fischer-Tropsch.
- La distribution exponentielle décroissante, caractéristique de la composition des n-alcanes dans les bruts pétroliers paraffiniques.

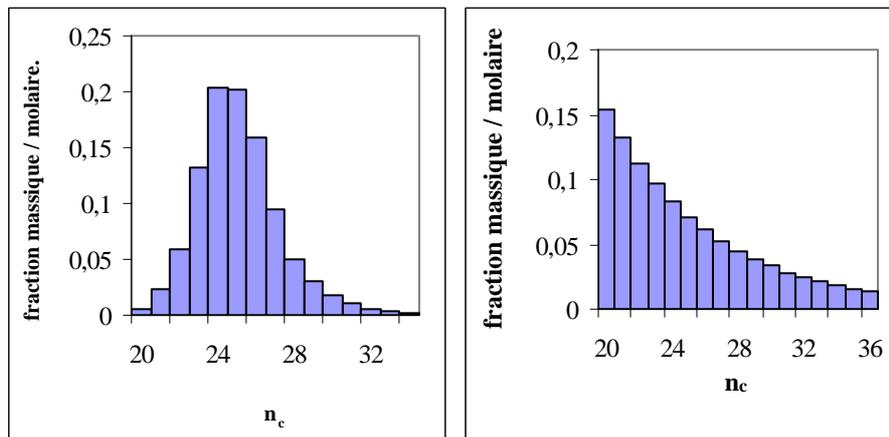


Figure 4. 1 : Distribution des n-alcanes dans les cires

La distribution des n-alcanes dans une cire est caractérisée par ces deux paramètres : le nombre d'atomes de carbone moyen et l'écart-type de la distribution. Ces paramètres sont donnés par les relations suivantes :

$$\text{Nombre de carbones moyen : } \bar{nc} = \sum_{i=1}^n x_i nc_i \quad (4.1)$$

$$\text{Écart type : } \sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left(nc_i - \bar{nc} \right)^2} \quad (4.2)$$

x_i et nc_i sont la fraction molaire et le nombre d'atomes de carbone du constituant i et n est nombre total de constituants.

IV.2.2. Comportement des cires à distribution exponentielle décroissante

Une étude récente (Briard 2003) menée au laboratoire sur des mélanges synthétiques, à distribution exponentielle décroissante, avec un nombre de constituants allant de 14 à 22 (telles que C₂₂-C₃₆, C₂₁-C₃₆,... C₁₄-C₃₆), montre qu'à la température ambiante les mélanges forment plusieurs solutions solides, de périodicités d'empilement différentes suivant le nombre de constituants du mélange. Les phases, qui coexistent, ont toutes une structure orthorhombique isostructurale à la phase β' observée sur les mélanges binaires.

Au cours de la cristallisation d'un mélange de distribution exponentielle décroissante, la première phase qui apparaît est une phase désordonnée à l'état rotator α -R_{II}. Elle se charge progressivement en n-alcanes les plus légers, au fur et à mesure que la température diminue. Un processus de démixtion en phase solide ou de co-cristallisation donne naissance à plusieurs phases solides dont le nombre dépend de l'étendue de la distribution du mélange.

IV.2.3. Comportement des mélanges à distribution normale logarithmique ou gaussienne

Les résultats de l'analyse par diffraction des Rayons X obtenus par Dirand (1998) et Chevallier (1999a) sur les cires commerciales contenant 20 à 33 n-alcanes consécutifs de C₂₀ à C₅₂, montrent que les mélanges multiparaffiniques de distribution normale logarithmique cristallisent en une solution solide orthorhombique, unique, isostructurale aux phases intermédiaires ordonnées β' rencontrées dans les systèmes binaires (chapitre 2). Ces résultats sont confirmés par les analyses récentes de cires industrielles présentant des caractéristiques compositionnelles et statistiques similaires. (Laine 2005).

Une analyse fine des diffractogrammes indique que le nombre d'atomes de carbone calculé à partir de la corrélation entre le paramètre cristallographique c et la longueur des

chaînes carbonées des n-alcanes impairs (chapitre 1) est égal, à un carbone près, au nombre d'atomes de carbone moyen de la distribution, déterminé par analyse chromatographique. Au niveau structural, ceci signifie que l'épaisseur des couches moléculaires est imposée par le n-alcane majoritaire du mélange. Ce qui correspond approximativement au nombre d'atomes de carbone moyen de la distribution. L'insertion des molécules longues ou courtes modifie seulement l'épaisseur de l'espace interlamellaire. La comparaison des deux moyennes, cristallographique et compositionnelle, permet d'accéder au volume d'excès de la phase solide, d'où la valeur d'excès du paramètre cristallin c .

La corrélation qui permet de déterminer le nombre d'atomes de carbone moyen de la distribution à partir du paramètre c est :

$$n_c(\text{nm}) = \frac{c - 0,3842}{0,2545} \quad (4.3)$$

Lorsque la cire contient une quantité importante de non n-alcanes (isoalcanes, naphènes...), la différence entre le nombre moyen d'atomes de carbone de la distribution déterminé par diffraction des rayons X et celui déterminé par CPG devient supérieure à 1. Cette différence est due au désordre conformationnel engendré par la présence de ramifications au sein de l'espace interlamellaire (Dorset (1995), (1999), Basson (1992), Laine (2005))

Un modèle structural, compatible avec un solide monophasique et une périodicité unique équivalente à celle de l'alcane majoritaire de la distribution, est proposé dans la littérature (figure 4.2) pour schématiser le mode d'arrangement des molécules dans les cristaux des mélanges multiparaffiniques de distribution normale logarithmique,

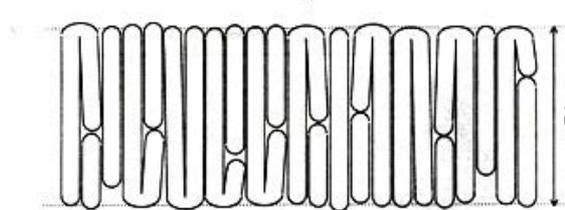


Figure 4. 2 : Modèle d'empilement moléculaire des mélanges de distribution gaussienne

Dans ce mode d'empilement, les molécules longues peuvent se replier de manière à rester intégralement dans la couche moléculaire ou traverser l'espace interlamellaire et appartenir à plusieurs couches en même temps. Les molécules courtes peuvent s'associer

entre elles ou avec des molécules plus longues de manière à combler le maximum de vide et à conserver la période d'empilement des groupes méthylènes dans les deux directions latérales a et b.

Une étude récente, effectuée au laboratoire (Laine 2005) sur les mélanges de distribution gaussienne composés uniquement de n-alcane linéaires, montre que l'écart-type de la distribution influe sur le taux de phases amorphes dans le solide ainsi que le nombre de phases solides cristallisées à la température ambiante.

Lorsque la température augmente, les cires paraffiniques solides, de distribution normale logarithmique ou gaussienne, présentent une évolution similaire à celle des solutions solides intermédiaires, orthorhombiques, rencontrées dans les mélanges binaires et ternaires. Elles subissent des transitions solide-solide qui conduisent à la formation de nouvelles phases désordonnées : β (Fmmm) et α -RII. Cependant, le nombre de transitions avant la fusion et la succession de ces phases désordonnées diffère d'une cire à une autre (Chevallier 1999 b, Retief 1983, Craig 1998 et Laine 2005).

IV.3. ETUDE DES SOLUBILITES DES CIRES DANS UN SOLVANT

Depuis de nombreuses années, des études relatives à la solubilité des cires commerciales dans un solvant constitué d'un n-alcane léger (n-décane, n-tétradécane...) sont menées au laboratoire. Dans le souci de garder une cohérence et une continuité, nous avons repris les mêmes notations que celle des travaux précédents. On remarque, également, que les cires et le solvant que nous avons utilisés au cours de cette étude sont les mêmes que celles étudiées dans les travaux de Dirand (1998) et Chevallier (2000 a, 2000 b)

IV.3.1. Résultat antérieur sur les solubilités de la cire 1 dans le n-tétradécane.

La cire commerciale employée dans le cadre de cette étude, notée Cire 1, provient de la société Prolabo. Elle est issue d'un déparaffinage d'une huile lubrifiante et elle est caractérisée par son point de fusion (paraffine 52-54 °C). L'analyse chromatographique a montré qu'elle est constituée, en majeure partie, de n-alcane (93,69%) de C₂₀ à C₄₂. L'histogramme de répartition est représenté sur la figure 4.3. Les résultats détaillés de l'analyse chromatographique correspondants sont groupés dans l'annexe 5. Le n-tétradécane est fourni par la société Fluka. Sa pureté déterminée par chromatographie en phase gazeuse est d'environ 99 %.

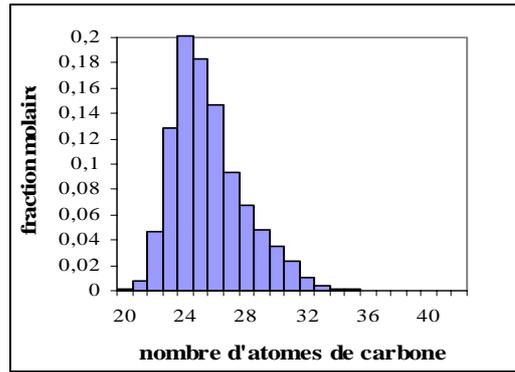


Figure 4. 3 : Distribution des n-alcane de la Cire 1

L'examen par diffraction des rayons X, à température variable, permet d'établir l'évolution des phases de la cire en fonction de la température, selon le schéma de la Figure 4.4. On note ainsi le passage par les phases désordonnées β (Fmmm) et α -RII. (Chevallier 1999,2000)

$T_{od} = 302,85$	$T_{dd} = 307,65K$	$T_{\alpha} = 308,35$	$T_{fus} = 325,55$
β'	$\beta' + \beta(Fmmm)$	β -RI (Fmmm) + α -RII	α -RII
			Liquide

Figure 4. 4 : Succession des phases en fonction de la température de la cire 1.

L'étude de la solubilité de la cire 1 dans le n-tétradécane a été effectuée, au laboratoire, par Chevallier et al (2000a), par couplage de deux méthodes complémentaires : l'analyse thermique simple et différentielle (ATS-ATD) et diffraction des Rayons X. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante.

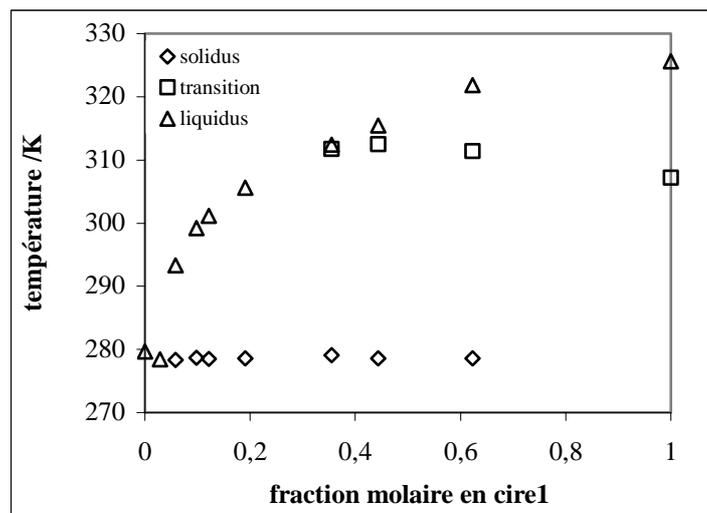


Figure 4. 5 : Diagramme isoplèthe cire1 -n-tétradécane.

La figure 4.5 montre que le diagramme isoplèthe Cire 1-C₁₄ est un diagramme de type eutectique binaire avec une miscibilité mutuelle de la cire et du solvant nulle à l'état solide.

L'analyse compositionnelle du solide déposé, à différentes températures, a été réalisée en collaboration avec l'équipe des Hautes Pressions du Laboratoire des Fluides Complexes de l'Université de Pau. Les résultats montrent que le premier solide déposé contient déjà tous les n-alcanes constituant de la cire, et présente un nombre d'atomes de carbone moyen supérieur à celui de la cire (environ 2 atomes de carbone de plus). Quand la température décroît, cette moyenne diminue et la concentration en n-alcanes légers augmente dans la solution solide. L'analyse par diffraction des rayons X montre clairement que le solide déposé n'est constitué que d'une seule phase.

IV.3.2. Problématique et objectif de notre étude

Il ressort de cette étude expérimentale que le solide déposé ne contient pas de solvant. De plus, les cires de distribution normale logarithmique peuvent être assimilées, au cours de la cristallisation, à un n-alcane hypothétique (pseudo alcane) dont la longueur correspond à celle estimée à partir de la mesure du paramètre cristallographique c du mélange, par la relation 4.3 présentée plus haut. Ces résultats soulèvent quelques questions :

1- Etant donné que la cire de distribution normale logarithmique se comporte comme un pseudo constituant, le diagramme de solubilité de la cire dans le C₁₄ est-il comparable à celui d'un corps pur ayant un nombre d'atomes de carbone équivalent à la moyenne de la cire, dans le même solvant ?

2- Vu que cette cire ne contient que 6,3% en masse de n-alcanes non linéaires, quel est l'influence de ces constituants sur la solubilité de la cire?

Afin de répondre à ces questions, nous avons mené une étude expérimentale de la solubilité d'un n-alcane pur et d'une cire, répondant à ces caractéristiques, dans le n-tétradécane,

IV.3.3. Choix des systèmes étudiés

L'analyse chromatographique indique que le nombre d'atomes de carbone moyen de la cire¹ est égal à 25,6. Par ailleurs, cette cire présente, en fonction de la température, une succession de phases similaire à celle d'un alcane pur impair (chapitre 1). Compte tenu de ces

critères, le choix du n-alcane pur s'est porté sur le n-pentacosane ($C_{25}H_{52}$). Ce dernier est fourni par la société Fluka avec une pureté égale à 98%.

En ce qui concerne la deuxième question, soulevée plus haut, nous avons opté pour une cire commerciale, dénommée cire 4, plus riche en alcanes ramifiés avec une distribution de alcanes linéaires plus large que la cire 1. En effet l'analyse chromatographique de la cire 4 a révélé que celle ci contient seulement 76,72% de n-alcane répartis entre C_{20} - C_{52} (la cire 1 s'arrête à C_{42}). Elle provient du même fournisseur que la cire 1. Elle est caractérisée par sa température de fusion entre $60^{\circ}C$ - $62^{\circ}C$. La distribution des n-alcanes dans la cire 4 est présentée sur la figure 4.6.

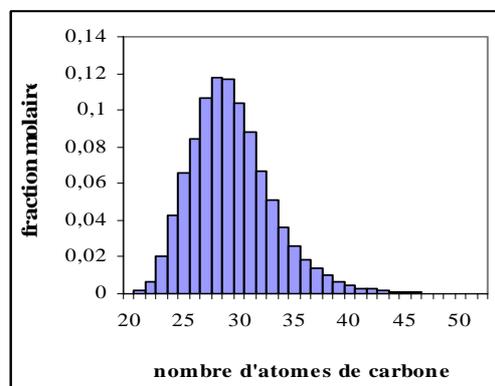


Figure 4. 6 : Distribution des n-alcanes de la Cire 4

IV.3.4. Techniques expérimentales et protocole d'expérimentation

Les diagrammes de solubilité sont déterminés en adoptant les mêmes techniques d'analyse que précédemment.

L'analyse thermique simple et différentielle permet de déterminer rapidement et avec une bonne précision les températures de changements de phases. La température étant mesurée au sein même de l'échantillon, la précision du dispositif est au maximum de $\pm 0,5$ K. Le mélange, préparé par fusion, est refondu dans le creuset de mesure pour assurer son homogénéité. L'échantillon est soumis à un cycle de refroidissement-chauffage à 1 K/min, de l'état liquide jusqu'à la solidification complète du mélange. L'intervalle de température ainsi exploré s'étend entre 262 K et 353 K. Cette gamme de température permet d'assurer la cristallisation du solvant et d'obtenir une bonne ligne de base. La quantité de matière analysée est maintenue identique d'un mélange à l'autre (~130 mg).

La diffraction des rayons X permet, quant à elle, de dénombrer et d'identifier les caractéristiques et la nature des phases qui cristallisent. Notre dispositif de diffraction des RX est équipé d'un module à effet Pelletier qui permet de chauffer ou de refroidir le porte échantillon. L'échantillon peut ainsi être analysé à toutes températures comprise entre 253 K et 333 K. L'analyse par diffraction des rayons X est effectuée au chauffage (par pallier successif de température croissante) à partir d'une température inférieure au point de cristallisation du solvant et jusqu'à l'état liquide. Les échantillons sont soigneusement enfermés dans une petite cuve en plastique pour éviter la volatilisation du solvant.

IV.3.5. Comparaison de la cristallisation d'une cire paraffinique et d'un n-alcane pur dans le C₁₄

Afin de comparer la solubilité de la cire 1 ($\bar{n}c = 25,6$) à celle de n-pentacosane dans C₁₄, nous déterminons le diagramme de phases binaire C₁₄-C₂₅. Dans le but d'avoir plus de cohérence entre les données expérimentales, nous avons suivi la même démarche que celle de Chevallier et al (2000) pour déterminer le diagramme de solubilité de la cire 1 dans C₁₄.

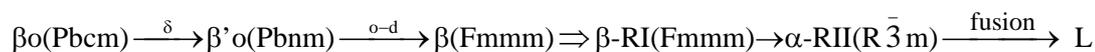
IV.3.5.1. Comportement du mélange à 273 K

L'analyse par diffraction des rayons X effectuée sur des mélanges C₂₅-C₁₄, de différentes compositions, montre qu'à 273 K le n-pentacosane et le n-tétradécane cristallisent séparément, chacun à l'état pur. En effet, les raies caractéristiques des phases cristallines $\gamma_0(\bar{P}1)$ de n-tétradécane et $\beta_0(\text{Pbcm})$ de n-pentacosane sont observées simultanément sur les diffractogrammes enregistrés à 273 K. Cette observation confirme que les deux constituants ne sont pas miscibles à l'état solide. Ils forment deux phases solides distinctes.

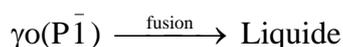
IV.3.5.2. Comportement du mélange en fonction de la température

Concernant les structures des deux alcanes purs, les séquences de succession de phases en fonction de la température, observées par diffraction des RX, se présentent de la manière suivante :

n-pentacosane C₂₅ :



n-tétradécane C₁₄ :



Les températures de changement de phases observées dans les corps purs et dans leurs mélanges sont mesurées par l'analyse thermique simple et différentielle. La figure 4.7 présente quelques exemples de thermogrammes obtenus pour des mélanges de C₁₄ et de C₂₅.

Le premier pic, observé pour toutes les compositions, apparaît systématiquement à la même température $T_E = 278,6$ K et son intensité décroît en fonction de la composition molaire en C₂₅. A partir d'une fraction molaire de 0,898 en C₂₅, un autre pic endothermique est observé à la même température que la transition ordre-désordre du C₂₅ pur ($T=320,7$ K). Cette observation permet de conclure que le solide déposé est constitué de C₂₅ pur.

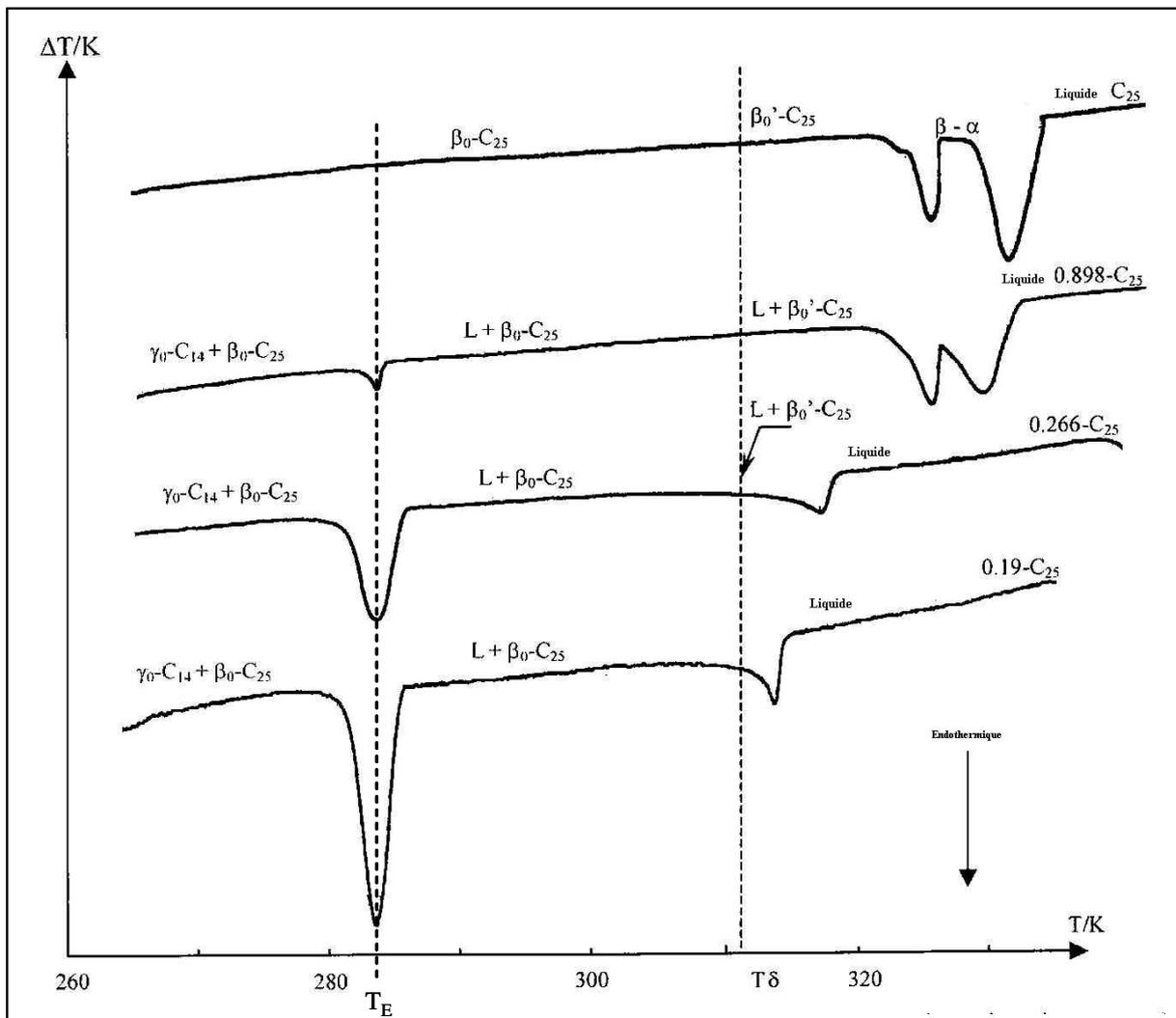


Figure 4. 7 : Thermogrammes d' ATD, enregistrés pour différents mélanges

Les résultats des dépouillements des thermogrammes (ATD-ATS) associés à l'exploitation des diffractogrammes, sont regroupés en annexe 4. Le thermogramme de

n-pentacosane pur ne fait pas apparaître le pic relatif à la transition δ ($\beta_0(\text{Pbcm}) \rightarrow \beta'_0(\text{Pbnm})$) car son enthalpie de transition est très faible. La température de transition T_δ est obtenue par diffraction des rayons X (Figure 4.7). L'ensemble de ces résultats met en évidence :

- i) la présence d'un point invariant et d'un palier à la température $T_E = 278,6$ K.
- ii) la cristallisation du C_{25} pur dans la solution liquide.
- iii) la non miscibilité des deux constituants à l'état solide à des températures inférieures à celle du palier T_E .

Ces observations nous conduisent à proposer un diagramme de phases (figure 4.8) avec une solidification eutectique, , pour représenter le système binaire (C_{14} - C_{25}).

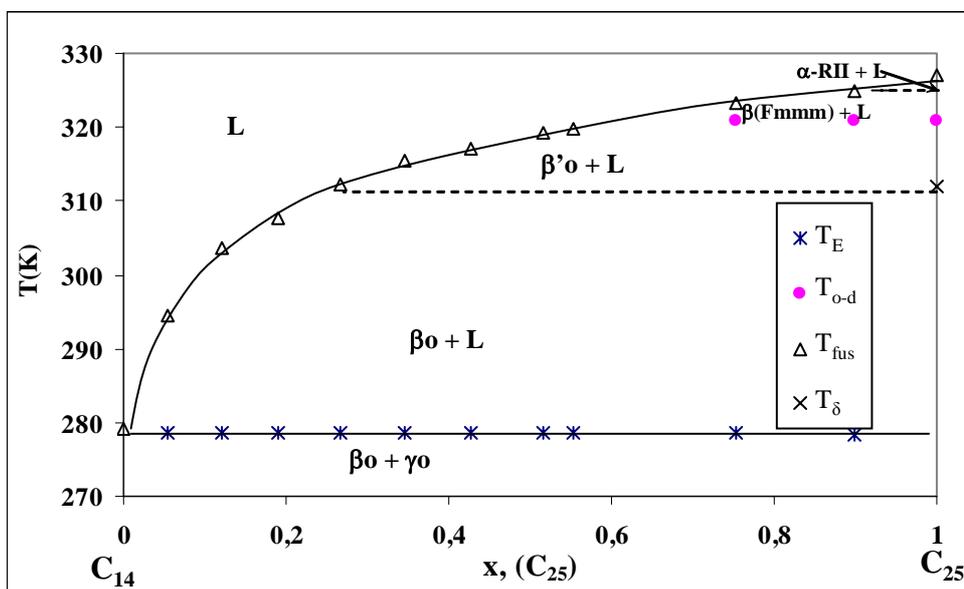


Figure 4. 8 : Diagramme de phases du système binaire (C_{14} - C_{25})

IV.3.5.3. Comparaison des deux diagrammes

Afin de comparer les solubilités du C_{25} et de la Cire 1 dans le tétradécane, les diagrammes de phases relatifs aux deux systèmes binaires (C_{25} - C_{14}) et (cire- C_{14}), établis par les mêmes méthodes, sont représentés sur la même figure 4.9. A l'analyse de cette figure nous pouvons conclure que :

- i) Les deux diagrammes expérimentaux sont pratiquement superposables dans tout le domaine de concentration.
- ii) Le palier eutectique se trouve sensiblement à $T_E = 278,6$ K dans les deux diagrammes

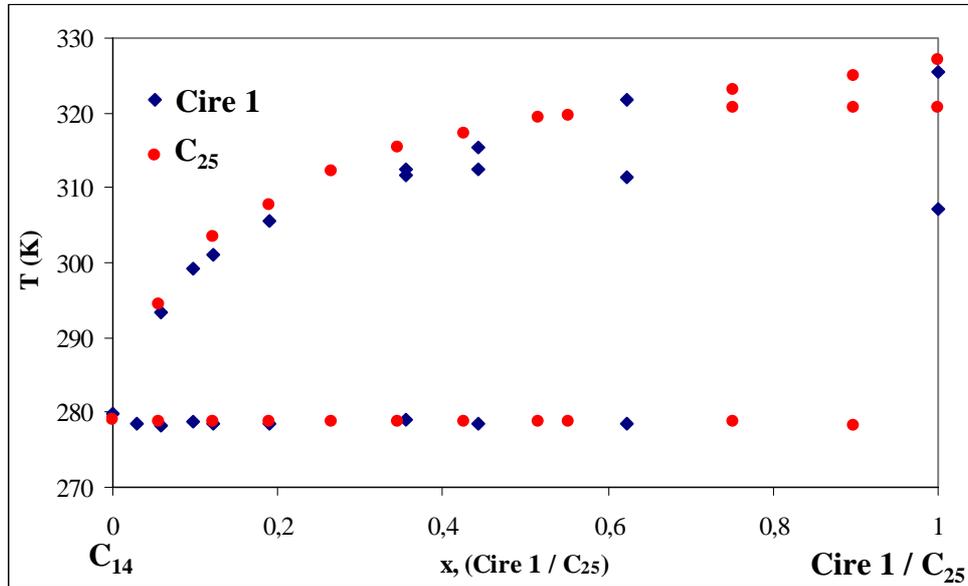


Figure 4. 9 : Comparaison des deux diagrammes C₁₄-C₂₅ et C₁₄-Cire1

- iii) Dans le domaine de température où C₂₅ et la cire 1 se trouvent à l'état solide ordonné, la cire est plus soluble que le C₂₅ dans C₁₄. Cette différence de solubilité s'explique par la différence du degré d'ordre des phases qui se dissolvent. La diversité des tailles des molécules du mélange, induit un désordre de conformation plus important dans la phase orthorhombique β' de la cire que celui de la phase orthorhombique β_0 (Pbcm) du corps pur (C₂₅). Cette explication se trouve appuyée par le fait que, à plus hautes températures, quand la cire et le C₂₅ sont tous deux dans l'état désordonné rotator α -RII, cette différence de solubilité s'estompe. En effet, on peut admettre que le désordre de structure, qui survient dans les deux solides, nivelle cette différence de comportements.

Remarque : L'extrapolation de la courbe de la solubilité de la cire ou de n-C₂₅ à l'état rotator vers les basses températures (figure 4.10), indique que la solubilité de la phase désordonnée serait supérieure à celle de la phase ordonnée. Ainsi, le désordre favorise, la dissolution du solide.

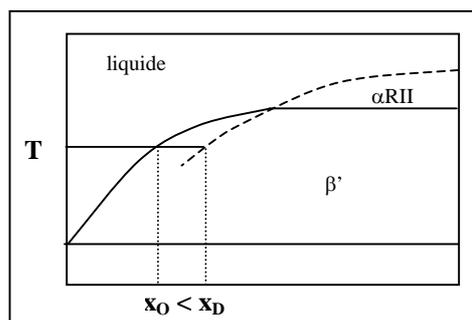


Figure 4. 10 : Effet du désordre sur la solubilité

Pour cette même raison, la température de transition ordre-désordre de la Cire 1 est très inférieure à celle de C_{25} . Ceci indique que le désordre conformationnel se conduit prématurément vers le désordre structural. La différence entre les températures de fusion est beaucoup moins importante, les deux solides étant dans l'état désordonné rotator α -RII

IV.3.5.4. Conclusion

La cristallisation d'une cire industrielle, composée en majeure partie de n-alcanes, dans C_{14} est quasiment identique à celle d'un n-alcane (C_n) pur dont le nombre d'atomes de carbone n est égal à la partie entière du nombre d'atomes de carbone moyen de la cire. La similitude entre les deux diagrammes de phases permet encore de confirmer que la cire1 se comporte comme un pseudoconstituant et elle peut être représentée par un n-alcane pur à nombre impair d'atomes de carbone et de poids moléculaire comparable au poids moléculaire moyen de la cire. Les différences essentielles entre le comportement de la cire et celui du n-alcane sont liées au désordre conformationnel plus important dans un mélange multiconstituants (cire) que dans un constituant pur.

IV.3.6. Cristallisation d'une cire paraffinique de forte teneur en non n-alcanes et de plus large distribution.

Intéressons-nous maintenant à l'influence du taux de non n-alcanes et de la largeur de la distribution sur le comportement à la cristallisation de la cire dans un solvant. Pour apporter une réponse à cette question nous avons étudié la solubilité d'une cire commerciale, dénommée Cire 4, d'un poids moléculaire moyens plus élevé ($\overline{nc} = 29,4$ alors que celui de la cire 1 est de 25,6) et d'un titre massique en non alcanes ramifiés de 23,28 % (contre 6,31% pour la cire1). La composition de cette cire, obtenue par analyse chromatographique, est donnée en annexe 5.

IV.3.6.1. Comportement structural et thermodynamique de la cire 4

L'analyse par diffraction des rayons X à température ambiante montre que la cire 4 est formée d'une solution solide unique, de structure orthorhombique β' . En effet, le diffractogramme enregistré à $T=283,15$ K fait apparaître, aux petits angles ($0-10^\circ$ en θ), une seule série de réflexions (00ℓ) et deux raies caractéristiques ($110/111$) et (020) de la structure orthorhombique aux plus grands angles ($20-24^\circ$ en θ) (figure 4.11)

La caractérisation de la Cire 4, par analyse thermique simple et différentielle, fait apparaître deux changements de phases. Le premier, entre $310,2$ K et $319,5$ K, est associé à une transition ordre-désordre et le second, entre $328,1$ K et $334,1$ K, est associé à la fusion.

Afin de déterminer l'évolution structurale de la cire, en fonction de la température, et de mettre en évidence la nature des phases rencontrées et leurs structures, nous avons effectué des analyses par diffraction des rayons X en isotherme, à différentes températures choisies en s'appuyant sur les résultats des analyses thermiques.

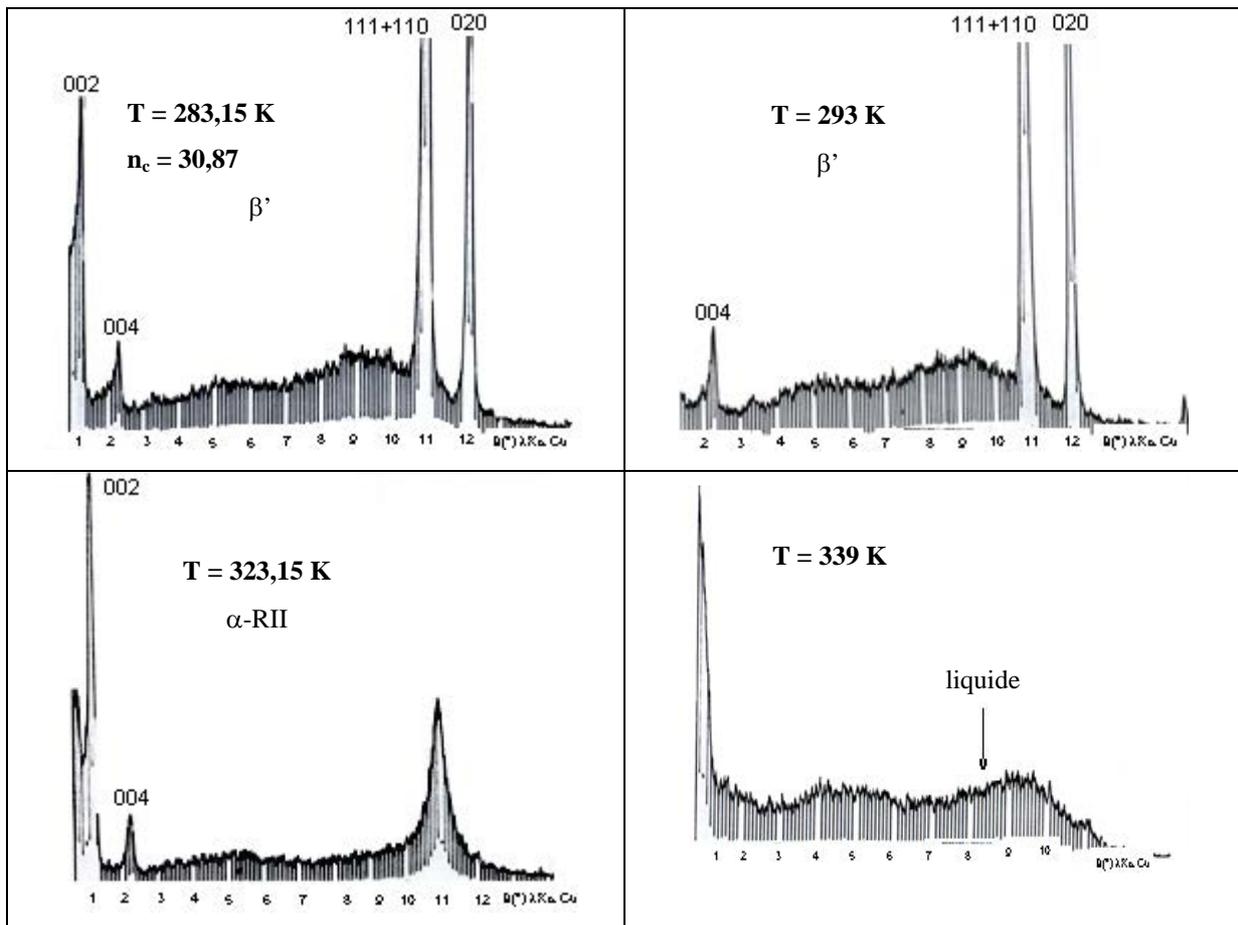


Figure 4. 11 : Evolution structurale en fonction de la température de la cire 4.

La figure 4.11 présente quelques diffractogrammes enregistrés à températures constantes. A 283,15 K les deux raies superposées (111) et (110), caractéristiques de la phase β' , de structure orthorhombique, sont observées. Ces deux raies disparaissent à 323,15 K et une seule raie, d'indexation (111), caractéristique de la phase désordonnée à l'état rotator α -RII apparaît. A 339 K on note sur le diffractogramme la présence d'un halo de diffusion caractéristique de la phase liquide, le mélange se trouve donc à l'état fondu.

A partir de nos analyses de diffraction des Rayons X, et en accord avec les résultats des travaux de Chevallier et al (2000), nous proposons pour la Cire 4 la séquence de succession des phases schématisée sur la figure 4.12 :

Cire 4	310,2 K	319,2 K	328,1 K	334,1 K
β'	$\beta' + \alpha$ -RII	α -RII	α -RII+liquide	Liquide

Figure 4. 12 : Succession des phases en fonction de la température de la cire 4.

Le nombre d'atomes de carbone moyen de la cire, estimé à partir du paramètre cristallographique c , à l'aide de la relation 4.3 est égal à 30,87. Notons que la moyenne de la distribution, calculée à partir de la composition déterminée par chromatographie, est égale à 29,4. La différence entre ces deux valeurs correspond au volume d'excès de la solution solide, non pris en compte par l'analyse compositionnelle.

La suite du travail, consiste à déterminer le diagramme isoplèthe du système binaire (Cire 4- C_{14}). Pour cela, divers mélanges contenant différents pourcentages massiques de Cire4 ont été préparés. Tous ces mélanges ont été caractérisés par ATD et ATS. Afin de déterminer la structure des phases observées quand la température varie, une analyse par diffraction des rayons d'un mélange contenant 78% en masse de Cire 4 est réalisée.

IV.3.6.2. Etude d'un mélange (cire 4 + C_{14}) par diffraction des Rayons X.

Afin de déterminer la nature et le nombre de phases rencontrées au cours de la cristallisation. Ce mélange a été analysé par diffraction des rayons X à différentes températures et les diffractogrammes obtenus sont regroupés sur la figure 4.13.

Le spectre de diffraction enregistré à 272,15 K (figure 4.13a) fait apparaître les diffractions caractéristiques de la phase β' de la cire auxquelles viennent s'ajouter les raies de diffraction, aux petits et aux grands angles, de la phase γ_0 de n - C_{14} . Ces observations

permettent de déduire que nous sommes en présence de deux phases solides distinctes qui cristallisent séparément. Ce qui nous amène à conclure que la cire 4 et le solvant C₁₄ ne sont pas miscibles à l'état solide.

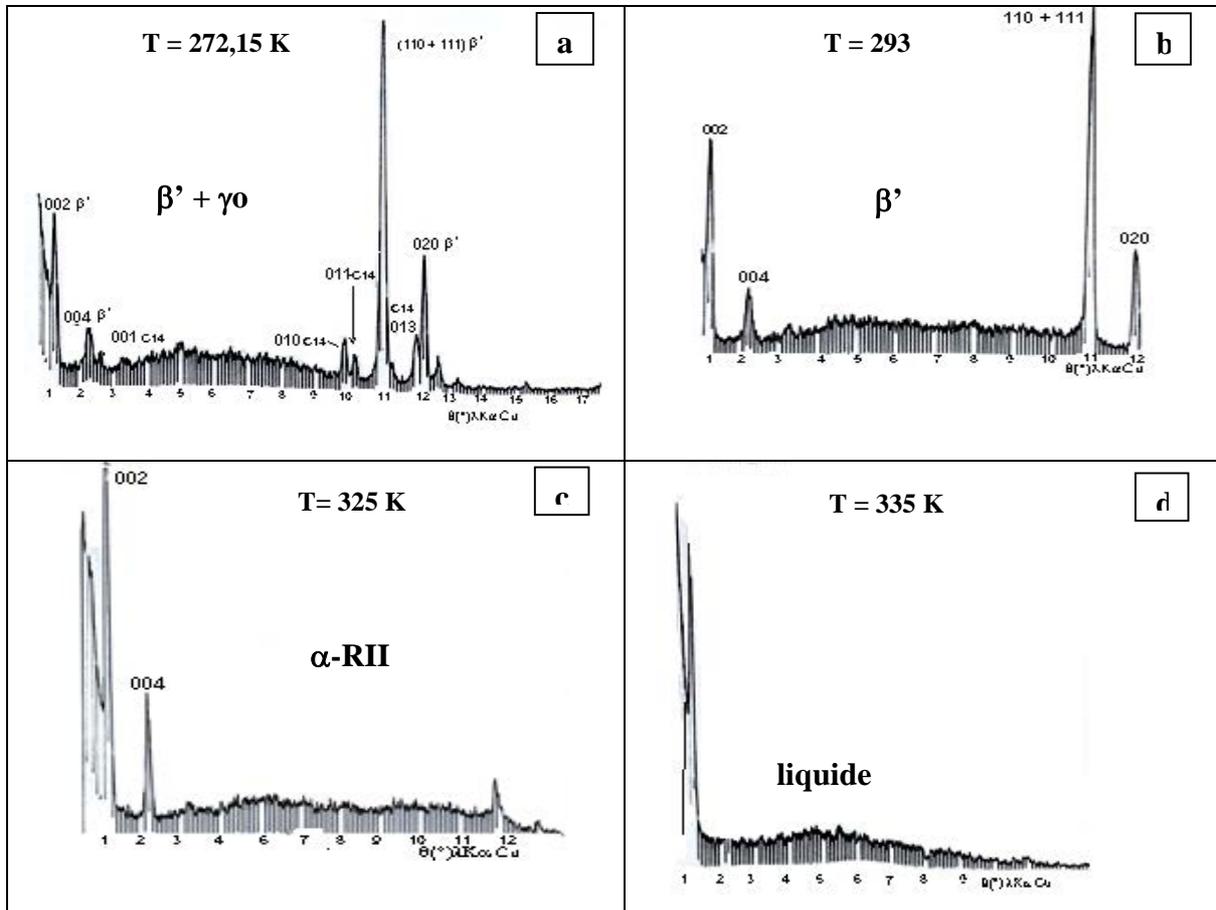


Figure 4. 13 : Evolution structurale du mélange à 78% de cire 4 en avec la température.

Le spectre obtenu à température ambiante (293 K) ne présente qu'une seule série de réflexions (00 l) aux petits angles. Ce qui indique la présence d'une seule phase solide, la phase β' orthorhombique de la cire 4, identifiée par des raies de diffraction caractéristiques à savoir le couple de raies (110) + (111) et la raie (020).

A 325 K, on voit apparaître, aux grands angles, une raie unique (hkl) large et diffuse. Aux petits angles, la série de raies (00 l) précédemment observée subsiste toujours, preuve que la période d'empilement des couches moléculaires est conservée. La raie unique (hkl) observée aux grands angles est caractéristique de la structure désordonnée rotator α -RII. Ce diffractogramme montre qu'à cette température on a déjà dépassé la transition $\beta' \rightarrow \alpha$ -RII.

A 335 K, plus aucune raie de diffraction caractéristique d'un solide cristallisé n'est visible. Seul le halo de diffusion caractéristique du liquide apparaît sur le spectre de la figure 4.13b.

IV.3.6.3. Diagramme isoplèthe C₁₄-Cire 4.

Les températures des différents accidents thermiques obtenues par l'analyse thermique différentielle sont regroupés dans l'annexe 4. Le diagramme de phases construit à partir de ces résultats et des analyses de diffraction des rayons X est donné sur la figure 4.14.

On constate que le diagramme de solubilité de la Cire 4 dans le solvant C₁₄ est de type diagramme binaire à solidification eutectique avec une température du palier eutectique T_E = 278,7 K, équivalente à celles des diagrammes précédents. A forte concentration en Cire 4, une diminution de la température, par rapport au palier eutectique, est observée. Ce phénomène s'explique par la dissolution du C₁₄ dans la cire 4, en phase β'. En effet, la cire 4 présente une distribution plus large avec un écart type de 3,7 (2,4 pour la Cire1) par conséquent, on peut supposer que le degré de désordre, plus élevé dans la cire 4, favorise l'insertion de C₁₄ dans le réseau de la cire 4. Ce phénomène n'est observé pour la cire 1 qu'à plus haute température, en phase désordonnée α-RII.

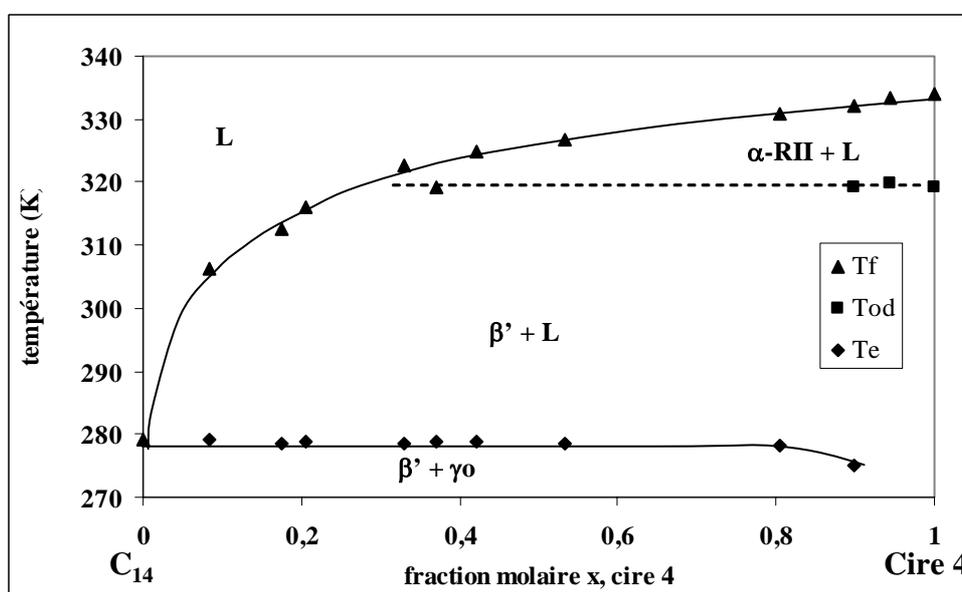


Figure 4. 14 : Diagramme isoplèthe C₁₄-Cire 4

IV.3.6.4. Conclusion

A l'examen des diagrammes de solubilité des deux cires dans C₁₄, leurs processus de cristallisation sont similaires : les deux diagrammes présentent, chacun, un palier à la transition ordre-désordre et un palier eutectique. Les courbes de liquidus ont la même allure (elles sont presque superposables par glissement sur l'axe des températures). Cependant, pour une température donnée, la solubilité de la cire₄ est plus faible que celle de la cire₁. Cette différence de solubilité s'explique par la différence des poids moléculaires moyens des deux cires.

Le fait remarquable suivant est également à souligner : bien que pour les deux cires les températures de fusion sont différentes ($\Delta T_{\text{fus}} \cong 8 \text{ K}$), les diagrammes des deux cires présentent un palier eutectique à la même température ($T_E \cong 278,7 \text{ K}$). Tout se passe comme si le solvant seul imposait la température de solidification sur un large domaine de composition. Malgré les difficultés rencontrées dans la détermination exacte de la composition du point invariant, nous pouvons dire que cette composition est pratiquement identique pour les deux diagrammes.

On peut donc confirmer qu'une cire se comporte comme un pseudo alcane et que, sa solubilité est régie par les propriétés thermodynamiques et structurales de ce pseudo alcane, et la teneur en alcane ramifiés a une influence somme toute négligeable.

IV.4. INFLUENCE DE L'AJOUT DES COMPOSES AROMATIQUES SUR LA CRISTALLISATION DES MELANGES MULTIPARAFFINIQUES

Les dépôts paraffiniques dans les pétroles se forment en présence d'autres types de composés, les composés aromatiques entre autres. Nous allons donc examiner, dans la suite de ce travail, l'influence de la présence des composés polyaromatiques sur la cristallisation des cires paraffiniques. L'étude comprend deux parties. La première consiste à établir les diagrammes binaires des deux systèmes, l'un formé d'une cire et de naphthalène, et l'autre de la même cire et de phénanthrène. Les deux composés aromatiques sont choisis afin d'étudier l'effet du nombre de cycles benzéniques sur la cristallisation de la cire. Dans une seconde partie, la cristallisation, dans n- C₁₄, de mélanges (cire + aromatique) de différentes compositions est étudiée. L'objectif est de construire un diagramme ternaire (phénanthrène– cire-C₁₄).

IV.4.1. Les composés aromatiques : naphthalène et phénanthrène

Le naphthalène et le phénanthrène appartiennent à la catégorie des composés aromatiques polycycliques. Les deux composés diffèrent par le nombre de cycles benzéniques qui les constituent. Le naphthalène contient deux noyaux benzéniques accolés et le phénanthrène^a en possède trois. (Figure 4.15).

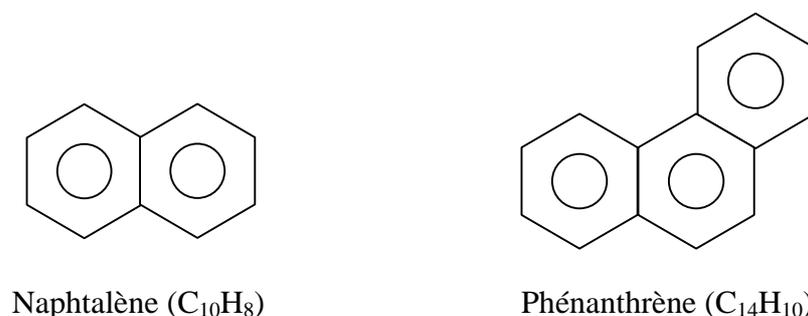


Figure 4. 15 : Formules développées du naphthalène et phénanthrène.

IV.4.1.1. Naphthalène

A température ambiante, le naphthalène cristallise dans la structure monoclinique de groupe d'espace P2₁/a (Chanh et Haget (1972)). Elle sera notée δ_{0N} dans la suite de ce travail. Les paramètres cristallographiques correspondants sont regroupés dans le tableau suivant :

a(nm)	b(nm)	c(nm)	β	$\alpha = \gamma$	Z motifs
0,8259	0,5980	0,8668	122,60 °	90 °	2

Tableau 4. 1 : Paramètres cristallographiques du naphthalène.

Nous avons analysé le naphthalène pur par diffraction des rayons X à 284,6 K , 311,9 K , 319,8 K et 333,6 K. A toutes ces températures, les positions angulaires des raies caractéristiques de la structure δ_{0N} du naphthalène restent inchangées. Ces résultats permettent d'affirmer que le naphthalène ne subit aucune transition solide-solide dans le domaine des températures citées ci-dessus.

^a Nos installations d'ATD et de micro DSC sont refroidies par des modules à effet Pelletier à base de semi-conducteurs et ne peuvent dépasser 375 K. Le phénanthrène est donc le composé polyaromatique le plus lourd dont la température de fusion est accessible par nos appareils de mesure, que nous avons pu étudier.

IV.4.1.2. Phénanthrène

A la température ambiante la structure du phénanthrène est également monoclinique (Trotter et al (1963), Kay et al (1971), Petricek et al (1990), Matsumoto et al (1966)) mais de groupe d'espace $P2_1$, elle sera notée δ_{0P} . Les paramètres cristallographiques, selon Petricek (1990), sont les suivants :

a(nm)	b(nm)	c(nm)	β	$\alpha = \gamma$	Z motifs
0,8441	0,6140	0,9438	97,96 °	90 °	2

Tableau 4. 2 : Paramètres cristallographiques du phénanthrène.

Le phénanthrène subit une transition solide-solide à 344 K (Matsumoto et al. (1966 et 1967)). Cette transition conduit à une nouvelle phase de structure monoclinique désordonnée dont le groupe d'espace est mal connu. Petricek et al. (1990) avancent, avec quelques réserves, que le groupe d'espace de cette nouvelle phase serait $P2_1/a$ et nous la noterons ici δ_P .

Nous avons analysé un échantillon de phénanthrène (pureté 98%) au micro DSC ^b. Le thermogramme obtenu est représenté sur la figure suivante :

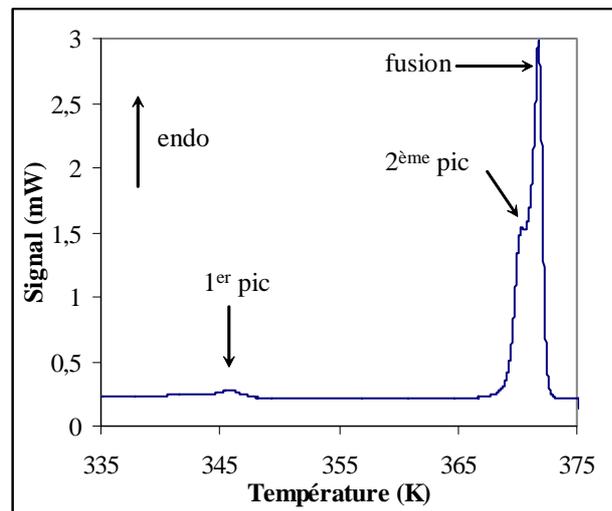


Figure 4. 16 : Thermogramme de DSC du phénanthrène pur

^b Le micro DSC que nous avons utilisé au laboratoire, est un appareil ultra sensible (un des micro calorimètres les plus sensibles à l'heure actuelle)

On observe deux pics endothermiques avant la fusion. Le premier pic apparaît à 346,55 K et d'après la littérature (Petricek et al. (1990)), il correspond à la transition ordre (δ_{OP})-désordre(δ_P) du phénanthrène. Le deuxième pic est très proche de la fusion et aucune littérature mentionne cette transition. Deux cas peuvent se présenter pour expliquer l'apparition de ce pic : soit il est lié aux impuretés contenues dans le phénanthrène, soit il est associé à une autre transformation solide-solide du phénanthrène. On remarquera que la courbe de DSC du phénanthrène ultra pur, publié dans la littérature (Glostein (2000)), présente également un épaulement sur le pic de fusion. Ces résultats militent en faveur d'une transition solide-solide du phénanthrène.

IV.4.2. Diagramme de phase naphthalène-cire 1.

La même démarche que celle utilisée dans les études précédentes est adoptée avec un couplage entre analyse thermique par micro DSC et analyse structurale par diffraction des RX. L'évolution structurale de la Cire 1, en fonction de la température, a fait l'objet d'une présentation auparavant (figure 4.4, § 2.1).

IV.4.2.1. Comportement du mélange à la température ambiante.

L'analyse par diffraction des rayons X effectuée à température ambiante, sur 13 mélanges (naphthalène-cire1), donne des diffractogrammes semblables. Ils correspondent, tous, à la superposition de deux spectres bien distincts : un spectre constitué de raies de diffraction caractéristiques de la phase δ_{ON} du naphthalène et un autre constitué de celle de la phase β' de la cire1. Les intensités relatives des raies des deux spectres évoluent avec la composition du mélange. Cette évolution est liée à l'évolution des proportions de chacune des deux phases β' et δ_{ON} contenues dans les mélanges. Cela montre bien que la cire et le naphthalène ne sont pas miscibles à l'état solide. Ce résultat est en accord avec celui de Dorset (1997) sur le système (naphthalène + 'Gulf'-wax). A titre d'illustration, la figure 4.16 présente le diffractogramme du mélange à 0,895 de cire1 à la température ambiante.

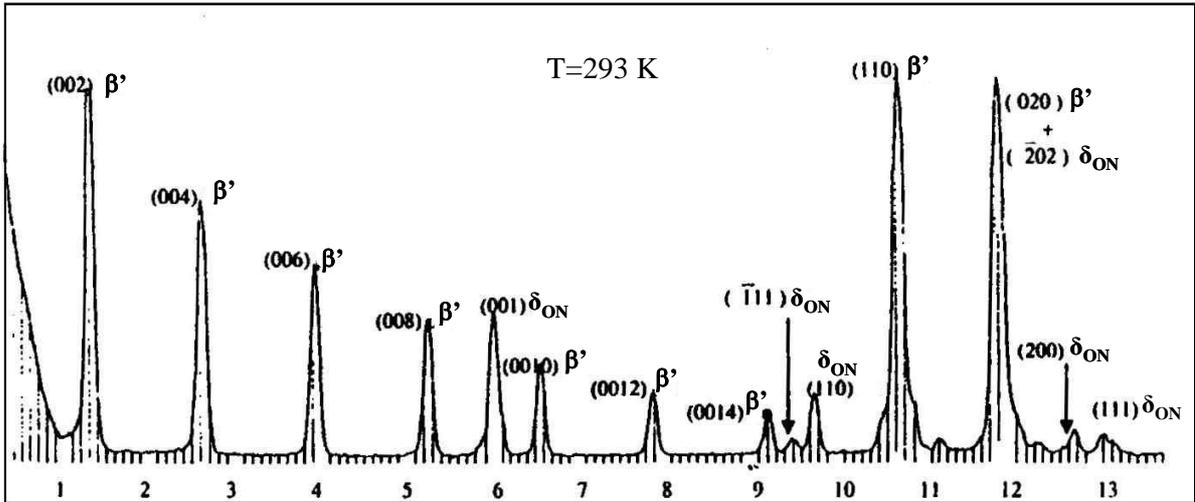


Figure 4. 17 : Diffractogramme du mélange à 0,895 % de cire1, obtenu à 293 K.

IV.4.2.2. Comportement du mélange en fonction de la température.

Sur tous les mélanges étudiés, lorsqu'on augmente la température :

- la position des raies caractéristiques de la structure monoclinique δ_{ON} du naphthalène à l'état solide reste inchangée.
- Seuls les pics caractéristiques des différentes structures de la cire 1 apparaissent ou disparaissent suivant la température d'analyse.

L'évolution structurale sur tout le domaine de concentration en fonction de la température est résumée sur le schéma suivant.

T_{od}	T_{dd}	T_{α}
$\delta_{ON} + \beta'(\text{cire})$	$\delta_{ON} + \beta(\text{cire}) + \beta'(\text{Fmmm})$	$\delta_{ON} + \alpha\text{-RII}$
$\delta_{ON} + \beta\text{-RI}(\text{Fmmm}) + \alpha\text{-RII}$		

A température plus élevée (supérieure à 314 K), les mélanges affichent deux comportements suivants la fraction molaire x , en cire 1.

$0 \leq x \leq 0,50$: toutes les raies caractéristiques de la phase désordonnée, à l'état rotator $\alpha\text{-RII}$, de la cire ont disparu ; seules celles de la phase solide du naphthalène δ_{ON} gardent leurs positions angulaires. Leurs intensités diminuent lorsque la température augmente.

$0,76 \leq x \leq 1$: A l'inverse, tous les pics de diffraction correspondant à la phase solide δ_{ON} du naphthalène ont disparu, tandis que les raies caractéristiques de la phase désordonnée, à

l'état rotator α -RII, de la cire sont présentes et leur intensité baisse progressivement quand la température augmente.

Pour compléter cette étude, tous ces échantillons sont analysés par micro DSC. Les températures de transition déterminées après dépouillement des thermogrammes sont présentées en annexe 6.

Ces résultats sont traduits par le diagramme de phases de la figure 4.17. L'analyse de ce diagramme révèle que le système présente une solidification pseudobinaire de type eutectique avec une cristallisation de la cire d'une part et du naphthalène pur de l'autre. Le point invariant (eutectique), qui correspond à un équilibre à trois phases (liquide \leftrightarrow δ_{0N} + α -RII (cire 1)), a pour coordonnées ($T_E = 312.2$ K , $0.5 < x_E < 0.75$).

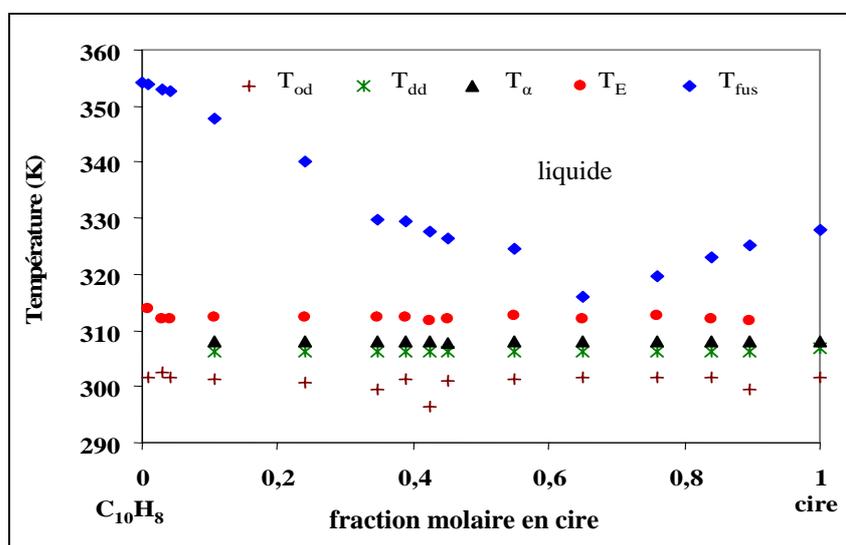


Figure 4. 18 : Diagramme de phases naphthalène – Cire 1

IV.4.3. Diagramme de phases phénanthrène – cire

L'étude du diagramme de phases (cire-phénanthrène) a pour but d'examiner l'influence du nombre de noyaux benzéniques sur le comportement des mélanges (cire-aromatique). Cette étude, menée sur 14 mélanges de compositions différentes, a été réalisée par analyse calorimétrique différentielle, à l'aide du micro DSC. Les résultats obtenus après dépouillement des thermogrammes obtenus sont présentés dans l'annexe 7.

A partir des évolutions des structures de la cire1 et du phénanthrène en fonction de la température et par analogie avec le diagramme naphthalène-cire, nous pouvons identifier

chaque transition de phases mise en évidence par calorimétrie. Le diagramme de phases (cire-phénanthrène) que nous proposons est présenté sur la figure suivante.

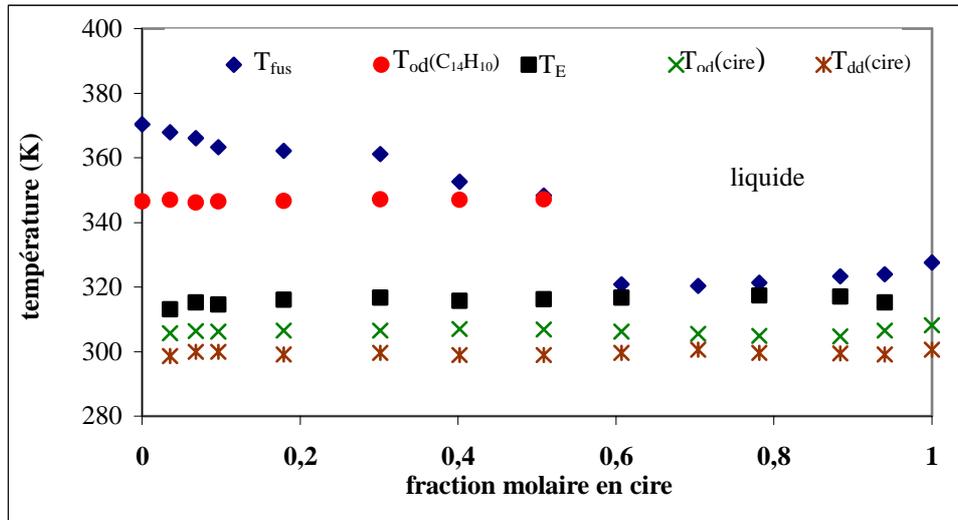


Figure 4. 19 : Diagramme de phases phénanthrène-cire.

On constate que les températures des transitions solide-solide de la cire et du phénanthrène sont indépendantes de la composition du mélange. On retrouve donc les paliers des transitions des constituants "purs" dans le diagramme de phases. Ce résultat confirme que les dépôts formés, en solution, sont constitués du phénanthrène pur d'un coté et de la cire "pure" de l'autre. Comme son homologue, le naphthalène, le phénanthrène cristallise indépendamment de la cire à l'état solide et le diagramme phénanthrène-cire présente aussi solidification de type eutectique binaire à la température $T_E = 316,1$ K.

Remarque :

L'identification des phases en équilibre présentées sur le diagramme de phases cire-phénanthrène (figure 4.19), s'appuie sur les transitions de phases des corps "purs" et de la règle des phases de Gibbs. Pour être certain de la nature des phases " binaires " et pour vérifier s'il y a miscibilité partielle entre les constituants, des analyses par diffraction des rayons X sont nécessaires.

IV.4.4. Solubilité de la cire dans le naphthalène et dans le phénanthrène

L'aspect qui nous intéresse le plus dans cette étude est la cristallisation d'une cire commerciale en présence d'un aromatique. Par conséquent, nous allons restreindre la comparaison aux domaines riches en cire des diagrammes de phases. A cette fin nous avons

superposé les deux diagrammes sur la figure 4.20, ce qui nous permet de faire les observations suivantes :

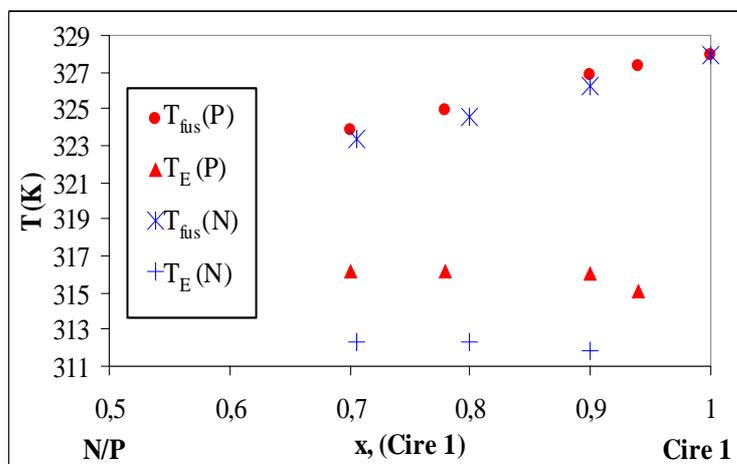


Figure 4. 20 : Diagrammes de phases (naphtalène–cire) et (phénanthrène–cire).

1- La température de l'eutectique du mélange cire-naphtalène ($T_{\text{E}}=312,2$ K) est inférieure à celle de l'eutectique du mélange cire–phénanthrène. Ce résultat est comparable aux résultats des travaux de Aoulmi (1995) sur les solubilités des n-alcanes purs dans les composés polyaromatiques. On peut donc dire que liquide est plus stable (cristallise à température plus basse) quand le nombre de noyaux aromatiques diminue.

2- Du coté riche en cire, nous constatons que, pour une même composition du mélange, la quantité de cire solide déposée, à une température donnée, est plus grande dans les mélanges (cire-phénanthrène) que dans les mélanges (cire-naphtalène) : un calcul approximatif conduit pour un mélange à 90% de cire à une fraction de solide d'environ 75% pour le premier et de 60% pour le second.

Ainsi, la solubilité de la cire, en présence d'un aromatique, augmente quand le nombre de noyaux de celui-ci diminue. Cette différence de solubilité trouve son origine dans les énergies d'interactions répulsives entre les alcanes et les composés aromatiques, au sein du liquide, qui augmentent avec la taille de l'aromatique. En effet, d'après les travaux de Aoulmi (1995), l'énergie de Gibbs et l'enthalpie d'excès sont positives et croissantes avec le nombre de noyaux aromatiques dans les mélanges liquides de n-C₂₈ avec une série de composés aromatiques.

IV.5. INFLUENCE DU PHENANTHRENE SUR LA CRISTALLISATION DE LA CIRE DANS LE TETRADECANE

Comme évoqué précédemment, la taille du composé aromatique modifie la température de cristallisation et la quantité de paraffine déposée dans les mélanges pseudobinaire (cire-aromatique). L'objectif visé dans la suite de ce chapitre est de voir quelle est l'influence de la présence d'un composé aromatique sur la cristallisation de la cire dans un solvant.

Nous présentons ainsi l'étude de la solubilité dans un système ternaire (cire – phénanthrène - tétradécane) qui nous a permis d'établir des coupes isothermes de son diagramme ternaire. A partir de ces coupes, on peut déterminer la fraction de solide déposée pour un mélange de composition connue. Lors de la construction de ce diagramme, la cire est supposée comme un corps " pur " (pseudo alcane).

IV.5.1. Description d'un diagramme ternaire

L'espace de représentation d'un diagramme ternaire est tridimensionnel. Le diagramme ternaire est inscrit dans un prisme triédrique droit dont la base est le triangle équilatéral de la composition. Les trois corps purs sont équivalents et forment par convention les sommets du triangle équilatéral, base du prisme. La température est portée sur la hauteur du prisme. Les domaines monophasés sont représentés par des portions du volume. Le liquidus et le solidus ternaires sont des surfaces dont les intersections avec les faces du prisme sont les courbes liquidus et solidus binaires.

Pour faciliter leur lecture, les diagrammes ternaires sont conventionnellement représentés par des coupes isothermes sous forme de triangle équilatéral de composition. Tous les points situés à l'intérieur de ce triangle représentent un mélange ternaire et les points situés sur l'un des cotés du triangle représentent un mélange binaire. Les concentrations sont orientées arbitrairement dans le sens trigonométrique (figure 4.21).

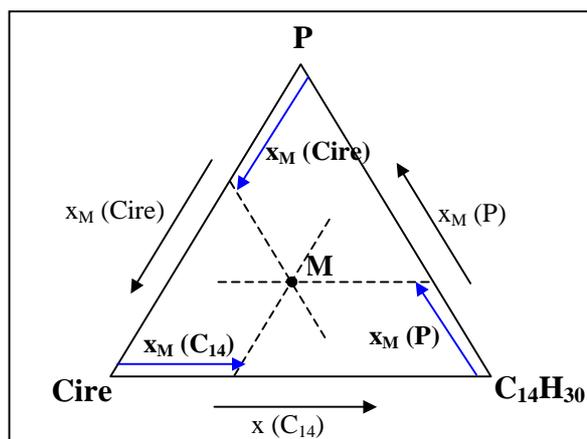


Figure 4. 21 : Représentation d'une coupe isotherme ternaire.

Pour obtenir la concentration d'un des corps purs (C₁₄ par exemple) pour un mélange M, il suffit de tracer la parallèle du côté opposé au sommet qui représente le corps pur C₁₄ et qui passe par le point M, puis lire l'intersection de cette droite et l'axe de variation de la composition du corps pur C₁₄.

IV.5.2. Règles de construction des diagrammes ternaires

IV.5.2.1. Règle de Konovalov

Elle stipule que le premier solide qui apparaît est riche en élément à haut point de fusion. Cette règle permet de prévoir l'évolution de la direction des droites de conjugaison lorsque la température varie. Ces droites tournent dans un sens qui correspond à la diminution de la température de cristallisation commençante du mélange ; direction vers laquelle descend la nappe du liquidus.

IV.5.2.2. Règle des domaines adjacents de Palatinik et Landau.

Cette règle découle du respect de la règle de phases de Gibbs dans les différentes zones du diagramme et dans les limites entre les domaines. Elle impose des restrictions au nombre de phases pouvant exister dans chaque domaine et de part et d'autre de la limite entre deux domaines. Soient :

Ds : degré de liberté de la limite séparant deux domaines : il correspond à la dimension de la limite entre deux domaines (Ds = 0 la limite est un point, Ds = 1 la limite est une ligne et Ds = 2 la limite est une surface)

D : dimension de la représentation du diagramme ou de la coupe du diagramme considéré. (D = 3 pour un espace tridimensionnel, D = 2 pour un plan et D = 1 pour un axe à concentration constante)

$\Delta\varphi$: nombre de phases différentes qui n'existent pas dans les deux domaines adjacents, à la fois, séparés par la limite de dimension D_s

La règle des domaines adjacents s'écrit:

$$D_s = D - \Delta\varphi \quad (4.4)$$

Cette règle se traduit de la manière suivante : deux domaines à φ phases sont séparés par un domaine à $(\varphi\pm 1)$ phases. Elle permet, à partir de la connaissance des diagrammes binaires, la construction des coupes isothermes dans le triangle de concentration.

IV.5.3. Construction du diagramme ternaire cire-C₁₄-phénanthrène

Afin d'alléger le texte, nous allons adopter les notations suivantes :

P : le phénanthrène.

P1, P2, P3 : Les phases issues des transitions solide-solide du phénanthrène.

C₁₄ : le tétradécane

La construction d'un diagramme ternaire nécessite au minimum la connaissance des trois binaires (C₁₄-Cire), (Cire-Phénanthrène) et (Phénanthrène-C₁₄). Ces binaires permettent de construire les coupes isothermes dans le triangle de concentration. Pour avoir plus de précision sur les domaines de stabilité de chaque phase, il faut encore établir des coupes isoplèthes. Ce sont des coupes verticales du diagramme ternaire dans lesquelles le rapport des compositions de deux constituants reste constant.

Dans notre cas, deux diagrammes binaires sont déjà établis lors de l'étude précédente, à savoir le diagramme C₁₄-Cire et le diagramme Cire-Phénanthrène. Il reste à déterminer le diagramme binaire Phénanthrène-C₁₄ et quelques coupes isoplèthes ($x(\text{cire})/x(\text{P}) = \text{constante}$) pour construire les coupes isothermes du ternaire.

IV.5.3.1. Technique de mesure et mode opératoire

Les solubilités sont déterminées uniquement par analyse calorimétrique différentielle, à l'aide du micro DSC. Les échantillons sont préalablement préparés et fondus dans une petite capsule en verre étanche. Cette méthode permet d'assurer l'homogénéité du mélange et de

minimiser les pertes en solvant. L'analyse est réalisée en montée de température avec une vitesse de chauffage de 1 K/min

IV.5.3.2. Diagramme de phases binaire C₁₄-P

Nous avons préparé des mélanges de C₁₄-P de différentes compositions entre 0 et 1. Les résultats des dépouillements des thermogrammes de DSC permettent d'établir le diagramme de phases binaire de la figure 4.22.

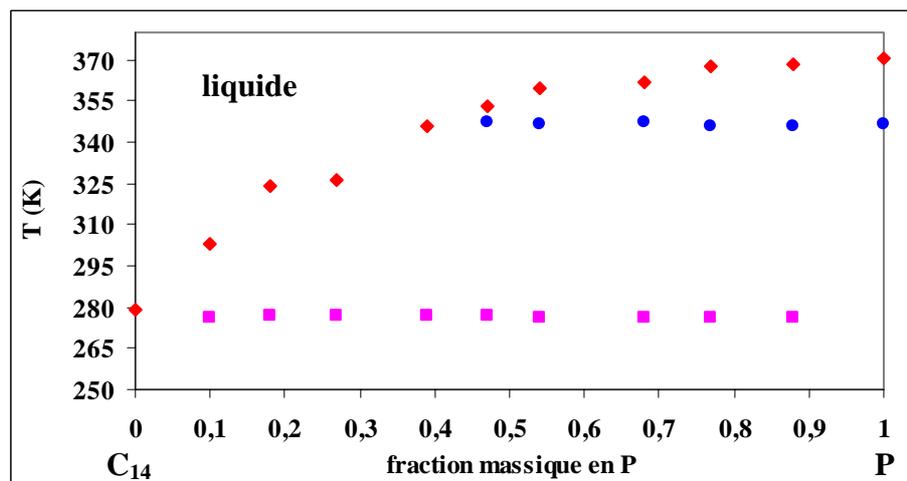


Figure 4. 22 : Diagramme de phases C₁₄-phénanthrène.

Le système binaire C₁₄-P présente un diagramme de phases à solidification eutectique avec un palier situé à $T_E = 276,5$ K. Le refroidissement d'une solution liquide conduit à la cristallisation du phénanthrène pur. En effet, le solide déposé pour des fractions massiques en phénanthrène supérieures à 0,45 présente une transition solide/solide à la même température que le phénanthrène pur. Le tableau des résultats relatifs à ce diagramme est présenté en annexe 8.

Ainsi, nous disposons les trois diagrammes binaires nécessaires à la construction du diagramme ternaire. Ce sont tous des diagrammes avec solidification eutectique et les miscibilités mutuelles à l'état solide peuvent être négligées. Dans ce cas, on peut penser à l'existence d'un eutectique ternaire. Les coupes isothermes peuvent être construites qualitativement, à partir des trois binaires mais pour plus de précision, il semble judicieux d'établir quelques coupes isoplèthes.

IV.5.3.3. Coupe isoplèthe : diagramme C₁₄-cire+phénanthrène

Pour explorer de manière optimale le diagramme ternaire, nous avons choisi les trois coupes isoplèthes définies par les trois rapports de la composition de la cire sur celle du phénanthrène ($x(\text{cire})/x(\text{P})$) que nous notons C/P) tels que : 25/75, 50/50 et 75/25. La trace de ces coupes isoplèthes sont représentées sur la figure 4.23

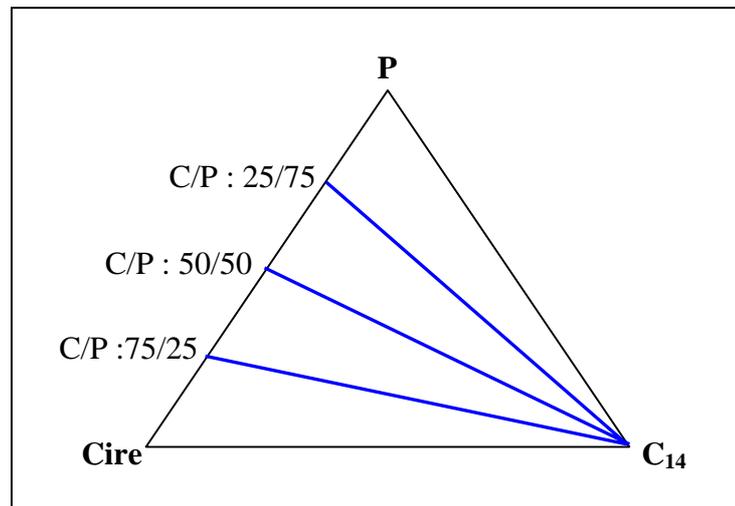


Figure 4. 23 : Tracés des coupes isoplèthes étudiées

Les fractions massiques réelles de ces mélanges P-cire sont : 24,3%, 51% et 74,3% en phénanthrène. Les diagrammes obtenus à partir des analyses par DSC sont représentés sur la figure 4.24 et les résultats expérimentaux correspondants sont regroupés dans l'annexe 9.

Nous remarquons, sur les trois isoplèthes, la présence d'un palier eutectique à une température inférieure à celles des eutectiques binaires. On peut conclure que ce palier correspond à l'eutectique ternaire. La composition de l'eutectique est très proche du C₁₄.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés uniquement à l'enveloppe de liquidus. Cependant la détermination complète du diagramme nécessite une étude plus approfondie, notamment, par diffraction des rayons X dans différentes parties du diagramme.

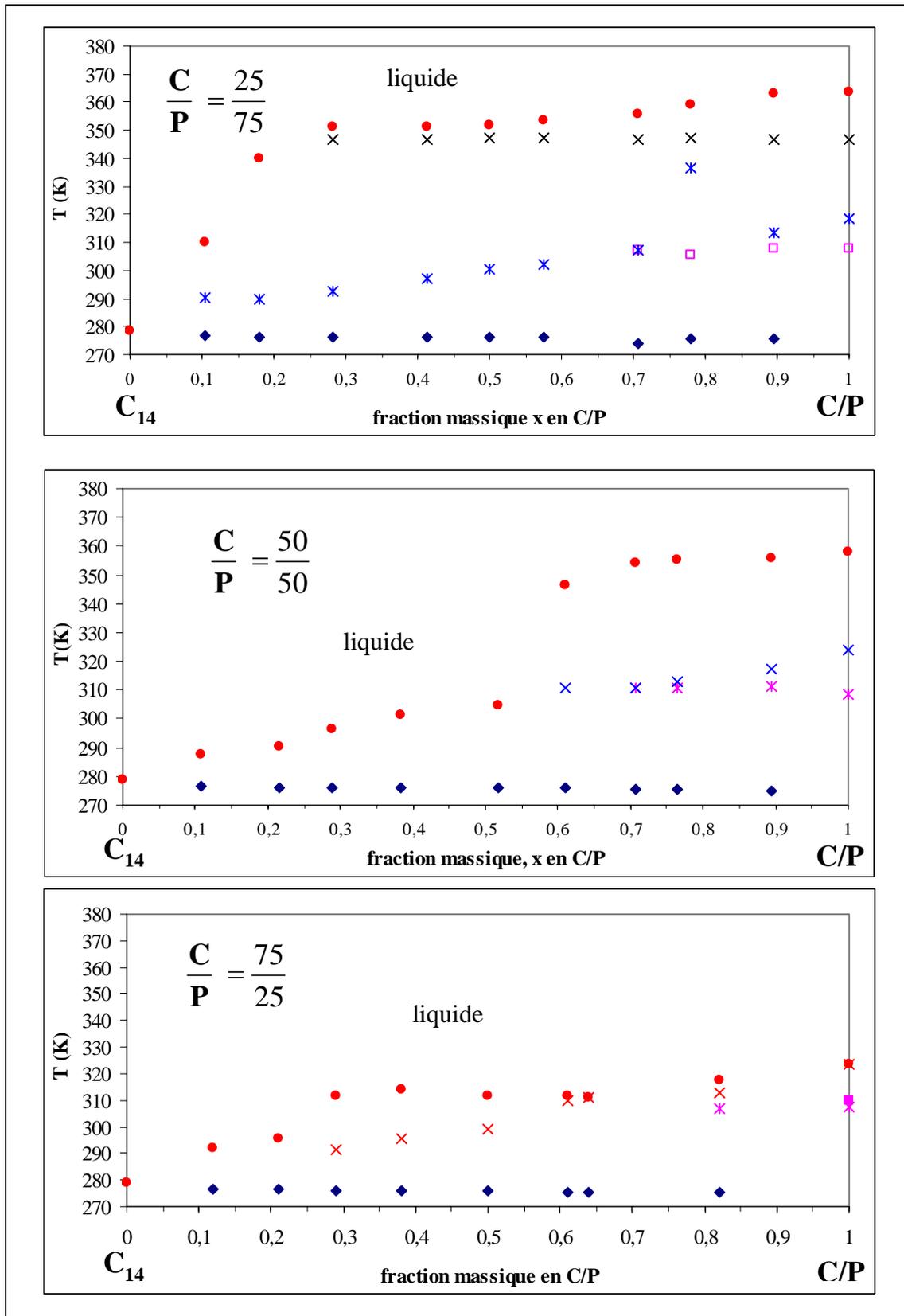


Figure 4. 24 : Diagrammes isoplèthes C₁₄-C/P

IV.5.3.4. Ebauche de l'enveloppe du liquidus ternaire à partir des coupes isothermes

Le diagramme ci dessous représente les projections des courbes de liquidus de différentes isothermes (courbe de niveaux) entre 296 K et 365 K. Les points à l'intérieur du diagramme correspondent aux points expérimentaux issus des trois isoplèthes caractérisées précédemment.

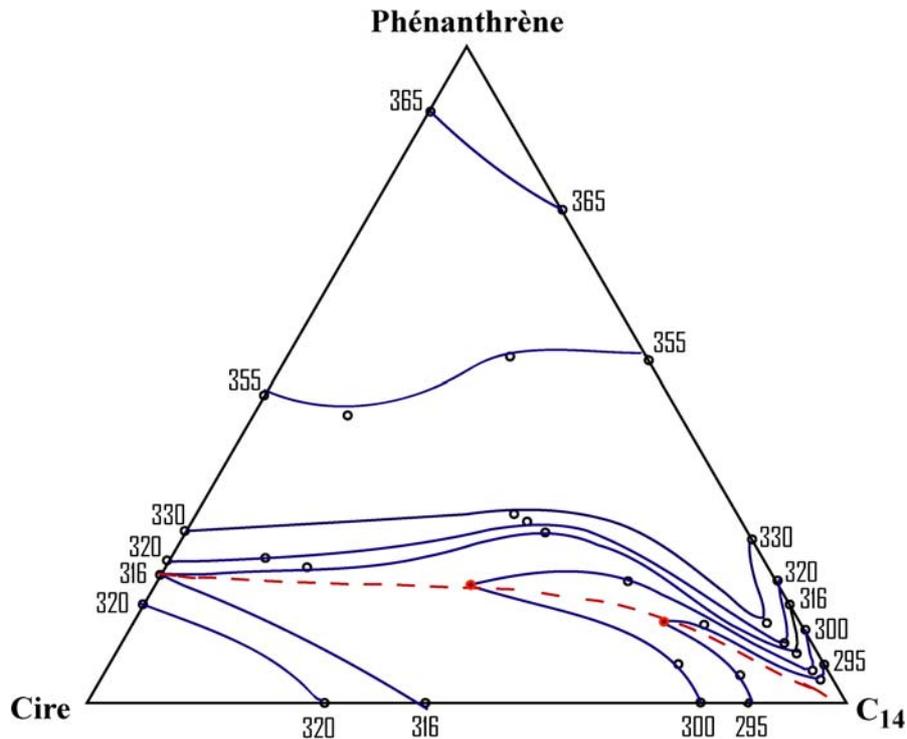


Figure 4. 25 : Projection de l'enveloppe liquidus du diagramme C₁₄-Cire-Phénanthrène

Les points de rencontre (vallée eutectique: courbe en pointillés rouge) entre l'enveloppes liquidus de la phase α -R11 de la cire et celle du phénanthrène sont fixés arbitrairement à partir du fait suivant : de chaque eutectique binaire part une vallée eutectique formée par deux enveloppes liquidus. Ces vallées eutectiques convergent et se rencontrent au point eutectique ternaire. Dans notre cas l'eutectique ternaire se trouve très proche du C₁₄. Pour déterminer exactement ce point de rencontre, il faut encore établir d'autres coupes isoplèthes.

L'allure des projections des enveloppes liquidus montre que le diagramme complet est complexe. Il peut y avoir, par exemple, un composé défini ternaire CIRE_CPHENANTHRENE_PSOLVANTS_S du côté riche en phénanthrène, comme le suggère le changement de courbure du liquidus à 355 K. La forte courbure sur l'enveloppe liquidus du

phénanthrène, le long du binaire C₁₄-P, laisserait penser à l'existence d'une lacune de démixtion en phase liquide ternaire (voir la coupe C/P=75/25 de la figure 4.24). La vérification de ces hypothèses sort du cadre de cette étude.

IV.5.3.5. Influence de l'ajout du phénanthrène sur la solubilité de la cire dans le C₁₄.

A partir de ce diagramme, nous sommes en mesure de répondre à la question posée au début de l'étude, à savoir l'évolution de la solubilité de la cire en présence d'un aromatique, en étudiant l'évolution de la quantité de cire déposée en fonction de la composition du mélange en phénanthrène. Pour ce faire, nous fixons le rapport des compositions en cire et en C₁₄ (C/C₁₄) et nous calculons la fraction de cire déposée le long de la droite $\frac{X(\text{Cire})}{X(\text{C}_{14})} = \text{cte}$ comme le montre la figure suivante.

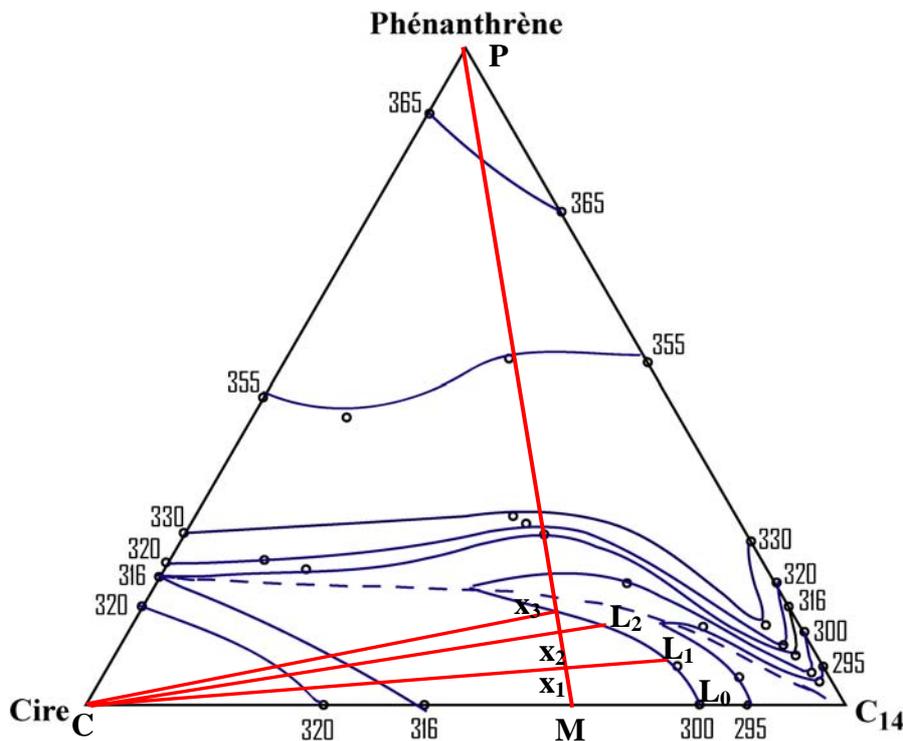


Figure 4. 26 : Diagramme ternaire Cire-C₁₄-Phénanthrène

Nous avons au départ un mélange M de cire et de solvant C₁₄. L'ajout du phénanthrène dans le mélange est représenté par le segment [PM]. En appliquant la règle du segment inverse, la quantité de solide déposé s'écrit :

Pour le mélange initial:

$$f_0^S = \frac{|ML_0|}{|CL_0|}$$

Pour les mélanges x_1 , x_2 et x_3 :

$$f_{x1}^S = \frac{|x_1L_1|}{|CL_1|} ; f_{x2}^S = \frac{|x_2L_2|}{|CL_2|} ; f_{x3}^S = 0$$

Il est clair que d'après le diagramme : $f_0^S > f_{x1}^S > f_{x2}^S > f_{x3}^L = 0$

Ce résultat montre que l'ajout du phénanthrène dans le mélange binaire cire-C₁₄ initial augmente la solubilité de la cire dans le solvant. Cette conclusion est également confirmée par la présence de l'eutectique ternaire dans le diagramme. En effet, le liquide est stabilisé par la présence de l'eutectique ternaire dont la température est inférieure à la température de solidification complète du mélange binaire Cire-C₁₄.

IV.6. CONCLUSION

Ce travail consacré à l'étude de la solubilité des cires a été abordé sous différents angles. Une étude comparative des solubilités des deux cires, de différents teneurs en alcanes non linéaires, et celle d'un alcane pur servant de modèle a été réalisée. Les conclusions suivantes en découlent:

- Une cire de paraffines de distribution normale se comporte comme un pseudo alcane.
- Le désordre augmente la solubilité de la cire comparée à l'alcane pur équivalent.
- La présence d'alcane ramifiés dans la cire ne semble pas modifier son comportement vis à vis du solvant. Les deux cires présentent des diagrammes avec une solidification de type eutectique binaire, avec la même température eutectique.

Nous avons également étudié l'effet de la présence de composés aromatiques sur le comportement de la cire. De cette étude, il ressort que, la cire et le composé polyaromatique cristallisent chacun à l'état "pur" (pas de solution solide). Le diagramme de phases du système (cire-naphtalène) et celui du système (cire-phénanthrène) sont des diagrammes à solidification eutectique. La comparaison des deux diagrammes de phases permet de conclure que la cire est plus soluble dans le composé aromatique le plus léger. Enfin, l'influence des composés

polyaromatiques sur la solubilité de la cire dans le n-tétradécane est mise en évidence à l'aide du diagramme de phases ternaire (cire-phénanthrène- C_{14}) que nous avons établi. Il montre que l'ajout du phénanthrène peut augmenter la solubilité de la cire et par conséquent diminuer la quantité de dépôt solide.

CHAPITRE V
ETUDE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE/SOLIDE
DANS DES CIRES PARAFFINIQUES

V.1. INTRODUCTION

La prédiction de la température de cristallisation des cires paraffiniques et des quantités de dépôt solide formé au cours des opérations rencontrées à différents niveaux de l'exploitation des fluides pétroliers (transport, stockage et déparaffinage) est un des objectifs majeurs des études thermodynamiques menées dans ce domaine. Pour élaborer des modèles thermodynamiques fiables, une compréhension des processus de cristallisation ainsi qu'une caractérisation thermodynamique et structurales des phases solides formées sont nécessaires.

D'après la littérature, le comportement structural des cires synthétiques ou d'origine pétrolière, en particulier le nombre et la nature des phases cristallisées à la température ambiante, dépend de la forme de la distribution et du nombre de n-alcanes présents dans le mélange. Les mélanges à distribution normale logarithmique, d'origine pétrolière, forment une solution solide unique (Dirand (1998), Chevallier (2000), Briard (2002) et Laine (2005)). Les mélanges synthétiques à distribution exponentielle et bimodale cristallisent en plusieurs solutions solides, dont le nombre dépend de l'étendue de la distribution du mélange. Une étude récente, menée au laboratoire sur des mélanges synthétiques à distribution gaussiennes (Laine 2005), montre qu'à température ambiante le mélange synthétique gaussien est constitué d'une seule ou de plusieurs phases cristallisées, selon l'écart type de la distribution des n-alcanes du mélange.

Il existe plusieurs modèles thermodynamiques dans la littérature qui permettent de déterminer la température de cristallisation commençante dans les mélanges de paraffines. Ces modèles peuvent être classés suivant l'hypothèse de départ :

- Certains modèles ont comme hypothèse de départ la cristallisation des n-alcanes à l'état pur, indépendamment les uns des autres (Walsh (1971), Ungerer (1995), Srivastava (1997))
- D'autres reposent sur l'hypothèse de la formation d'une solution solide unique en équilibre avec la phase liquide. (Reddy (1986), Won (1986), Hansen (1988), Pedersen (1991)).
- Enfin, les modèles dont l'hypothèse de départ suppose une miscibilité partielle entre les constituants en phase solide (Coutinho (1995, 1996), Lira-Galeana (1996))

V.2. BUT DE L'ETUDE

Notre objectif est de prédire, à l'aide d'un modèle thermodynamique, les domaines de solidification des mélanges multiconstitués de n-alcanes, les distributions du solide et du liquide en équilibre et leurs proportions. Pour ce faire, nous nous appuyons sur une banque de données thermodynamiques et structurales cohérentes issues des travaux successifs menés au laboratoire et de la littérature la plus récente. Les résultats du modèle seront confrontés à des résultats expérimentaux obtenus par analyse calorimétrique différentielle et par analyse chromatographique de la phase liquide prélevée à l'équilibre avec le solide, à l'aide d'un dispositif de séparation que nous avons conçu au laboratoire.

V.2.1. Choix des systèmes étudiés

Dans le but de vérifier la capacité du modèle thermodynamique à prévoir le comportement des mélanges paraffiniques, nous avons essayé d'analyser des systèmes qui présentent des compositions ayant des distributions très diverses, avec des étendues plus ou moins larges, sur une large gamme de n-alcanes. Certains systèmes étudiés contiennent aussi des n-alcanes ramifiés. Ainsi, nous avons étudié sept mélanges différents, rangés en cinq catégories selon le profil de leur composition :

- 2 mélanges synthétiques de n-alcanes de distribution gaussienne.
- 2 cires d'origine pétrolière de distribution normale logarithmique contenant des isoalcanes.
- 1 cire d'origine pétrolière avec distribution bimodale.
- 1 mélange synthétique de n-alcanes de distribution exponentielle décroissante.
- 1 mélange synthétique de n-alcanes de distribution quelconque.

V.2.2. Provenance des échantillons

Les mélanges synthétiques sont préparés par pesées successives des n-alcanes purs de manière à ce que les compositions des mélanges suivent la loi de distribution souhaitée. Tous les n-alcanes purs proviennent de la société Fluka et leur degré de pureté est de 97 % au minimum.

Les cires d'origine pétrolière proviennent de la Société Prolabo. Elles sont issues de déparaffinage des huiles lubrifiantes et sont distinguées dans le catalogue par les appellations paraffine 52-54 °C et paraffine 58-60°C. Elles seront notées Cire 1 et Cire 4 dans ce travail.

La cire de distribution bimodale est préparée par mélange d'environ 80% en masse de cire 4 et 20 % en masse de la cire 1.

V.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MODE OPERATOIRE

V.3.1. Dispositif de filtration

Le dispositif expérimental a été conçu et mis au point au laboratoire. Il comprend essentiellement :

- Une unité de filtration de marque « Mini-Uniprep Whatman », composée de deux parties : une petite cuve cylindrique en plastique qui contient l'échantillon à filtrer et un piston creux dont l'extrémité est munie d'une membrane en polypropylène ou en PTFE. Le filtrat est récupéré à l'intérieur du piston à travers la membrane. Le seuil de filtration est de $0,45\mu\text{m}$.

- Une presse permet de pousser lentement le piston sans perturber l'équilibre à l'intérieur de la petite cuve.

- Un thermocouple indiquant la température de l'échantillon. Le thermocouple est collé sur la paroi externe de la petite cuve.

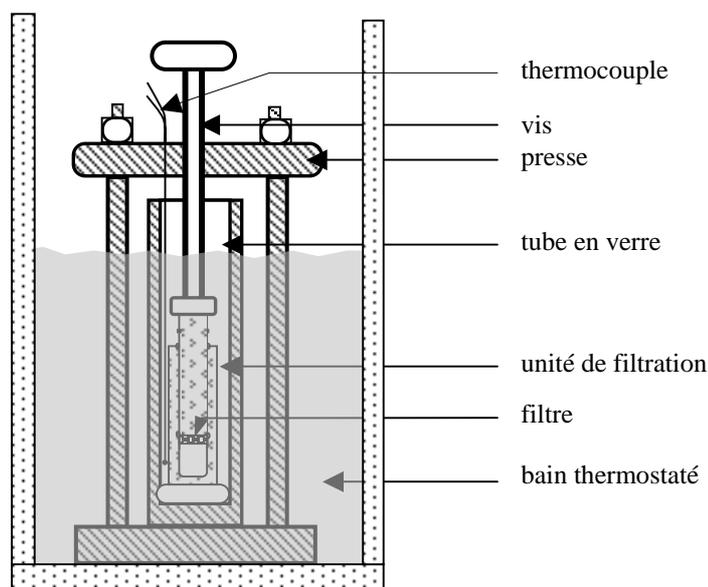


Figure 5. 1 : Dispositif expérimental de filtration

Le dispositif est plongé dans un bain thermostaté qui assure le maintien de la température. La cellule de filtration se trouve à l'intérieur d'un tube en verre pour éviter tout

contact entre le liquide du bain et la cellule. En maintenant le dispositif de filtration dans le bain pendant un temps suffisamment long pour atteindre l'équilibre thermique, nous admettons que la température indiquée par le thermocouple est bien celle du mélange.

La filtration se passe à pression atmosphérique. En effet, la cellule de filtration possède deux petits orifices pour la mise à l'air et pour éviter toute surpression à l'intérieur de la petite cuve.

Avec ce dispositif, nous ne pouvons analyser que la phase liquide qui se trouve en équilibre avec le solide. En effet, nous n'avons aucune assurance, même après un essorage suffisamment prolongé, que le solide qui reste dans la cuve est exempté de liquide.

Mode opératoire

Avant de passer à la filtration, les échantillons sont analysés par DSC pour déterminer exactement le domaine de température sur lequel on peut opérer la séparation. Ainsi, la température de prélèvement est choisie en se basant sur les températures de début et de fin de fusion mesurées.

Ensuite, l'échantillon solide est introduit dans la petite cuve et on élève la température du bain jusqu'à la fusion complète de l'échantillon. Le dispositif est alors refroidi jusqu'à la température de prélèvement. A cause de l'inertie du bain thermostat, la vitesse de refroidissement est lente (0,5 à 1 K/min). Ceci, permet d'éviter la cristallisation brusque du liquide et favorise le grossissement des cristaux. Une fois la température de l'équilibre atteinte, le dispositif est maintenu, quelque temps (~3h), à cette température pour s'assurer que l'équilibre thermodynamique est atteint. La filtration est réalisée lentement afin d'éviter la perturbation de l'équilibre et la surpression à l'intérieur de la cuve. A la fin de l'opération, la cellule de filtration est retirée et une trempe à 273 K est effectuée pour figer la phase liquide récupérée.

V.3.2. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse permet de déterminer qualitativement et quantitativement la composition d'un mélange donné. Elle est basée sur la différence d'affinité des constituants du mélange vis à vis des deux phases : phase stationnaire (liquide ou solide) et phase mobile (gaz).

Un appareil de chromatographie en phase gazeuse comprend trois éléments :

- l'injecteur qui a la double fonction de porter l'échantillon à l'état gazeux et de l'amener avec le gaz vecteur en tête de la colonne.
- la colonne est l'organe principal. Elle se présente comme un tube de faible section enroulé sur lui-même. Ce tube contient la phase stationnaire. La colonne est placée dans une enceinte à température réglable.
- le détecteur permet d'indiquer la proportion de chaque constituant du mélange analysé.

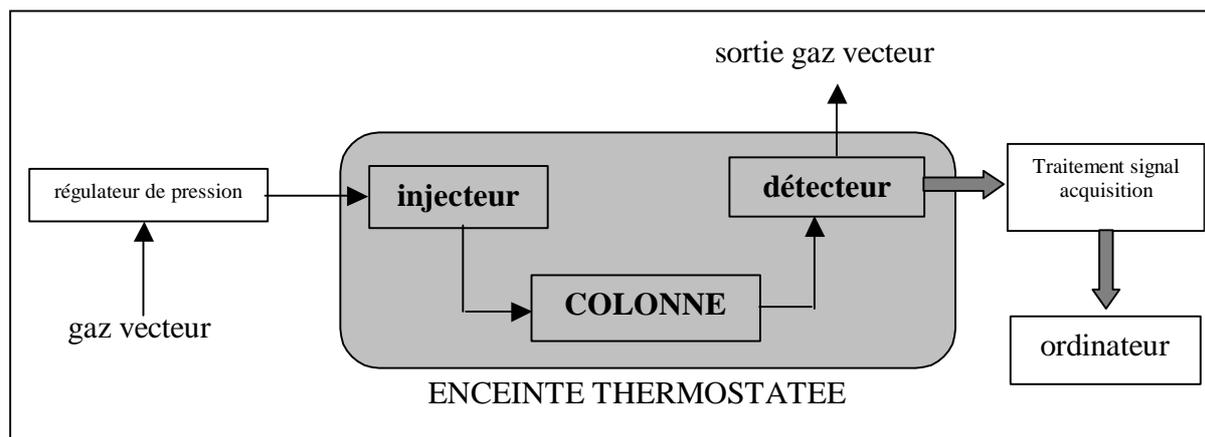


Figure 5. 2 : Schéma du montage de chromatographie en phase gazeuse

Avec la chromatographie en phase gazeuse, on ne peut analyser que des mélanges gazeux. Pour un échantillon liquide (notre cas), on utilise une micro seringue pour l'introduire dans l'injecteur où il est vaporisé spontanément. Ensuite, il est entraîné dans la colonne par le gaz vecteur. La phase stationnaire contenue dans la colonne va retenir plus ou moins les produits selon leur volatilité et leur affinité envers celle-ci. La sortie des différents constituants du mélange s'échelonne donc dans le temps. Le temps écoulé entre l'injection du mélange et la sortie individuelle d'un constituant est appelé « temps de rétention du constituant ». Ce paramètre n'est pas constant pour un composé donné. Il varie en fonction de la température et des conditions opératoires.

Matériel utilisé et conditions opératoires

Les analyses chromatographiques ont été réalisées avec un chromatographe VARIAN 3800, à injecteurs verticaux muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). L'enregistrement du signal de sortie ainsi que le traitement des données ont été effectués à l'aide du logiciel GALAXIE. Le gaz vecteur utilisé est l'Hélium de pureté alphasgaz I. La colonne est une colonne capillaire de type CP-SimDist Ultimetmetal WCOT. Son diamètre

intérieur est de 0,53 mm, elle permet d'analyser des n-alcanes jusqu'au C₁₂₀. Le mode d'injection lors de l'analyse est « on column »

Les mesures ont été effectuées en gradients de température entre 40°C et 430°C, en imposant une montée en température de 10°C/min.

La phase liquide récupérée par filtration est dissoute dans l'heptane à raison de 2 g/l, avant l'injection.

V.3.3. Tests de reproductibilité des analyses.

Afin de vérifier l'efficacité du dispositif et la validité de la technique de séparation, nous avons réalisé des tests de reproductibilité sur deux mélanges différents : la cire 4 et un mélange synthétique que nous avons préparé. Nous avons effectué deux séparations, à la même température d'équilibre, sur chaque mélange. Les résultats obtenus pour chacun de ces mélanges sont représentés sur les figures 5.3

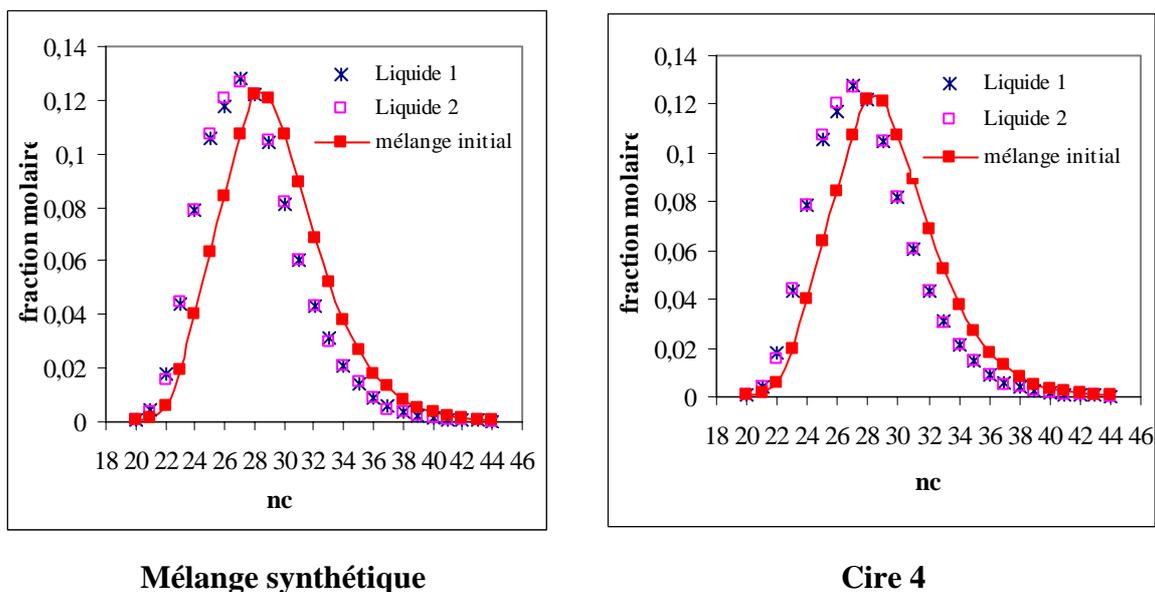


Figure 5. 3: Vérification de la reproductibilité de résultat

La figure 5.3 montre que les résultats obtenus sont reproductibles d'une manipulation à l'autre. L'écart relatif moyen entre les compositions du liquide, obtenues après chacune des deux séparations, est respectivement de 5 % pour la cire 4 et de 4,3 % pour le mélange synthétique.

V.4. RESULTATS ET ANALYSES

Pour faciliter la lecture de la suite de ce chapitre, nous avons utilisé les abréviations suivantes pour dénommer les différents mélanges étudiés :

SG1 et SG2 pour les mélanges synthétiques de distributions gaussiennes

Cire 1 et Cire 4 pour les deux cires d'origine pétrolière.

SE pour le mélange synthétique de distribution exponentielle décroissante

Cire B pour la cire à distribution bimodale d'origine pétrolière

SQ pour le mélange avec la distribution quelconque

V.4.1. Résultats

Pour chaque mélange, les résultats des analyses chromatographiques obtenues sur les liquides prélevés et la courbe de DSC correspondante sur laquelle est indiquée la température à laquelle la séparation liquide-solide a été effectuée sont regroupées sur la série de figures présentés ci après.

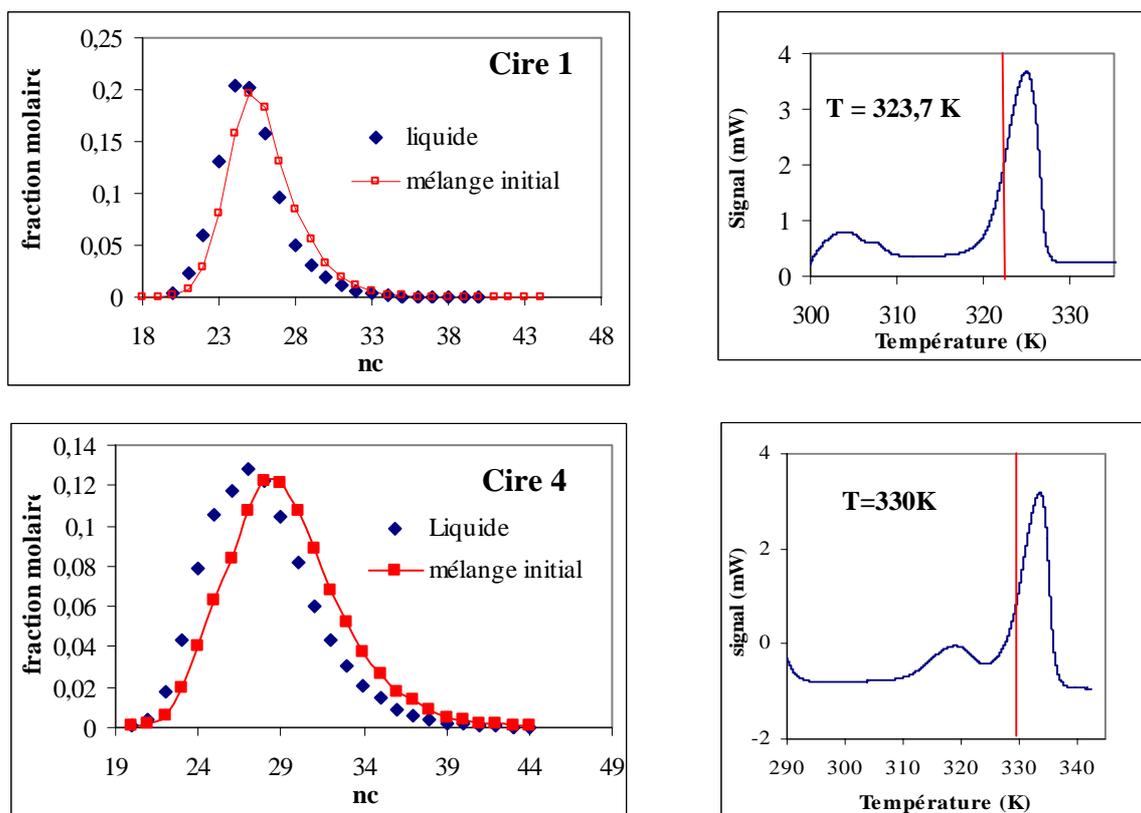
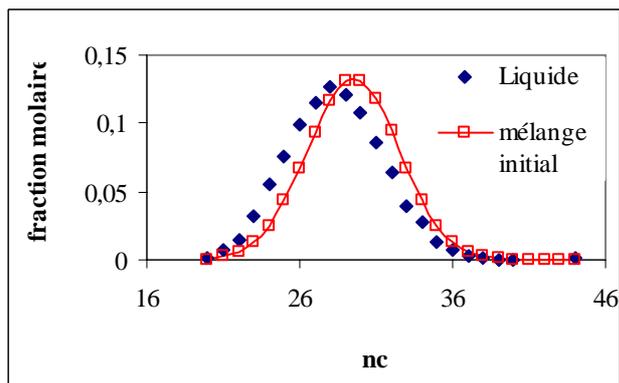
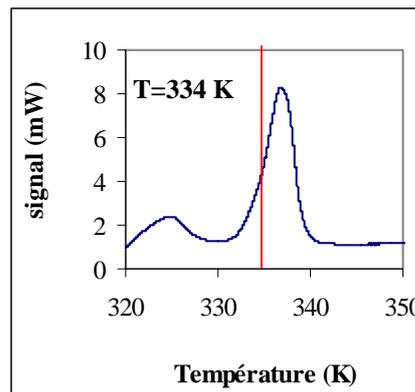


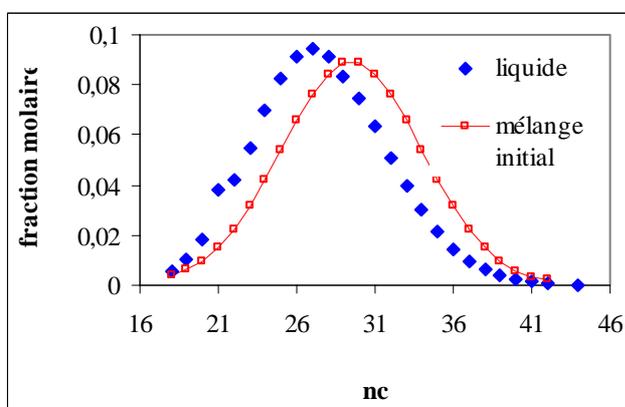
Figure 5. 4 : Cires commerciales à distributions normales logarithmiques



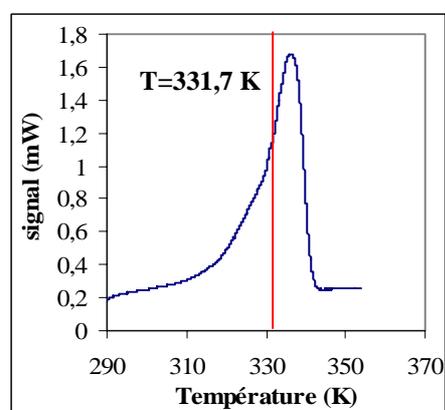
SG1



DSC SG1

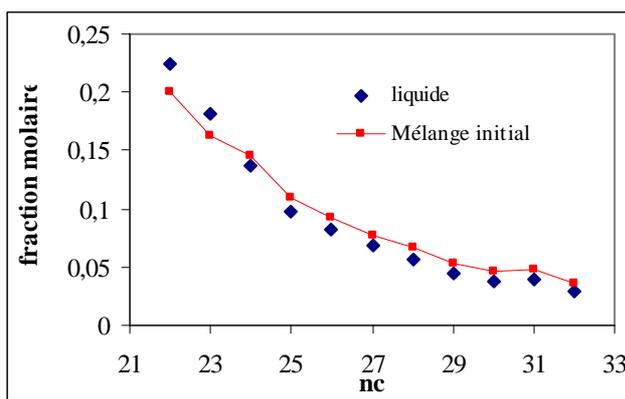


SG2

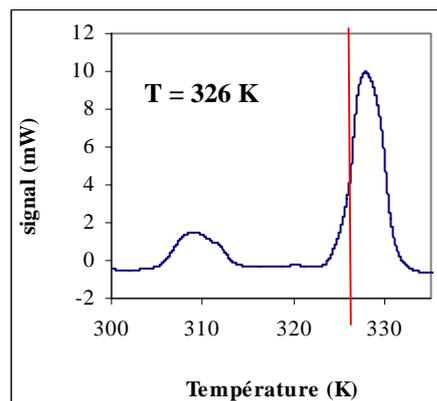


DSC SG2

Figure 5. 5 : Cire synthétique à distribution gaussienne



SE



DSC SE

Figure 5. 6 : Cire synthétique à distribution exponentielle

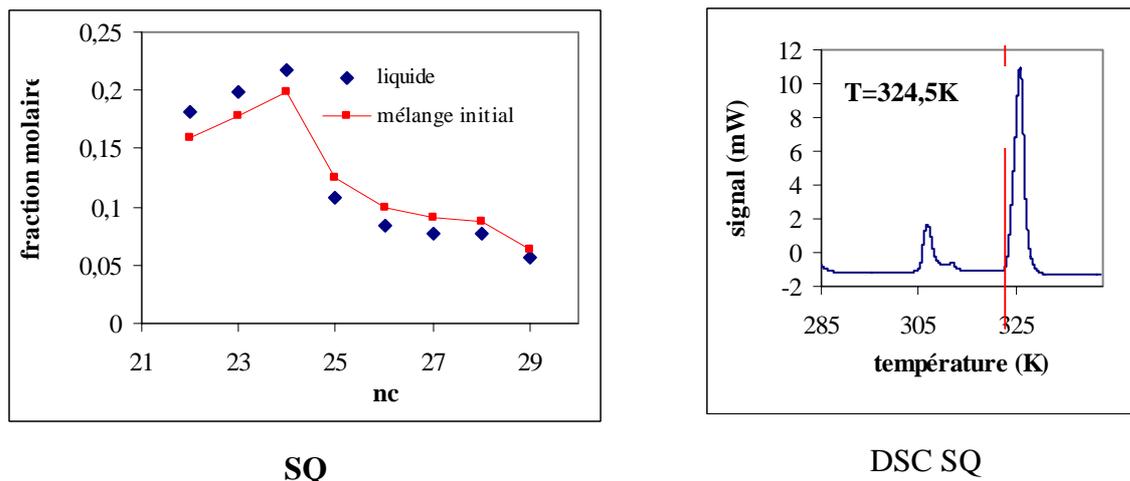


Figure 5. 7 : Cire synthétique à distribution quelconque

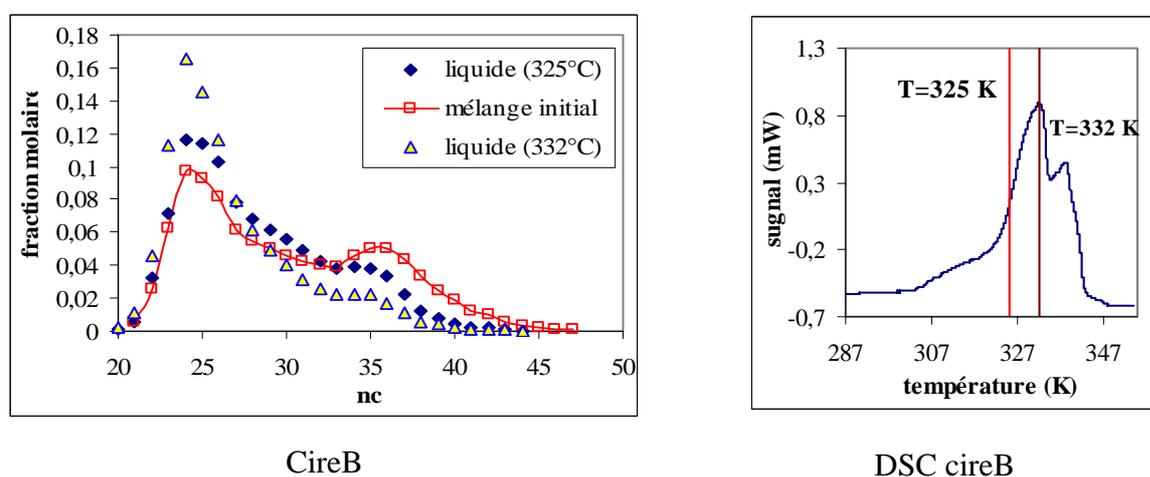


Figure 5. 8 : Cire d'origine pétrolière de distribution bimodale.

V.4.2. Analyse des résultats

V.4.2.1. Composition de la phase liquide

Les figures 5.4 à 5.8 montrent que le liquide prélevé est plus riche en composants légers que le mélange initial et tous les n-alcanes constituants du mélange initial sont présents dans la phase liquide. Cette observation se traduit par une diminution de la longueur moyenne de la chaîne de la distribution de la phase liquide. Le tableau 5.1 compare le nombre d'atomes de carbone moyen du mélange initial à celui de la phase liquide prélevée à l'équilibre avec le solide pour les mélanges suivants : cire 1, cire 4, SG1, SG2 et SE.

	Cire 1	Cire 4	SG1	SG2	SE
Mélange initial	25,95	29,29	29,50	29,47	26,25
liquide	25,14	27,88	28,37	27,62	25,03

Tableau 5. 1 : Nombre d'atomes de carbone moyen des distributions analysées.

Dans le cas du mélange de distribution bimodale, le thermogramme de DSC présente un dédoublement du pic de fusion. On peut donc penser qu'à l'état solide coexistent deux phases solides qui fondent successivement. Pour ce mélange, nous avons effectué deux prélèvements de liquide à deux températures différentes. L'analyse de ces deux liquides montre qu'ils contiennent tous des n-alcanes du mélange initial et que leurs distributions sont de même allure que le mélange global (bimodales).

Etant donné que nous n'avons pas pu analyser le solide qui se trouve à l'équilibre avec le liquide, et ne connaissant pas les fractions de liquide et de solide dans le système, nous ne pouvons tirer aucune conclusion. Quant à la composition du solide, hormis le fait que si le liquide s'enrichit en alcanes légers, le solide doit s'enrichir en alcanes lourds. Cependant, les travaux de Pauly (1998) et de Chevallier et al. (2000) sur l'étude de la cristallisation des cires commerciales de distribution normale logarithmique dans un solvant ont montré que d'une part, le solide déposé est effectivement plus riche en alcanes lourds que le mélange initial et d'autre part, la distribution du solide déposé contient tous les constituants du mélange initial.

D'autres études par diffraction des rayons X, effectuées au laboratoire (Chevallier (2000), Briard (2003)), sur les mélanges multiparaffiniques à distribution exponentielle, ont montré qu'au cours de la cristallisation, la première phase solide de structure α -RII est plus riche en alcanes lourds que le mélange de départ et par conséquent le liquide en équilibre est plus riche en alcanes légers.

V.4.2.2. Distribution de la phase liquide

Dans tous les cas étudiés, nous constatons que les distributions des nombres d'atomes de carbone dans le mélange initial et dans la phase liquide prélevée présentent une grande similitude. Ainsi, la cire 1 et la cire 4 de distributions initiales asymétriques, par exemple, donnent des liquides qui présentent des distributions asymétriques, alors que les mélanges synthétiques, de distributions initiales symétriques, conduisent à des liquides de distribution symétriques.

Pour quantifier cette similitude, nous avons calculé le coefficient d'asymétrie pour les distributions de type normale logarithmique. Le coefficient d'asymétrie permet de décrire le degré de symétrie d'une distribution donnée, il est défini par la relation suivante :

$$\gamma_1 = \frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}} \quad (5.1)$$

μ_2 et μ_3 sont les moments centrés d'ordre 2 et 3 de la distribution.

A titre de rappel, le moment centré d'ordre n d'une distribution est définie par

$$\mu_n = \sum_i (nc_i - \bar{nc})^n \cdot x_i \quad (5.2)$$

Ainsi, le coefficient d'asymétrie est égal à 0 pour les distributions parfaitement symétriques (cas de la loi normale), inférieur à zéro pour les distributions étendues vers la gauche et supérieur à zéro dans le cas contraire, comme le montre le schéma suivant :

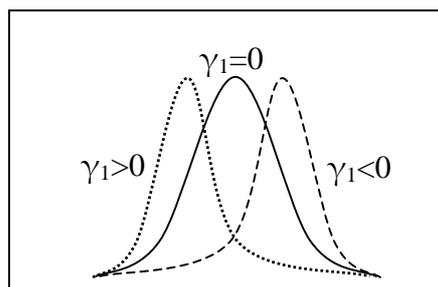


Figure 5.9 : Facteurs asymétriques des distributions

Le tableau 5.2 présente les facteurs asymétriques calculés pour les différents mélanges de distribution normale.

	Cire 1	SG1	SG2
Mélange initial	0,99	-0,16	0,02
Liquide	1.00	0,13	0,25

Tableau 5.2 : coefficient d'asymétrie des mélanges de distributions normales.

Nous constatons que le coefficient d'asymétrie de la cire commerciale reste quasiment le même pour le mélange initial et la phase liquide prélevée. Par contre, la distribution des

liquides issus des mélanges synthétiques de distribution gaussienne s'étale légèrement vers les n-alcanes lourds, par-rapport au mélange initial.

Par ailleurs, il est à signaler qu'il existe une corrélation entre la symétrie de la distribution de la phase solide et son enthalpie de formation. En effet, les travaux de Briard (2002) montrent que pour des mélanges synthétiques de distributions gaussienne de même écart type, l'enthalpie de formation de la phase solide augmente quand le facteur d'asymétrie passe d'une valeur négative vers une valeur positive, comme le montre le tableau suivant :

γ_1	0,47	0,252	0	-1	-1,4
$\Delta H_{\text{Formation}}(\text{kJ/mol})$	35,71	27,21	23,85	19,16	14,8

Tableau 5. 3 : Corrélation entre enthalpie de formation de la phase solide et le facteur d'asymétrie de sa distribution (distribution gaussienne entre C₂₂ et C₃₆, Briard (2002))

On peut donc avancer l'hypothèse selon laquelle, une distribution avec un facteur d'asymétrie négatif, de plus grande tolérance vis-à-vis du désordre, conduit à une plus grande stabilité de la solution solide. Ainsi le solide déposé adoptera plutôt ce type de distributions. Par conséquent, le liquide en équilibre aura une distribution avec un facteur asymétrique positif, ce qui est observé expérimentalement.

V.4.2.3. Représentation des distributions

Il est toujours intéressant d'avoir une expression analytique pour décrire ou approcher la distribution des alcanes dans les mélanges paraffiniques. Celles-ci peuvent être utiles pour modéliser les équilibres entre phases ou encore pour reconstituer le profil d'une cire lors de la préparation des échantillons modèles pour les études expérimentales. Parmi les lois de distributions courantes, la loi gamma semble être la plus proche du profil des cires commerciales. Elle permet une meilleure restitution qu'une loi normale. Cette loi a déjà été utilisée par C.H Whitson (1983) pour décrire la distribution des molécules à hauts poids moléculaires dans les fluides pétroliers et par Cotterman et Prausnitz (1985) en thermodynamique continue.

La loi de distribution gamma fait intervenir trois paramètres : α , β et γ . Elle est définie en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c par :

$$F(n_c) = \frac{(n_c - \gamma)^{\alpha-1}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \exp\left(-\frac{(n_c - \gamma)}{\beta}\right) \quad (5.3)$$

$\Gamma(\alpha)$ est la fonction gamma définie par : $\Gamma(n) = \int_0^\infty e^{-x} x^{n-1} dx$ (5.4)

γ étant le nombre d'atomes de carbones du n-alcane situé au début de la distribution (le plus léger). Les paramètres β et α peuvent être reliés aux paramètres de la distribution par les relations suivantes :

$$\beta = \frac{\sigma^2}{(\bar{nc} - \gamma)} \quad (5.5) \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{(\bar{nc} - \gamma)}{\beta} \quad (5.6)$$

Pour chacune des deux cires 1 et 4, nous avons comparé les distributions recalculées, à l'aide des deux lois de distribution normale et gamma, à la distribution expérimentale. Les courbes représentées sur la figure 5.9 sont obtenues en ajustant les expressions de la loi normale et de la loi gamma sur les fractions molaires de la cire par la méthode des moindres carrés.

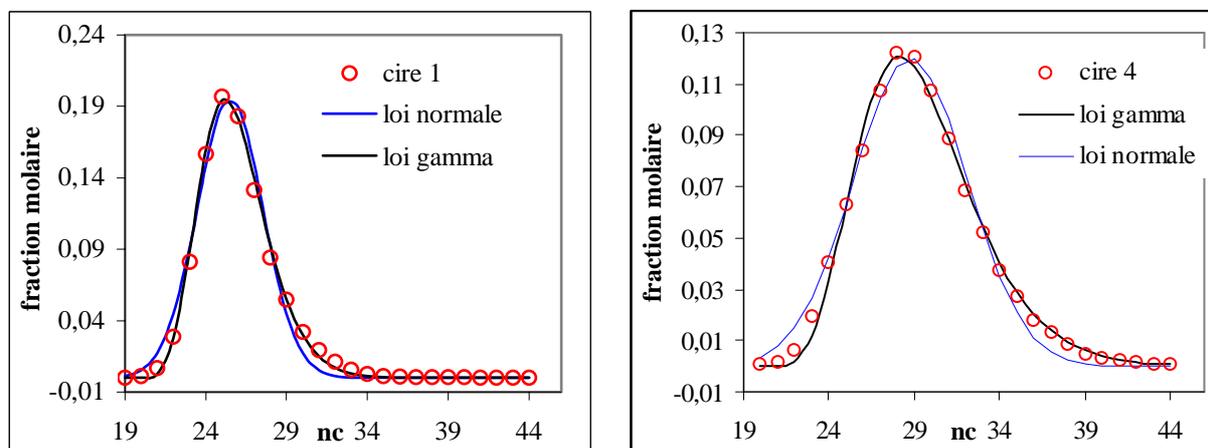


Figure 5. 10 : Comparaison des deux lois, gamma et normale avec la distribution réelle.

On observe que la loi gamma ajuste mieux les distributions des n-alcane dans les deux cires. Sur le plan pratique, les relations (5.4) et (5.5) ne permettent de déterminer que des valeurs approchées des paramètres de la loi gamma car elles ne sont exactes que pour de très grandes populations.

V.5. MODELISATION DE LA SOLIDIFICATION DES MELANGES.

V.5.1. Position du Problème

Le problème que nous abordons ici, est celui de la solidification d'un mélange multiconstituant de n-alcanes. On peut l'énoncer de la manière suivante : en refroidissant un mélange paraffinique multicomposant, à partir de l'état liquide, à quelle température commence-t-il à se solidifier et quelle est la fraction et la composition du solide et du liquide qui se trouvent en équilibre à chaque température ?

Le traitement de ce problème revient à la résolution d'un problème d'équilibre liquide-solide dans un système multiconstituant. Et comme tout traitement d'un équilibre thermodynamique, il faut d'abord définir la nature des phases mises en jeu dans celui ci.

V.5.2. Phases en équilibre

Les courbes de DSC des différents mélanges étudiés présentent deux pics endothermiques, observés au chauffage. Le premier accident thermique correspond à la transition ordre-désordre et le deuxième pic est associée à la fusion. Des analyses cristallographiques, réalisées au laboratoire (Chevallier 2000, Briard 2003, Laine 2005), sur les cires commerciales et les mélanges synthétiques montrent qu'au cours du refroidissement, la phase solide qui cristallise, dans le liquide, a une structure désordonnée α -R11. Cette phase subit une transition vers la phase ordonnée β quand la température diminue. Ainsi, l'équilibre à considérer est l'équilibre entre le liquide et la phase solide α -R11.

V.5.3. Mise en équation du problème

Pour résoudre le problème d'équilibre entre phases, nous disposons de deux types d'équations :

- 1- Les équations d'équilibre thermodynamiques, permettant de décrire la stabilité des phases considérées.
- 2- Les équations de bilan matière qui doivent être écrites pour chaque phase, intervenant dans l'équilibre, et pour le mélange global.

V.5.3.1. Equations d'équilibre

Lorsque la phase solide désordonnée (notée S) et la phase liquide (notée L) sont en équilibre, le potentiel chimique de chaque constituant est uniforme dans tout le

système. Autrement dit, les potentiels chimiques dans les deux phases en équilibre sont égaux pour chaque constituant.

$$\mu_i^S = \mu_i^L \quad (5.7)$$

En prenant comme état de référence le corps pur dans le même état que la phase, le potentiel chimique d'un constituant i dans chaque phase s'écrit :

$$\mu_i^S = \mu_i^{*,S} + R T \ln \gamma_i^S + R T \ln x_i^S \quad (5.8)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^{*,L} + R T \ln \gamma_i^L + R T \ln x_i^L \quad (5.9)$$

γ_i^S et γ_i^L : coefficients d'activité du corps pur i dans le solide et dans le liquide.

x_i^S et x_i^L : fractions molaires du constituant i dans le solide et dans le liquide.

$\mu_i^{*,S}$ et $\mu_i^{*,L}$: potentiels chimiques du constituant i pur solide et liquide

Compte tenu de l'uniformité du potentiel chimique, les équations d'équilibre générales qui permettent de calculer les compositions de chaque constituant dans chacune des phases en équilibre sont de la forme:

$$\frac{x_i^L}{x_i^S} = \frac{\gamma_i^S}{\gamma_i^L} \exp \left[- \frac{\Delta G^{S \rightarrow L}(T)}{R T} \right] \quad (5.10)$$

$\Delta G_i^{S \rightarrow L}(T) = \mu_i^* - \mu_i^*$ représente l'énergie de Gibbs de fusion du constituant i .

Dans le cas où l'on considère la phase solide et la phase liquide comme des solutions idéales, les coefficients d'activité des constituants dans les deux phases sont égaux à 1 et les équations d'équilibre se réduisent à :

$$\frac{x_i^L}{x_i^S} = \exp \left[- \frac{\Delta G^{S \rightarrow L}(T)}{R T} \right] \quad (5.11)$$

V.5.3.2. Bilan matière

Considérons que le système contient N constituants et que le nombre de moles de chaque constituant i est n_i . A l'équilibre, la phase liquide contient n_i^L moles et la phase solide contient n_i^S moles de chaque constituant i .

Le bilan matière s'écrit :

$$n_i = n_i^L + n_i^S \quad (5.12)$$

Les fractions molaires du constituant i dans le liquide et dans le solide sont :

$$x_i^L = \frac{n_i^L}{\sum_i n_i^L} \quad \text{et} \quad x_i^S = \frac{n_i^S}{\sum_i n_i^S} \quad \text{avec} \quad \sum_i x_i^L = \sum_i x_i^S = 1 \quad (5.13)$$

Et les proportions de la phase liquide et de la phase solide à l'équilibre :

$$f^L = \frac{\sum_i n_i^L}{\sum_i n_i} \quad \text{et} \quad f^S = \frac{\sum_i n_i^S}{\sum_i n_i} \quad \text{avec} \quad f^L + f^S = 1 \quad (5.14)$$

En introduisant les compositions et les proportions de la phase liquide et de la phase solide, la composition globale x_i s'écrit :

$$x_i = x_i^L f^L + x_i^S f^S \quad (5.15)$$

Ainsi, pour traiter notre problème nous disposons de l'équation d'équilibre 5.10 qui assure la stabilité thermodynamique des phases en équilibre et les équations de bilan matière 5.13, 5.14. et 5.15

V.5.4. Ecart à l'idéalité de la phase liquide et de la phase solide

Le traitement de l'équilibre solide-liquide nécessite la connaissance des énergies de Gibbs d'excès de chaque phase en équilibre. En ce qui concerne les mélanges paraffiniques, les études que nous avons effectuées sur les systèmes binaires de n-alcanes (chapitre 3) montrent que la phase liquide et la phase solide α -R-II présentent de très faibles écarts à l'idéalité, et à la limite, nous les avons considérées comme des solutions idéales. Etant donné que les mélanges multicomposants étudiés ici présentent des distributions continues d'atomes de carbone consécutifs, nous avons extrapolé le comportement des mélanges binaires de n-

alcanes voisins à ces mélanges multicomposants, et nous les traiterons comme des solutions idéales.

V.5.5. Données des corps purs.

Comme le montre l'équation d'équilibre, nous avons besoin des données des corps purs pour le calcul de leur énergie de Gibbs de fusion. Les données utilisées ici sont celles que nous avons présentées au chapitre 1.

Dans un mélange, avec une large distribution, on peut rencontrer des n-alcanes dont l'état rotator α -R11 n'apparaît jamais au cours de leur évolution avec la variation de température jusqu'à la fusion. Nous sommes donc amenés à définir, pour ces n-alcanes, un état rotator α -R11 hypothétique pour lequel il faut estimer les propriétés nécessaires pour le changement d'état de référence exigé par l'équation d'équilibre (équation 5.10). Comme nous l'avons fait et justifié au chapitre 3, nous avons extrapolé les corrélations établies pour les phases afin d'estimer ces propriétés.

V.5.6. Traitement numérique du problème.

L'équilibre étudié se traduit par un système de plusieurs équations non linéaires à plusieurs inconnues. Il n'existe donc pas de solution analytique au problème, et un traitement numérique est nécessaire.

Avant de développer la méthode de résolution proprement dite, nous allons procéder à l'inventaire des inconnus et des équations qui décrivent le problème.

Si nous considérons que le mélange initial contient N constituants. Les inconnues du système sont les suivantes:

N fractions molaires x_i^L de la phase liquide

N fractions molaires x_i^S de la phase solide

La fraction du liquide f^L et la fraction du solide f^S .

Soit $2N + 2$ inconnus en tout

Le nombre d'équations qu'il faut résoudre est présenté dans le tableau 5.4:

Type d'équation	Equation	Nombre d'équations
équilibre	$x_i^L - x_i^S \exp\left[-\frac{\Delta G^{S \rightarrow L}(T)}{R T}\right] = 0$	N
Bilan	$x_i^L f^L + x_i^S f^S - x_i = 0$	N
	$\sum_i x_i^L = 1 ; \sum_i x_i^S = 1 ; f^L + f^S = 1$	3
	Total	2 N + 3

Tableau 5. 4 : Inventaire des équations prises en compte

Nous disposons donc, au total, de 2N+3 équations pour résoudre un système d'équation à 2N+2 inconnues. Le système est donc surdéterminé. Pour le résoudre, nous avons utilisé une méthode d'optimisation sous contraintes. Pour optimiser l'algorithme de calcul, nous avons structuré l'inconnu X en un vecteur de dimension 2N+2 dont les N premières composantes sont les compositions de la phase liquide, les N composantes suivantes sont les compositions de la phase solide et les deux dernières composantes étant la fraction de la phase liquide et la fraction de la phase solides.

A une température fixée, la résolution de ce système d'équations se réduit à un problème d'optimisation avec contrainte où la fonction objective à minimiser est:

$$\sum_{i=1}^N \left[\left(X_i^L - X_{i+N} \exp\left[-\frac{\Delta G^{S \rightarrow L}(T)}{R T}\right] \right)^2 + \left(X_i \cdot X_{2N+1} + X_{i+N} \cdot X_{2N+2} - x_i \right)^2 \right] \quad (5. 16)$$

Et les contraintes à respecter sont :

$$0 \leq X_i \leq 1 \quad ; \quad \sum_{i=0}^N X_i = 1 \quad ; \quad \sum_{i=0}^N X_{i+N} = 1 \quad ; \quad X_{2N+1} + X_{2N+2} = 1$$

V.5.7. Résultats de calcul.

La résolution de ce système d'équation permet d'obtenir les informations suivantes :

- i) Composition de la phase liquide et de la phase solide à l'équilibre à une température donnée
- ii) Fractions de solide et de liquide en équilibre et donc la courbe de dépôt en fonction de la température
- iii) Température de début et de fin de fusion.

Les résultats du traitement numérique de ce problème sont regroupés dans l'annexe 11

V.5.7.1. Courbes de dépôt et température de début et de fin de fusion

Les calculs prévisionnels que nous avons menés dans cette étude portent sur quatre types de mélanges paraffiniques représentant différents types de distributions. Ce sont les mélanges SG1, Cire1, SE et SQ. Les courbes de dépôt calculées à l'aide du modèle de solution idéale, appliqué à la phase liquide et à la phase solide α RII, pour ces différents mélanges sont représentées sur la figure suivante.

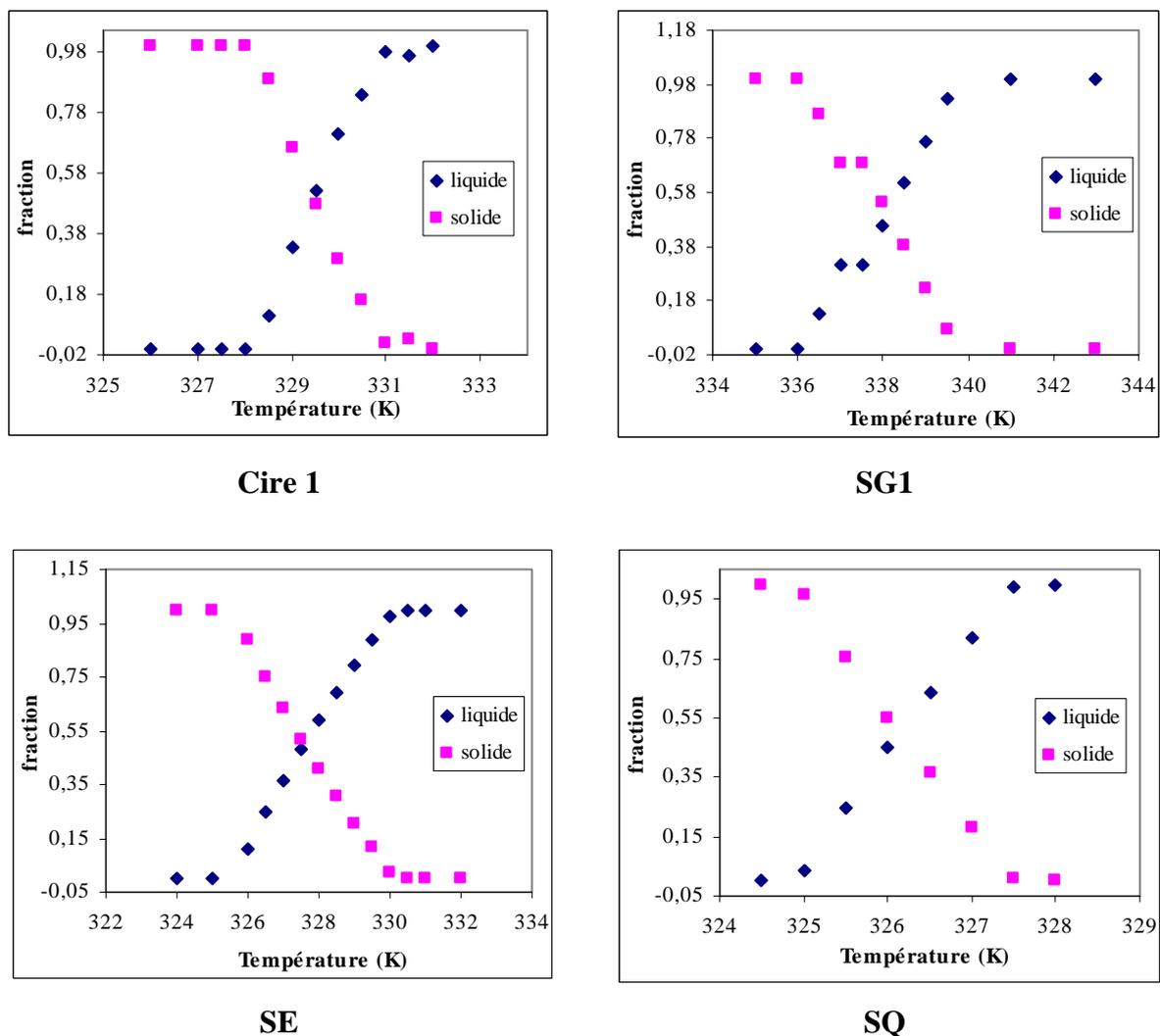


Figure 5. 11 : Courbes de dépôt calculées par un modèle de solutions idéales.

Les courbes de dépôt sont obtenues en traitant le problème d'optimisation évoqué auparavant, pour différentes températures. A partir de ces courbes, nous estimons les températures de solidification commençante et de fin de solidification. En effet, la

température de début de solidification correspond à l'apparition du premier grain de solide, donc à la température à partir de laquelle la fraction de solide s'écarte de sa valeur nulle (celle du liquide s'écarte de l'unité). A l'opposé, la température de fin de solidification correspond à la disparition de la dernière goutte de liquide, donc à la température à laquelle la fraction du solide est égale à 1 (celle du liquide devient nulle). Dans un processus réversible, comme c'est le cas ici, ces températures sont équivalentes à la température de fin de fusion pour la solidification commençante et à la température de début de fusion pour la température de fin de solidification. Elles peuvent donc être comparées à celles déterminées expérimentalement par analyse calorimétrique ou par analyse thermique différentielle. Le tableau 5.5 présente les températures de début et de fin de fusion calculées comparées à celles déterminées expérimentalement.

Température	SQ		SE		SG1		Cire1	
	Début	Fin	Début	Fin	Début	Fin	Début	Fin
Calculée	325	327,5	325,5	330,5	336	340	328	331,5
Expérimentale (DSC) (K)	323,5	326	324,8	328,4	333,5	337,3	320	325
$T_{\text{calcul}} - T_{\text{mesure}}$	+ 1,5	+ 1,5	+ 0,7	+ 2,1	+2,5	+ 2,7	+ 8	+ 6,5
ΔT de solidification (calculs)	2,5		5		4		3,5	
ΔT de solidification (mesures)	2,5		3,6		3,8		5	

Tableau 5. 5 : Températures de début et de fin de fusion calculées et mesurées.

Les températures de début et de fin de fusion mesurées par DSC sont relevées au chauffage. Tout d'abord, nous constatons que le modèle restitue assez bien l'étendue de l'intervalle de solidification pour les différents mélanges étudiés. Cependant, les résultats numériques obtenus pour les deux températures montrent que le modèle de mélange idéal surestime ces températures. En effet, la différence entre la température calculée et la température mesurée est comprise entre 0,7 et 2,7 K pour les mélanges synthétiques à distribution quelconque SQ, exponentielle SE et gaussienne SG1. Cette différence atteint 8 K pour la cire 1.

Les valeurs des températures de début et de fin de fusion, calculées, dépendent de l'hypothèse de calcul des coefficients d'activité dans l'équation d'équilibre. Au vue de ces

résultats, obtenus sur certains mélanges, l'hypothèse des solutions idéales semble trop simpliste, particulièrement dans le cas de la phase solide (nous avons déjà observé ce résultat au chapitre 3 pour les mélanges binaire). L'origine de cet écart à l'idéalité peut être attribuée aux désordres de conformation et de structure présents dans ces mélanges. Même si les enthalpies d'excès sont très faibles, d'après les résultats expérimentaux de la littérature, l'aspect configurationnel lié aux désordres de conformation et de structure d'une part et à la différence de taille des molécules du mélange peut induire un écart à l'idéalité non négligeable, particulièrement dans la phase solide.

Ces désordres, en induisant des phénomènes de préfusion, abaissent la température de fusion. Cette hypothèse permet d'établir une corrélation entre le résultat obtenu pour un mélange et sa distribution. En effet, on peut admettre que les mélanges de distributions étroites avec des écarts de taille réduits, présentent un désordre moins important et par conséquent une entropie d'excès et un écart à l'idéalité plus faible que les mélanges avec des distribution plus larges. Ainsi, le décalage entre la température mesurée et celle calculée est plus faible dans ce cas (mélanges SQ et SE). On peut également supposer qu'une distribution gaussienne constituée uniquement de n-alcane (SG1) présente moins de désordre qu'une distribution normale de n-alcane contenant des isoalcane (cire1). Ce qui explique des écarts, entre les températures calculées et les températures mesurées, très différents dans ces deux derniers cas.

Ce phénomène a été déjà signalé dans le chapitre précédent, lors de la comparaison de la solubilité de la cire1 avec celle de C₂₅ dans le tétradécane. La température de fusion et la température de transition ordre-désordre de la cire1 sont inférieures à celles du C₂₅. La cire1 étant considérée comme un pseudo alcane pur de même poids moléculaire et de même structure que le C₂₅.

Pauly (2000) avait déjà signalé, dans ces travaux, cette surestimation de la température de cristallisation commençante par le modèle de solution idéale de la phase solide.

V.5.7.2. Composition de la phase liquide et de la phase solide en équilibre

Pour chaque mélange étudié, nous avons calculé les compositions de la phase solide et de la phase liquide en équilibre à différentes températures. La comparaison entre les compositions du mélange global et du liquide prélevé à l'équilibre liquide-solide, déterminées

par analyse chromatographique, et celle calculée à différentes températures pour le liquide à l'aide du modèle de solutions idéales est faite sur la figure 5.12.

Pour tous les types de distributions étudiées, nous constatons que le modèle restitue bien le profil de la composition du liquide en comparaison avec la composition de la phase liquide prélevée déterminée expérimentalement.

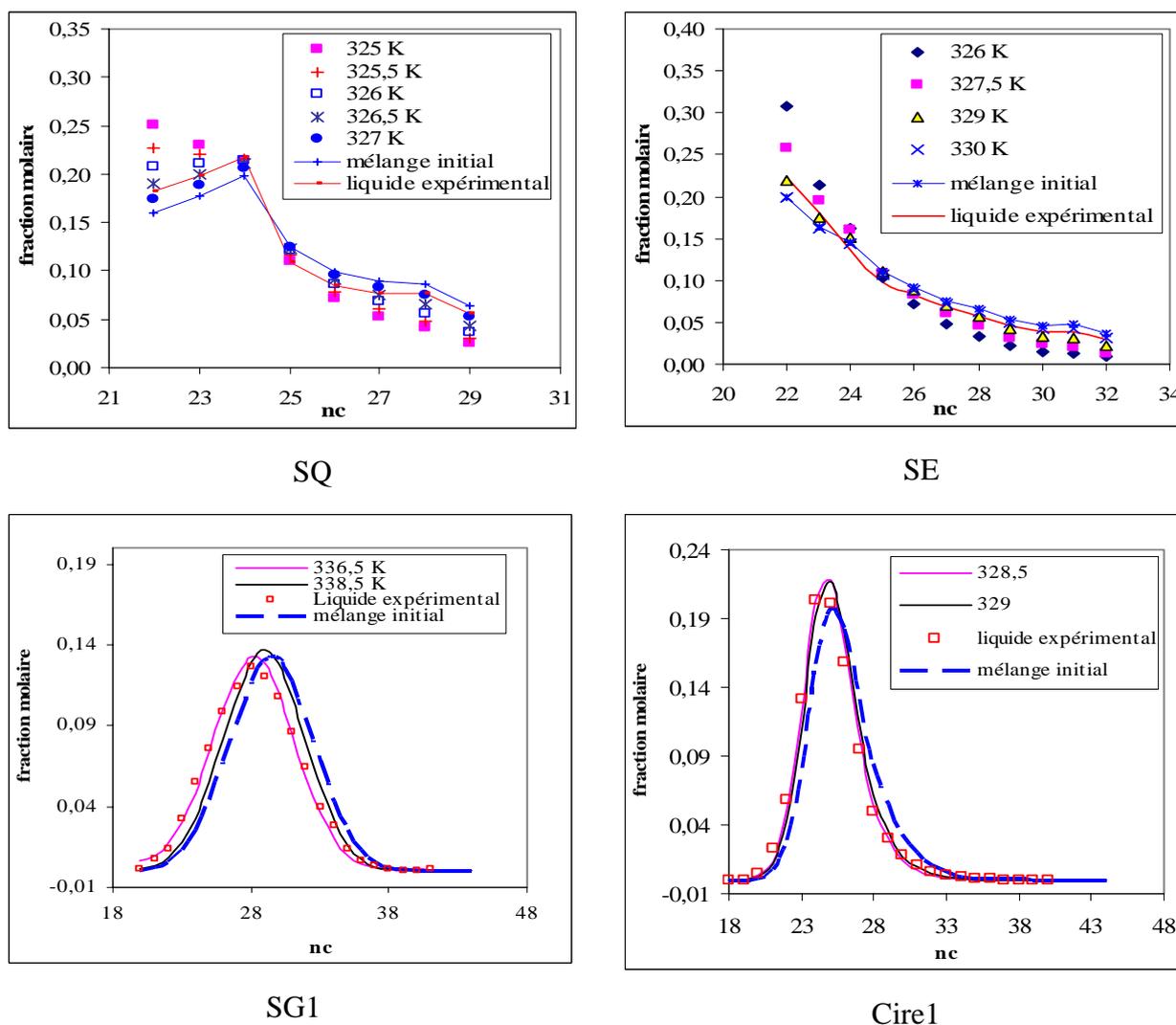


Figure 5. 12 : Composition de la phase liquide

Dans tous les mélanges étudiés, La composition du liquide, en équilibre avec le solide, calculée est plus riche en n-alcanes légers que le mélange global. Ce résultat est conforme aux mesures expérimentales. Le poids moléculaire moyen de la distribution de la phase liquide diminue quand la température diminue, comme le montre l'exemple du mélange SE présenté su la figure 5.13.

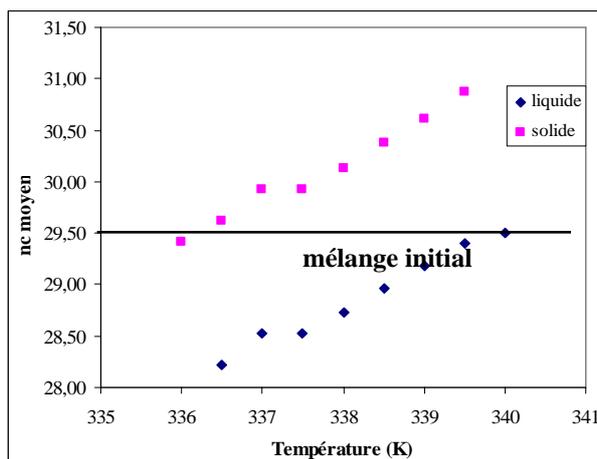


Figure 5. 13 : Nombre d'atomes de carbone moyen de la distribution des n-alcane dans la phase solide et dans la phase liquide du mélange SE.

A l'opposé, la phase solide est plus riche en alcanes lourds que le mélange global (figure 5.14) Cependant, l'allure générale des distributions du liquide et du solide en équilibre reste toujours comparable à celle du mélange initial.

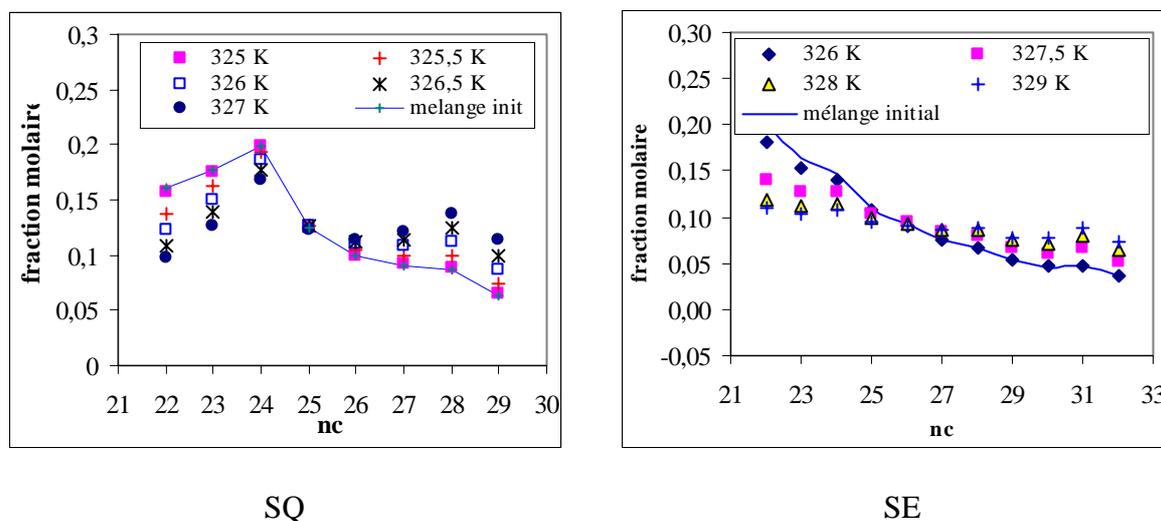


Figure 5. 14 : Distribution calculée des n-alcane dans la phase solide en fonction de la température

Nous avons relevé les températures pour lesquelles les calculs conduisent à la distribution la plus proche de celle du liquide prélevé, déterminée expérimentalement. Les températures obtenues sont comparées, sur le tableau 4.6, aux températures de prélèvements des différents mélanges étudiés.

	SQ	SE	SG1	Cire1
Température de calcul	326,5	329	336,5	≈328,5
Température de prélèvement	324,5	326	334	323,7
Ecart entre les deux températures	+ 2	+ 3	+ 2,5	≈ + 4,8

Tableau 4. 1 : Températures pour lesquelles les profils de composition sont comparables.

Nous remarquons que la différence entre ces deux températures est comparable à la surestimation obtenue sur la température de solidification commençante. Ainsi, l'hypothèse du solide idéal induit un glissement du processus de solidification vers les hautes températures, du fait d'une énergie libre de Gibbs plus faible qui favorise l'apparition de la phase solide à température plus élevée que dans la réalité (solide idéal plus stable que le solide réel).

V.5.8. Difficultés rencontrées lors du calcul

Avec le modèle de solution idéale (le modèle le plus simple) appliqué aux deux phases en équilibre, plusieurs difficultés sont rencontrées lors de la mise au point du programme informatique de calcul numérique.

Parmi les problèmes rencontrés, nous avons remarqué que le temps de calcul augmente avec le nombre de constituants. Pour remédier à ce problème, il faut réduire le nombre d'inconnues du système et la méthode de la thermodynamique continue semble tout à fait indiquée. Les travaux de Kehlen et Rätzsch (1985) et Cotterman (1985) nous semble un bon point de départ dans cette voie.

La convergence des itérations est aussi un des problèmes. Les solutions obtenues avec la méthode d'optimisation SQP (sequential quadratic programming) sont des solutions locales et elles dépendent du point d'initialisation. Pour une meilleure convergence et des solutions plus sûres nous avons dû essayer plusieurs valeurs initiales lors du calcul. Cependant, il existe des méthodes comme la méthode de « branch and bound », ou la méthode d'algorithmes génétiques qui permettent de résoudre des problèmes d'optimisation en revoyant directement l'optimum global.

V.6. CONCLUSION

Dans ce dernier chapitre, nous avons abordé l'étude de l'équilibre liquide/solide des cires multiparaffiniques. L'objectif de cette étude était la modélisation de la cristallisation des cires afin de prédire leurs comportements (température de solidification commençante, quantité du dépôt, distributions des compositions).

Les deux aspects, expérimental et modélisation, de ce problème d'équilibre ont été traités. Pour la partie expérimentale, un dispositif de séparation et de prélèvement de la phase liquide dans des conditions d'équilibre contrôlées a été réalisé au laboratoire et les liquides ainsi prélevés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les calculs de l'équilibre de solidification ont nécessité la mise en place des corrélations pour les données des corps purs et l'optimisation du programme de résolution des équations thermodynamiques de l'équilibre.

Nous avons montré, expérimentalement, qu'à l'équilibre liquide/solide à une température donnée, la teneur en n-alcanes légers de la phase liquide est supérieure à celle du mélange initial, et que tous les n-alcanes contenus dans la distribution du mélange global sont tous présents dans la phase liquide prélevée à l'équilibre. Ces observations sont valables pour tous les mélanges multicomposants étudiés. Une analyse de la distribution du liquide, à l'aide du facteur d'asymétrie, a montré que la distribution de la phase liquide présente une similitude avec la distribution du mélange initial. Pour ajuster au mieux les distributions de type normale, la loi gamma a été proposée.

Pour le calcul, un modèle de solution idéale est appliqué au liquide et au solide en équilibre. Une méthode d'optimisation sous contrainte (méthode SQP) est employée pour la résolution du système d'équations. Le résultat de calcul permet de dégager les remarques suivantes :

- Les températures de début et de fin de solidification, estimées à l'aide du modèle, sont supérieures aux températures mesurées par DSC et l'écart est d'autant plus grand que l'étendue de la distribution du mélange est grande et que le mélange n'est pas homogène. Une corrélation entre ce comportement et le désordre de la phase solide est mise en évidence.

- Le profil de la distribution du liquide prélevé est restitué, de manière satisfaisante par le modèle.

La représentation de la phase solide α -R11 à l'aide d'un modèle de solution idéale présente quelques carences et l'introduction d'un écart à l'idéalité de cette phase peut améliorer la prédiction, notamment, des températures d'équilibre. Le modèle utilisé au chapitre 3 pour la solution binaire α -R11 peut être retenu, à condition d'établir une corrélation entre le paramètre d'ordre α et la différence de taille entre les deux alcanes qui s'interréagissent. Pour cela une étude plus large des mélanges binaires est nécessaire.

CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail est la continuité des études réalisées au laboratoire sur le comportement des mélanges paraffiniques. Il est surtout axé sur la thermodynamique des équilibres entre phases : étude expérimentale et modélisation des diagrammes des phases.

La modélisation des équilibres entre phases ne peut pas avoir lieu sans les données des corps purs qui constituent le mélange. De plus, pour avoir un modèle juste et interprétable, il faut que ces données soient cohérentes entre elles. C'est pour ces raisons que nous avons entrepris une collecte de données sur les propriétés thermodynamiques et structurales des n-alcanes à partir des publications récentes et des mesures réalisées au laboratoire sur la série de n-alcanes entre C_{18} à C_{60} . Ces données sont ensuite mises sous forme de relation entre le nombre d'atomes de carbone et la propriété considérée. Cette présentation possède deux avantages. Dans un premier temps elle facilite la mise en place des programmes informatiques lors de la modélisation des équilibres et permet aussi d'extrapoler les propriétés thermodynamiques des n-alcanes lorsque celles-ci n'existent pas. L'écart relatif entre les valeurs mesurées et calculées est associé à chaque propriété afin d'estimer les erreurs qui peuvent être commises lors de l'utilisation de ces relations.

Lors de la modélisation des mélanges binaires de n-alcanes, deux équilibres sont étudiés: l'équilibre entre la phase désordonnée et la phase liquide et l'équilibre entre la phase solide ordonnée et la phase solide désordonnée.

Pour le premier équilibre, l'hypothèse d'un modèle idéal appliqué aux deux phases a été confirmée par une étude de l'effet de la différence de tailles sur les lignes d'équilibre. Néanmoins, l'idéalité de ces deux phases n'est pas parfaite car, premièrement les courbes expérimentales du liquidus et du solidus ne sont pas parfaitement symétriques et deuxièmement la ligne de solidus, calculée avec le modèle du liquide non idéal, présente une certaine sensibilité à l'écart entre les longueurs des molécules des deux constituants.

L'étude du deuxième équilibre est menée avec l'hypothèse d'un continuum de solution solide voisines représentées par une solution solide unique. Pour tenir compte des désordres de conformation et de structure, un paramètre d'ordre est introduit dans l'énergie de Gibbs de la phase désordonnée, par le biais d'un terme entropique. La pertinence de ce modèle est discutée à la lumière de l'évolution de l'énergie de Gibbs d'excès de la phase avec la température et avec la valeur du paramètre d'ordre. L'étude de cet équilibre permet de dégager quelques points particuliers :

- Le calcul de l'énergie de Gibbs molaire intégrale de la phase est facilité par le choix d'une température de référence dans le domaine du solide ordonné.
- Les problèmes de changement d'état de référence des corps purs ont été abordés et les propriétés des transitions hypothétiques nécessaires aux changements d'état de référence sont déterminées à partir des corrélations établies sur les corps purs.
- Les lignes d'équilibre sont restituées par le modèle de Wilson pour les deux phases, en prenant en compte la contribution du désordre à l'énergie d'interaction dans la phase désordonnée.
- Le désordre de la phase β (Fmmm) diminue avec les différences absolues et relatives entre les tailles des constituants de la phase.
- Les températures de transition $\beta_0 \rightarrow \beta$ (Fmmm) hypothétiques, des n-alcanes pairs déterminées à partir des diagrammes de phases calculés sont en bon accord avec celles estimées à partir des corrélations sur les corps purs.

Le troisième volet de ce travail, consacré à l'étude expérimentale de solubilité des cires, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Une cire de paraffines de distribution normale se comporte comme un pseudo alcane.
- Le désordre augmente la solubilité de la cire comparée à l'alcane pur équivalent.
- La présence d'alcanes ramifiés dans la cire ne semble pas modifier son comportement vis à vis du solvant.

Nous avons également étudié l'effet de la présence de composés aromatiques sur le comportement de la cire. De cette étude, il ressort que la cire et le composé polyaromatique cristallisent chacun à l'état pur (pas de solution solide). Le diagramme de phases du système (cire-naphtalène) et celui du système (cire-phénanthrène) sont des diagrammes à solidification eutectique. La comparaison des deux diagrammes de phase permet de conclure que la cire est plus soluble dans le composé aromatique le plus léger. Enfin, l'influence des composés polyaromatiques sur la solubilité de la cire dans le n-tétradécane est mise en évidence à l'aide du diagramme de phases ternaire (cire-phénanthrène- C_{14}) que nous avons établi. Il montre que l'ajout du phénanthrène peut augmenter la solubilité de la cire dans le C_{14} et par conséquent diminuer la quantité de dépôt solide.

La modélisation thermodynamique de la solidification de mélanges multiconstitués a été abordée dans la dernière partie de ce travail, en s'appuyant sur des mesures expérimentales de la composition du liquide en équilibre avec la phase solide désordonnée α RH. Pour ce faire, un dispositif de séparation a été mis au point.

Les résultats des analyses chromatographiques ont montré que le liquide prélevé est toujours plus riche que le mélange global et que le profil de sa distribution présente une grande similitude avec celui de la distribution du mélange global. Accessoirement, nous avons montré que les distributions des cires issues du déparaffinage peuvent être très bien décrites par une loi gamma.

Les calculs de l'équilibre liquide-solide sont effectués en appliquant le modèle de solution idéale pour les deux phases en équilibre. L'estimation des températures de début et de fin de solidification est plus ou moins satisfaisante selon la distribution du mélange. Par contre, le profil de la distribution calculée est en très bon accord avec l'expérience, mais avec la même surestimation sur la température d'équilibre.

Une corrélation entre la surestimation des températures calculées et deux paramètres de la distribution liés au degré de désordre dans la phase solide, à savoir l'étendue et la teneur en isoalcanes, a été établie.

En perspective, nous pensons qu'un modèle tel que celui utilisé pour décrire la phase binaire désordonnée peut améliorer les prévisions de la température de cristallisation commençante des cires. L'introduction de ce modèle nécessite une étude plus large des systèmes binaires afin d'obtenir l'évolution du paramètre d'ordre binaire avec la différence de taille entre constituants.

**REFERENCES
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-C₂₂) - tétracosane (n-C₂₄) : 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-C₂₂, n-C₂₄ compris entre 20 et 48 % mol en C₂₄. 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 ≤ P ≤ 12). *J. Chim. Phys.* **1993**, 90, 325-332.

Achour Z. Etude structurale et thermodynamique du système 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-C₂₄H₅₀) and n-hexacosane (n-C₂₆H₅₄). *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 C₁₉H₄₀ to C₂₆H₅₄ and their binary phase diagrams. *J. Thermal Anal.* **1998**, 51, 477-488.

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.

B

Barbezat-Debreuil S. Contribution à l'étude des paraffines normales pures et de leurs mélanges binaires. Séance du 19 Mai **1958**, 2907-2909.

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.

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.

Birdwell B.F., Jessen F.W. Crystallization of petroleum waxes. *Nature* **1966**, 209, 366-374.

Bondi, A. Van der Waals volumes and radii. *J. Phy. Chem* (**1964**), 68(3), 441-51.

Brady T.J., Wei-guo S., Williamson A.G. Enthalpies of mixing of multicomponent alkane mixtures. *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 1763-1767.

Briard, Anne-Julie; Bouroukba, Mohammed; Petitjean, Dominique; Hubert, Nathalie; Moise, Jean-Charles; Dirand, Michel. Thermodynamic and structural analyses of the solid phases in multi-alkane mixtures similar to petroleum cuts at ambient temperature. *Fuel* (**2005**), 84 (9), 1066-1073.

Briard, Anne-Julie; Bouroukba, Mohammed; Petitjean, D.; Dirand, Michel. Thermodynamic Properties of Multialkane Synthetic and Real Petroleum Mixtures. *J. Chem. Eng Data* (**2004**), 49(5), 1201-1213.

Briard, Anne-Julie; Bouroukba, Mohammed; Dirand, Michel. Estimation of the Enthalpy of Formation of Multialkane Synthetic Mixtures: Measurement by Mixing Calorimetry and Modeling by the UNIQUAC Model. *J. Chem. Eng. Data* (**2004**), 49(4), 899-906.

Briard, Anne-Julie; Bouroukba, Mohammed; Petitjean, Dominique; Dirand, Michel. Variations of Dissolution Enthalpies of Pure n-Alkanes in Heptane as a Function of Carbon Chain Length. *J. Chem. Eng. Data* (**2003**), 48(6), 1574-1577

Briard, Anne-Julie; Bouroukba, Mohammed; Petitjean, Dominique; Dirand, Michel. Models for Estimation of Pure n-Alkanes' Thermodynamic Properties as a Function of Carbon Chain Length. *J. Chem. Eng. Data* (**2003**), 48(6), 1508-1516.

Briard, Anne-Julie; Bouroukba, Mohammed; Petitjean, Dominique; Hubert, Nathalie; Dirand, Michel. Experimental Enthalpy Increments from the Solid Phases to the Liquid Phase of Homologous n-Alkane Series (C18 to C38 and C41, C44, C46, C50, C54, and C60). *J. Chem.Eng. Data* (**2003**), 48(3)

Briard, A.. Caractérisation thermodynamique et structurale de mélanges multiparaffiniques synthétiques et réelles. Aspect de leur cristallisation *Thèse INPL, spécialité : Génie des Procédés* **2002**.

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.

C

Paul Champion, Léon Guillet, Philippe Poupeau. Diagrammes de phases des matériaux cristallins Masson, **1981**

Nguyen-Ba-Chanh; Haget-Bouillaud, Y.. Comparative structural study of -fluoronaphthalene and naphthalene. *Acta Cryst. Section B*(**1972**), 28(Pt. 11), 3400-4.

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-alcane 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.

Chickos J.S., Wilson J.A. Vaporization enthalpies at 298.15 K of the n-alkanes from C₂₁ to C₂₈ and C₃₀. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, 42, 190-197.

Chickos, James S.; Hanshaw, William. Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the n-Alkanes from C31 to C38 at T = 298.15 K by Correlation Gas Chromatography. *J. Chem. Eng. Data* (2004a), 49(3), 620-630.

Chickos, James S.; Hanshaw, William. Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the n-Alkanes from C21 to C30 at T = 298.15 K by Correlation Gas Chromatography. *J. Chem. Eng. Data* (2004b), 49(1), 77-85.

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.

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.; Andersen, S. I.; Stenby, Erling H. Solid-liquid equilibrium of n-alkanes using the chain delta lattice parameter model. *Fluid Phase Equilibria* (1996), 117(1-2), 138-45.

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.

Coutinho, Joao A. P.; Goncalves, Carla; Marrucho, Isabel M.; Pauly, Jerome; Daridon, Jean-Luc. Paraffin crystallization in synthetic mixtures: Predictive local composition models revisited. *Fluid Phase Equilibria* (2005), 233(1), 28-33.

Cotterman, Ronald L.; Bender, Rainer; Prausnitz, John M. Phase equilibria for mixtures containing very many components. Development and application of continuous thermodynamics for chemical process design. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* (1985), 24(1), 194-203.

Craig S.C., Hastie G.P., Roberts K.J., Sherwood J.N. Investigation into the structures of some normal alkanes within the homologous series C₁₃H₂₈ to C₆₀H₁₂₂ 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 quaternary- mixtures of n-alkanes and real diesel waxes using high-resolution synchrotron X-Ray powder diffraction. *J. Mater. Chem.* 1998, 4, 859-869.

D

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.

Delmas K.; Etude du comportement des bruts paraffiniques dans les conditions de l'offshore profond ; *Thèse INPL, spécialité : Génie des Procédés* **2001a**.

Dermeni 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_0 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-alcane 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.

Doolittle, Arthur K.; Peterson, Roland H. Preparation and physical properties of a series of n-alkanes. *J. Am. Chem Soc.* (**1951**), 73 2145-51.

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., 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., Wyrzykowska-Stankiewicz D. Enthalpies of fusion and solid-solid transition of even-numbered paraffins C₂₂H₄₆, C₂₄H₅₀, C₂₆H₅₄ and C₂₈H₅₈. *Thermochim. Acta* **1991**, 179, 265-271.

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., Basson I. Structural framework of a medium Fisher-Tropsch wax fraction determined by electron crystallography. *J. Phys. D : Appl. Phys.* **2000b**, 33, 2657-2663.

E

Ecole d'été de calculs thermodynamiques : Thermo 2000, La Grande-Motte, 3-8 septembre 2000. Elsevier, **2001**

Cooper, Elizabeth F.; Asfour, Abdul Fattah A.. Densities and kinematic viscosities of some C6-C16 n-alkane binary liquid systems at 293.15 K. *J. Chem. Eng Data* (**1991**), 36(3), 285-8

F

Flory P.J., Vrij A. Melting points of linear-chain homologs. The normal paraffin hydrocarbons. *J. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3548-3553.

Flory P.J., Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, **1942**, 10, 51-61

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.

G

Garkushin I.K., Agafonov I.A., Miftakhov T.T., Snopov S.G. Study of the n-C₁₉H₄₀-n-C₂₄H₅₀ binary system. *Russian Journal of General Chemistry* **1996**, 66(4), 557-558.

- 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.
- Ghogomu, P. M.; Rakotosaona, R.; Bouroukba, M.; Petitjean, D.; Hubert, N.; Dirand, M.. Phase diagram of naphthalene and n-pentacosane: Experimental determination. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (**2004**), 408 103-115
- Ghogomu, P. M.; Rakotosaona, R.; Bouroukba, M.; Petitjean, D.; Hubert, N.; Dirand, M.. Isobaric pseudo-binary cross section of mixtures (naphthalene+multiparaffinic wax). *Fuel* (**2004**), 83(7-8), 951-956
- 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 système des deux n-alcanes : docosane (n-C₂₂)-tétracosane (n-C₂₄). *J. Chim. Phys.* **1988b**, 85(2), 153-160.

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

Kay, Mortimer I.; Okaya, Y.; Cox, David E. Refinement of the structure of the room temperature phase of phenanthrene, C₁₄H₁₀ from x-ray and neutron diffraction data. *Acta Cryst., Section B* (**1971**), 27(1), 26-33.

Kilian H.G. The non-homogeneous thermodynamically autonomous and equivalent microphase. *Progr. Colloid & Polymer. Sc.* **1986**, 72, 60-82.

Kehlen, Horst; Raetzsch, M. T.; Bergmann, Joachim. Continuous thermodynamics of multicomponent systems. *AIChE Journal* (**1985**), 31(7), 1136-48.

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.

Kreger D.R., In Bouman J. Selected topics in X-Ray cristallography from the Delph Institute., Amsterdam, Holland Publishing Co, Part H:299 (1951)

L

Laine V. Influence de la formulation de mélanges à base de paraffines -pour des usages spécifiés- sur la structure, les propriétés physico-chimiques et rhéologiques *Thèse INPL, spécialité : Génie des Procédés* 2005

Lin, Li; Wollants, P.; van der Biest, O.; Delaey, L. A simple method for the calculation of equilibrium phase diagrams. *CALPHAD*: (1994), 18(1), 89-98

Lira-Galeana C., Firoozabadi A., Prausnitz J.M. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *AIChE J.* 1996, 42, 239-247.

M

Matsumoto, Shoichi. A phase transition in phenanthrene crystals. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (1966), 39(8), 1811-13.

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.

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.

Métivaud V., Rajabalee F., Cuevas-Diarte M.A., Calvet T., Mondieig D., Haget Y. The « low temperature » structural behaviour of the binary system octadecane (C₁₈H₃₈) + nonadecane (C₁₉H₄₀). 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.

Mnyukh, Yu. V.. Structure of normal paraffins and their solid solutions. *Zhurnal Strukturnoi Khimii* (1960), 1 370-88

Mirante F.I.C., Coutinho J.A.P. Cloud point prediction of fuels and fuel blends. *Fluid Phase Equilibria* 2001, 180, 247-255.

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.

Mokhtari, Mesbah Apprendre et maîtriser Matlab. *Springer*, 1997

N

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.

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.

P

Palatnik L.S., Landau A.I. Phase equilibria in multicomponent system. *Holt, Rhinart and Wiston*, New-York, **1964**.

Pauly J., Dauphin C., Daridon J.L. Liquid-solid equilibria in a decane + multi-paraffins system. *Fluid Phase Equilibria* **1998**, 149, 191-207.

Pauly J. Mesure et représentation des équilibres des phases vapeurs-liquide-solide de mélanges paraffiniques sous pression *Thèse de l'université de Pau et des pays de l'Adour., spécialité : Physique* **2000**.

Paunovic I., Mehrotra A.K. Liquid-solid phase transformation of C₁₆H₃₄, C₂₈H₅₈ and C₄₁H₈₄ 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.

Petricek, V.; Cisarova, I.; Hummel, L.; Kroupa, J.; Brezina, B. Orientational disorder in phenanthrene: structure determination at 248, 295, 339 and 344 K. *Acta Cryst*, Section B: Structural Science (**1990**), B46(6), 830-2.

Petitjean D., Pierre M., Goghomu P., Bouroukba M., Dirand M. Structural evolution of molecular alloys : n-pentacontane (n-C₅₀H₁₀₂)-n-pentacosane (n-C₂₅H₅₂) ; n-pentacontane (n-C₅₀H₁₀₂)-n-tricosane (n-C₂₃H₄₈) at room temperature. *Polymer* **2002**, 43, 345-349.

Pierre M. Relation propriétés- structure – composition - distribution en normal-alcanes de mélange n-aires synthétiques et industriels. *Thèse INPL, spécialité : Génie des Procédés* **2002**

Pitzer . Thermodynamics, New York : McGraw-Hill, **1995**

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**.

Prausnitz J.M, Ruediger N. Lichtenthaler, Edmundo Gomes de Azevedo Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, Englewood Cliffs, N.J : Prentice-Hall, **c1986**

Prince, Alloy phase equilibria. Elsevier Publishing Company, **1966**

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 (C₂₃, C₂₅, C₂₆, C₂₈) 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 (C₂₃H₄₈) + pentacosane (C₂₅H₅₂). *Chem. Mater.* **1999a**, 11, 2788-2795.

Rajabalee F., Métivaud V., Mondieig D., Haget Y., Oonk H.A.J. Structural and energetic behavior of mixed samples in the hexacosane (C₂₆H₅₄) / octacosane (n-C₂₈H₅₈) system ; solid-solid and solid-liquid equilibria. *Helv. Chim. Acta* **1999b**, 82(11), 1916-1929.

Rajabalee F., Metivaud V., Oonk H.A.J., Mondieig D., Waldner P. Perfect families of mixed crystals : the “ordered” crystalline forms of n-alkanes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 1345-1350.

Rajabalee F. A. F., Existence et stabilité de sous familles structurales de cristaux mixtes dans les alcanes normaux (C₈H₁₈ à C₂₈H₅₈). Caractérisations cristallographique et thermodynamique. Incidence des désordres de composition, conformation et rotation. *Thèse Université Bordeaux I* **1998**.

Rakotosaona, R.; Bouroukba, M.; Petitjean, D.; Hubert, N.; Moise, J. C.; Dirand, M.. Binary phase diagram (C₁₄+C₂₅) and isopleth (C₁₄+wax): comparison of solubility of n-pentacosane and multiparaffinic wax in n-tetradecane. *Fuel* (**2004**), 83(7-8), 851-857

Rao S. S. Engineering optimization : theory and practice. Wiley, c**1996**

Reddy S.R. A thermodynamic model for predicting n-paraffin crystallization in diesel fuels. *Fuel* **1986**, 65, 1647-1652.

Rodden, John B.; Erkey, Can; Akgerman, Aydin. Mutual diffusion coefficients for several dilute solutes in n-octacosane and the solvent density at 371-534 K. *J. Chem. and Eng. Data* (**1988**), 33(4), 450-3.

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. Lattice parameters of solid solutions of long-chain n-alkanes. *J. Appl. Cryst.* **1985b**, 18, 156-158.

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.

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.

Ruzicka, K; Majer, V. Simultaneous Treatment of Vapor Pressures and Related Thermal Data between the Triple Point and normal boiling temperature for n-alkane C₅-C₂₀ *J. Phys. Chem. Ref. Data* (**1994**), 23, 1-39.

S

Sabour A., Bourdet J.B., Bouroukba M., Dirand M. Binary phase diagram of the alkane mixtures n-C₂₃ : n-C₂₄ : modifications. *Thermochim. Acta* **1995**, 249, 269-283.

Sabour A.. Etude structurale et thermodynamique des systèmes binaires des n-alcanes pair-impair (n-C₂₃ : n-C₂₄ et n-C₂₃ :n-C₂₂). *Thèse INPL, spécialité : Génie des Procédés* **1994**.

Schaerer A.A., Baylé G.G., Mazee W.M. Thermodynamics of n-alkanes. *Rec. Trav. Chim.* **1956b**, 75, 529-542.

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.

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-C₂₁H₄₄ 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.

T

Thinh T.P., Duran J.L., Ramalho R.S., Kaliaguine S. Equations improve Cp predictions. *Hydrocarbon Processing* **1971**, 50(1), 98-104.

TRC Databases for Chemistry and Engineering, Texas Engineering Experiment Station, *Texas A & M, TRC Source Database* **1998-2**.

Trotter, J.. The crystal and molecular structure of phenanthrene. *Acta Cryst.* (1963), 16(7)

Turner W.R. Normal alkanes, technical review, industrial and engineering chemistry. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **1971**, 10(3), 238-260.

U

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., 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

Jean Vidal Thermodynamique : application au génie chimique et à l'industrie pétrolière. Ed. Technip, **1997**

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.

Whitson, Curtis H.. Characterizing hydrocarbon plus fractions. SPEJ, Soc. Petr. Eng. J. (**1983**), 23(4), 683-94.

Whitson, Curtis H.; Anderson, Thomas F.; Soereide, Ingolf. Application of the gamma distribution model to molecular weight and boiling point data for petroleum fractions. *Chemical Engineering Communications* (**1990**), 96 259-78.

Won K.W., Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria : wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilibria* **1986**, 30, 265-279.

ANNEXES

ANNEXE 1

CAPACITE CALORIFIQUE DE LA PHASE ORDONNEE

NC	$C_p = AT^2 + BT + C \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$			
	A	B	C	Domaine de T
18	1.175	-458,1413	33478,6820	293 < T < 300,2
20	0,02183	-4.89414	91,7695	293 < T < 304,4
21	0.0687	-23,5194	1471,3667	298 < T < 305,6
22	0,6880	-417,7532	64051,6133	298 < T < 315,2
23	0,2098	-119,9665	17762,5795	293 < T < 315,6
24	0,1198	-68,1829	10314,9375	293 < T < 320,7
25	0,9291	-552,1826	82711,3543	293 < T < 320,3
26	-0,0142	13,8795	-2237,2000	293 < T < 326
27	1,4083	-851,5313	129556,5238	293 < T < 326,3
28	0,0186	-7,7029	1346,5069	293 < T < 330,5
29	0,9191	-557,8243	85400,4734	293 < T < 330,8
30	0,4072	-247,0527	38371,9576	293 < T < 332,2
31	0,6925	-418,4363	64011,2192	293 < T < 336,5
32	0,4656	-286,2347	44825,3587	293 < T < 337,2
33	0,7991	-490,0247	76091,1305	293 < T < 340,9
34	0,3585	-211,6113	32077,7636	293 < T < 342,2
35	0,7354	-452,2009	70485,6871	293 < T < 344,2
36	0,8556	-524,1734	81382,5506	293 < T < 347
37	0,49221	-298,4307	46508,2357	293 < T < 348
38	0,7167	-441,2750	68944,6224	293 < T < 350,2
41	0,5046	-311,5012	49158,5747	293 < T < 354,3
44	0,6632	-398,5402	61090,8736	298 < T < 357,7
46	0,6136	-373,8551	58276,9764	293 < T < 360,7
50	0,0808	-32,9413	3829,1979	293 < T < 365,2
54	0,3199	-179,3349	26346,5746	293 < T < 368,1
60	0,1369	-74,3704	11407,4812	298 < T < 372,4

ANNEXE 2**CAPACITE CALORIFIQUE DE LA PHASE DESORDONNEE**

NC	Cp (J.K⁻¹.mol⁻¹)	Domaine de température
19	1610,565	295.4 < T < 303.5
21	1638.295	304.5 < T < 312.6
23	1839.911	313.8 < T < 319.9
24	2614.500	321.0 < T < 323.0
25	2638.699	320.9 < T < 325.0
26	1400.695	326.0 < T < 328.1
27	1769.964	326.1 < T < 331.2
28	3249.698	331.1 < T < 333.2
29	1558.370	333.2 < T < 335.3
30	2666.500	335.3 < T < 337.3
31	2005.0	336.3 < T < 339.3
32	1918.0	339.3 < T < 341.3
33	3493.570	339.4 < T < 343.5
34	2405.242	
35	3770.0	

ANNEXE 3

RELATION ENTRE LE POTENTIEL CHIMIQUE D'UN CONSTITUANT DANS UNE PHASE ET L'ÉNERGIE DE GIBBS MOLAIRE DE LA PHASE EXPRIMÉE EN FONCTION DES FRACTIONS MOLAIRES:

Par définition le potentiel chimique d'un constituant i dans une phase :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{A. 1}) \quad G \text{ étant l'énergie de Gibbs totale du système}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Ng}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{A. 2}) \quad g \text{ étant l'énergie de Gibbs molaire du système de } N \text{ moles}$$

$$\left(\frac{\partial Ng}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = g + N \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right) \quad (\text{A. 3})$$

L'énergie de Gibbs est fonction des c variables indépendantes (nombres de moles) n_1, n_2, \dots, n_c ou fonction des variables fractions molaires $x_1, x_2, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_c$, liées par

$$\sum_{i=1}^c x_i = 1.$$

$$dg = \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right) dn_i \quad (\text{A. 4})$$

$$dg = \sum_{i=1, i \neq k}^c \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) dx_i \quad (\text{A. 5})$$

La différentielle de la fraction molaire s'écrit en fonction des nombres de moles:

$$dx_i = \sum_{j=1}^c \left(\frac{\partial x_i}{\partial n_j} \right) dn_j \quad (\text{A. 6})$$

En remplaçant dx_i dans la relation A.5, il vient :

$$dg = \sum_{i=1, i \neq k}^c \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \sum_{j=1}^c \left(\frac{\partial x_i}{\partial n_j} \right) dn_j$$

et en développant :

$$\begin{aligned}
dg &= \frac{\partial g}{\partial x_1} \left[\left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_2} \right) dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_c} \right) dn_c \right] \\
&+ \frac{\partial g}{\partial x_2} \left[\left(\frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left(\frac{\partial x_2}{\partial n_2} \right) dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial x_2}{\partial n_c} \right) dn_c \right] \\
&+ \dots \dots \dots \\
&+ \frac{\partial g}{\partial x_{k-1}} \left[\left(\frac{\partial x_{k-1}}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left(\frac{\partial x_{k-1}}{\partial n_2} \right) dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial x_{k-1}}{\partial n_c} \right) dn_c \right] \\
&+ \frac{\partial g}{\partial x_{k+1}} \left[\left(\frac{\partial x_{k+1}}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left(\frac{\partial x_{k+1}}{\partial n_2} \right) dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial x_{k+1}}{\partial n_c} \right) dn_c \right] \\
&+ \dots \dots \dots \\
&+ \frac{\partial g}{\partial x_c} \left[\left(\frac{\partial x_c}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left(\frac{\partial x_c}{\partial n_2} \right) dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial x_c}{\partial n_c} \right) dn_c \right] \\
&= \sum_{j=1, j \neq k}^c \left(\frac{\partial g}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial x_j}{\partial n_1} \right) dn_1 + \sum_{j=1, j \neq k}^c \left(\frac{\partial g}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial x_j}{\partial n_2} \right) dn_2 + \dots + \sum_{j=1, j \neq k}^c \left(\frac{\partial g}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial x_j}{\partial n_c} \right) dn_c
\end{aligned}$$

Finalement

$$dg = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1, j \neq k}^c \left(\frac{\partial g}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial x_j}{\partial n_i} \right) dn_i \quad (\text{A.7})$$

En identifiant les relation A.4 et A.7 on obtient

$$\frac{\partial g}{\partial n_i} = \sum_{j=1, j \neq i}^c \left(\frac{\partial g}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial x_j}{\partial n_i} \right)$$

Et le potentiel chimique du constituant i devient :

$$\mu_i = g + N \sum_{j=1, j \neq i}^c \left(\frac{\partial g}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial x_j}{\partial n_i} \right) = g + N \sum_{j=1, j \neq i}^p \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \left(-\frac{n_j}{N} \right)$$

d'où :

$$\mu_i = g - \sum_{j=1, j \neq i}^p x_j \left(\frac{\partial g}{\partial x_j} \right)$$

Et pour un mélange binaire :

$$\mu_1 = g - x_2 \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right) \quad \text{et} \quad \mu_2 = g + (1-x_2) \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right)$$

ANNEXE 4

TEMPERATURE DES TRANSITIONS DE PHASES DU DIAGRAMME C₁₄-C₂₅

x	T _E		T _δ		T _{od}			T _{dd}		T _{fus}					
0	γ _o									279,0					
0,055	γ _o +β _o	278,6	L+β _o									294,5			
0,122		278,6													
0,190		278,6													
0,266		278,6	L+ β _o	-	L+β' _o					312,1					
0,345		278,6		-											
0,427		278,6		-											
0,517		278,6		-											
0,553		278,6		-											
0,753		278,6		-						L+β' _o	320,7	L+	-	L+	323,1
0,898		278,3		-						L+β' _o	320,7	β(Fmmm)	-	α-RII	324,9
1	β _o		311,9	β' _o	320,7	β(Fmmm)	322,7	α-RII	327,0						

TEMPERATURES DES TRANSITIONS DE PHASES DU DIAGRAMME C₁₄-Cire 4.

x cire	T _e		T _{od}			T _{fus}	
0	γ _o					279,1	
0,08	γ _o + β' _o	279,1	β' _o +L			306,3	
0,17		278,6					
0,20		278,7					
0,33		278,4	-	α-RII + L		322,6	
0,37		278,8	-				
0,42		278,7	β' _o +L			-	324,7
0,53		278,5	-			-	326,8
0,80		278,2	-			-	330,9
0,90		275,1	319,2			-	332,1
0,94		-	319,9			-	333,4
1	β' _o		319,1	α-RII	334,1		

ANNEXE 5

COMPOSITION MASSIQUE DE LA CIRE 1 ET LA CIRE 4 UTILISEE EN
CHAPITRE IV

N-alcane	Cire 1	Cire 4
C ₂₀	0,05	0,02
C ₂₁	0,59	0,10
C ₂₂	3,74	0,39
C ₂₃	10,81	1,25
C ₂₄	17,68	2,67
C ₂₅	16,79	4,31
C ₂₆	13,95	5,76
C ₂₇	9,30	7,49
C ₂₈	6,93	8,60
C ₂₉	5,15	8,88
C ₃₀	3,86	8,13
C ₃₁	2,59	7,13
C ₃₂	1,19	5,60
C ₃₃	0,47	4,37
C ₃₄	0,22	3,17
C ₃₅	0,12	2,37
C ₃₆	0,08	1,72
C ₃₇	0,05	1,37
C ₃₈	0,04	1,03
C ₃₉	0,03	0,02
C ₄₀	0,02	0,51
C ₄₁	0,02	0,34
C ₄₂	0,01	0,27
C ₄₃		0,18
C ₄₄		0,13
C ₄₅		0,08
C ₄₆		0,07
C ₄₇		0,04
C ₄₈		0,03
C ₄₉		0,02
C ₅₀		0,02
C ₅₁		0,01
C ₅₂		0,01
Total n alcanes	93,69	76,72
Non n-alcanes	6,31	23,28

ANNEXE 6

TEMPERATURE TRANSITION DE PHASE DU DIAGRAMME CIRE-
NAPHTALENE

x	T_{od}	T_{dd}	T_{α}	T_e	T_{fus}	
0	δ_{0N}				354,0	
0,01	301,5				313,9	353,8
0,03	302,5	$\delta_{0N} + \beta' + \beta$			312,0	352,8
0,040	301,5				312,0	352,6
0,106	301,4	306,0	308,1	312,3	347,6	
0,240	300,6	306,0	308,1	312,3	340,0	
0,348	299,4	306,0	308,0	312,3	$\delta_{0N} + L$ 329,8	
0,39	301,4	306,3	308	312,2	329,5	
0,425	296,3	$\delta_{0N} + \beta'$ 306,3	$\delta_{0N} + \beta$ 307,9	$\delta_{0N} + \alpha RII$ 311,6	327,7	
0,45	301,1	$\delta_{0N} + \beta'$ 306,3	$\delta_{0N} + \beta$ 307,8	$\delta_{0N} + \alpha RII$ 312,0	326,4	
0,55	301,4	$\delta_{0N} + \beta'$ 306,3	$\delta_{0N} + \beta$ 308,1	$\delta_{0N} + \alpha RII$ 312,5	324,5	
0,65	301,7	$\delta_{0N} + \beta'$ 306,3	$\delta_{0N} + \beta$ 308,0	$\delta_{0N} + \alpha RII$ 312,0	315,9	
0,705	301,5	306,3	308,0	312,3	$\delta_{0N} + \alpha RII$ 323,4	
0,80	301,5	306,3	308,0	312,3	$\delta_{0N} + \alpha RII$ 324,5	
0,9	299,3	306,3	307,9	311,8	326,2	
1	β'	301,5	306,9	308	αRII	327,9

ANNEXE 7

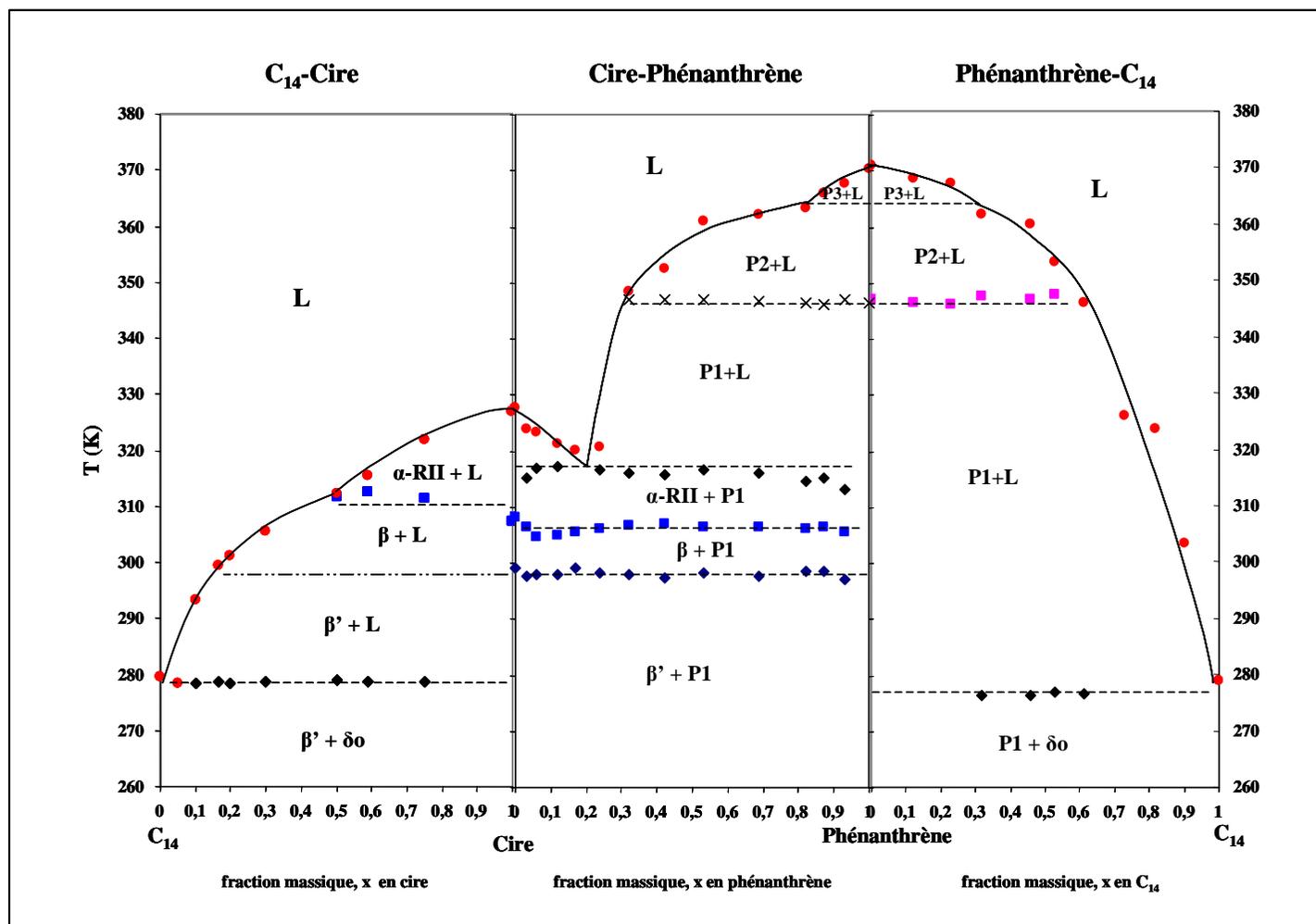
TEMPERATURE TRANSITION DE PHASE DU DIAGRAMME CIRE-PHENANTHRENE

X mol (cire)	T _{od} (cire)	T _{dd} (cire)	T _E	T _{od} (phén.)	T _{fus}
0				346,55	370,35
0,035	298,6	305,6	313,1	346,9	367,8
0,067	299,9	306,3	315,2	346,1	366,0
0,096	299,9	306,2	314,5	346,5	363,2
0,179	299,0	306,5	316,0	346,6	362,1
0,301	299,6	306,4	316,7	347,1	361,1
0,402	298,9	307,0	315,6	347,0	352,6
0,508	298,9	306,8	316,1	347,1	348,3
0,606	299,6	306,2	316,7		320,7
0,700	300,6	305,5	316,1		323,9
0,780	299,5	304,8	316,1		324,9
0,900	299,4	304,7	316,0		326,9
0,940	299,1	306,4	315,1		327,3
1	300,6	308,1			327,9

TEMPERATURE TRANSITION DE PHASE DU DIAGRAMME C₁₄-PHENANTHRENE

x(P) massique	x(C ₁₄) massique	T _E (K)	T _{od} (P)	T _{fus} (K)
1	0		346,6	370,4
0,88	0,12	275,9	346	368,2
0,77	0,23	276,4	345,9	367,4
0,68	0,32	276,	347,2	361,7
0,54	0,46	276,1	346,7	359,9
0,47	0,53	276,9	347,5	353,2
0,39	0,61	276,7		346
0,27	0,73	277		326
0,18	0,82	277,1		323,8
0,1	0,9	276		303,2
0	1			278,9

ANNEXE 8

DIAGRAMMES DE PHASES DES CORPS PURS DU TERNAIRE (C₁₄-CIRE-P)

ANNEXE 9

TEMPERATURE TRANSITION DE PHASE DES DIAGRAMMES
ISOPLETHE C₁₄-(CIRE+PHENANTHRENE)

$$\frac{C}{P} = \frac{75}{25}$$

x (CP) massique	T _E (K)	T _{tr1} (K)	T _{tr2} (K)	T _{tr3} (K)	T _{fus} (K)
1,0		307,5	309,6	323,8	323,8
0,8	275,3	306,7		312,7	317,4
0,6	275,2			311,1	311,1
0,6	275,4			309,6	311,5
0,5	276,0			299,1	311,5
0,4	276,0			295,9	314,2
0,3	276,2			291,1	311,6
0,2	276,4				295,3
0,1	276,4				291,9
0,0					278,7

$$\frac{C}{P} = \frac{50}{50}$$

x (C/P) massique	T _E (K)	T _{tr1} (K)	T _{tr2} (K)	T _{fus} (K)
1,0		308,7	323,8	358,1
0,9	275,0	311,3	317,5	356,1
0,8	275,6	310,7	312,9	355,4
0,7	275,7	310,7	310,7	354,1
0,6	275,9		310,5	346,2
0,5	276,1			304,6
0,4	276,0			301,1
0,3	276,3			296,2
0,2	276,2			290,4
0,1	276,6			287,4
0,0				278,7

$$\frac{C}{P} = \frac{25}{75}$$

x(CP) massique	T_E (K)	T_{tr1}(K)	T_{tr2} (K)₂	T_{tr3}(K)	T_{fus}(K)
1,0		308,0	318,7	346,5	363,9
0,9	275,5	307,7	313,6	346,7	362,8
0,8	275,8	305,6	336,7	347,1	359,0
0,7	274,1	307,0	307,0	346,5	356,0
0,6	276,2		302,4	347,2	353,5
0,5	276,2		300,4	347,1	351,9
0,4	276,3		297,2	346,6	351,4
0,3	276,3		292,8	346,8	351,2
0,2	276,3		289,6		340,1
0,1	276,7		290,4		310,1
0,0					278,7

ANNEXE 10

METHODE DE LA RESOLUTION D'EQUATION D'EQUILIBRE DU SYSTEME BINAIRE DES N-ALCANES

Le système d'équation permettant de calculer les compositions x_i^O et x_i^D est :

$$\left[\frac{\partial g^O(x)}{\partial x} \right] = \left[\frac{\partial g^D(x)}{\partial x} \right] \quad (1)$$

$$g^O - x^O \left[\frac{\partial g^O(x)}{\partial x} \right] = g^D - x^D \left[\frac{\partial g^D(x)}{\partial x} \right]$$

L'exposant **O** et **D** correspond respectivement la phase ordonnée et la phase désordonnée

Ces équations sont non-linéaires par rapport aux concentrations qui sont comprises entre 0 et 1. Ce qui veut dire que les solutions sont approximatives et nous devons utiliser une méthode numérique pour la résoudre.

Van Zeggeren et Storey ont suggéré de faire un changement de variable pour accélérer la convergence de l'algorithme et pour répondre aux non-négativité des variables. La nouvelle variable est :

$$x_i^{OouD} = e^{\xi_i} \quad (2)$$

Nous avons développé une autre méthode pour résoudre le système d'équation d'équilibre et satisfaire les contraintes au niveau des variables.

En examinant la figure 2.2 (chapitre 2), on peut dégager les remarques suivantes :

- Les solutions de l'équation ne sont pas trop éloignées des points d'intersection (point I) des deux courbes de l'énergie de Gibbs de chaque phase en équilibre.
- Pour une température donnée, il y a deux points d'équilibre .

A partir de cette constatation, nous proposons une méthode de résolution qui se fait en trois étapes :

A une température donnée,

1- Recherche les deux points d'intersection des deux courbes de l'énergie de Gibbs de chaque phase en équilibre. L'équation se ramène à une seule variable et se résout facilement par la méthode de dichotomie.

2- Changement de variable afin de pouvoir encadrer la solution dans l'intervalle $[x_I - \varepsilon, x_I + \varepsilon]$ où x_I est le point d'intersection des deux courbes de l'énergie de Gibbs et ε est le rayon de l'intervalle de contrainte calculé à partir de la relation (3)

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 0 \quad \text{si } (x_I - p) < 0 \\ \varepsilon &= 1 \quad \text{si } (x_I + p) > 1 \\ \text{sinon } \varepsilon &= p \end{aligned} \quad (3)$$

p est une constante dont la valeur est fixée à 0.6

La nouvelle variable est donnée par la relation 4

$$y_i^{O/D} = a + (b - a) \sin^2 x_i^{O/D} \quad (4)$$

avec a et b : borne de l'intervalle de contrainte donné par la relation **2.38** :

$$a = x_I - \varepsilon$$

$$b = x_I + \varepsilon$$

Ce changement de variable a pour avantage d'imposer une contrainte sur la solution du système. Quelle que soit la valeur de y , $x_i^{O/D}$ se trouve toujours entre $[x_I - \varepsilon, x_I + \varepsilon]$.

3- Résolution l'équation (1) par la méthode de Newton en introduisant la nouvelle variable (4) pour chaque température. Les valeurs initiales sont fixées arbitrairement au début de l'algorithme. Cette méthode permet de résoudre facilement et rapidement les équations d'équilibre.

ANNEXE 11

RESULTATS NUMERIQUES DE LA MODELISATION DES MELANGES MULTICONSTITUANTS

CIRE 1

Composition molaire de la phase liquide

	327 K	328 K	329 K	330 K	331 K	332 K
18	0,01892	0,00484	0,00012	0,00009	0,00013	0,00002
19	0,01203	0,00353	0,00035	0,00016	0,00012	0,00000
20	0,01056	0,00449	0,00195	0,00143	0,00119	0,00099
21	0,02048	0,01637	0,01155	0,00870	0,00712	0,00687
22	0,05551	0,05517	0,04336	0,03420	0,02922	0,02858
23	0,12309	0,12821	0,11087	0,09310	0,08214	0,08131
24	0,19461	0,20552	0,19305	0,17337	0,15802	0,15683
25	0,20159	0,21402	0,21669	0,20857	0,19775	0,19684
26	0,15433	0,16495	0,17867	0,18466	0,18338	0,18292
27	0,09128	0,09748	0,11246	0,12529	0,13107	0,13136
28	0,04737	0,05037	0,06179	0,07478	0,08373	0,08430
29	0,02626	0,02768	0,03523	0,04565	0,05421	0,05467
30	0,01301	0,01301	0,01733	0,02438	0,03140	0,03202
31	0,00708	0,00654	0,00892	0,01328	0,01891	0,01928
32	0,00406	0,00328	0,00446	0,00692	0,01070	0,01117
33	0,00253	0,00140	0,00175	0,00305	0,00511	0,00574
34	0,00178	0,00062	0,00071	0,00125	0,00253	0,00290
35	0,00159	0,00039	0,00026	0,00054	0,00114	0,00132
36	0,00160	0,00028	0,00015	0,00016	0,00054	0,00058
37	0,00141	0,00025	0,00011	0,00026	0,00050	0,00107
38	0,00156	0,00023	0,00008	0,00006	0,00045	0,00064
39	0,00146	0,00021	0,00001	0,00005	0,00025	0,00022
40	0,00160	0,00022	0,00001	0,00005	0,00015	0,00008
41	0,00160	0,00022	0,00003	0,00000	0,00015	0,00028
42	0,00167	0,00028	0,00002	0,00000	0,00009	0,00000
43	0,00160	0,00022	0,00002	0,00003	0,00000	0,00000
44	0,00144	0,00021	0,00004	0,00000	0,00000	0,00004

Fraction de la phase liquide et solide

	327 K	328 K	329 K	330 K	331 K	332 K
liquide	0,00000	0,00013	0,33425	0,70618	0,97826	1,00000
solide	1,00000	0,99987	0,66575	0,29382	0,02174	0,00000

Composition molaire de la phase solide

T	327 K	328 K	329 K	330 K	331 K	332 K
nc						
18	0,00455	0,00117	0,00001	0,00000	0,00004	0,00000
19	0,00337	0,00098	0,00008	0,00006	0,00001	0,00000
20	0,00344	0,00155	0,00067	0,00045	0,00040	0,00027
21	0,00870	0,00709	0,00475	0,00338	0,00267	0,00241
22	0,02997	0,02894	0,02158	0,01607	0,01300	0,01204
23	0,08180	0,08116	0,06619	0,05243	0,04366	0,04072
24	0,15694	0,15680	0,13854	0,11692	0,10021	0,09356
25	0,19664	0,19683	0,18685	0,16852	0,14985	0,13992
26	0,18235	0,18291	0,18517	0,17893	0,16611	0,15495
27	0,13069	0,13123	0,14070	0,14592	0,14204	0,13277
28	0,08335	0,08409	0,09546	0,10680	0,11018	0,10250
29	0,05379	0,05476	0,06471	0,07721	0,08508	0,07932
30	0,03095	0,03197	0,03951	0,05067	0,06029	0,05702
31	0,01790	0,01911	0,02448	0,03338	0,04342	0,04068
32	0,00981	0,01098	0,01448	0,02072	0,02905	0,02824
33	0,00445	0,00546	0,00770	0,01156	0,01732	0,01899
34	0,00130	0,00242	0,00359	0,00533	0,00984	0,01049
35	0,00000	0,00125	0,00182	0,00302	0,00530	0,00783
36	0,00000	0,00062	0,00107	0,00187	0,00264	0,00378
37	0,00000	0,00040	0,00080	0,00149	0,00309	0,00709
38	0,00000	0,00024	0,00055	0,00128	0,00348	0,00734
39	0,00000	0,00005	0,00043	0,00081	0,00112	0,00791
40	0,00000	0,00000	0,00031	0,00070	0,00335	0,01390
41	0,00000	0,00000	0,00019	0,00100	0,00089	0,01011
42	0,00000	0,00000	0,00019	0,00074	0,00221	0,01042
43	0,00000	0,00000	0,00007	0,00025	0,00211	0,01058
44	0,00000	0,00000	0,00007	0,00048	0,00267	0,00717

Echantillon SQ

Composition molaire de la phase liquide

nc	324,5 K	325 K	325,5 K	326 K	326,5 K	327 K	327,5 K	328 K
22	0,25465	0,25072	0,22727	0,20699	0,18975	0,17431	0,16077	0,15867
23	0,23087	0,23085	0,22049	0,21033	0,19972	0,18858	0,17777	0,17609
24	0,21206	0,21449	0,21591	0,21459	0,21112	0,20577	0,19902	0,19785
25	0,10972	0,11106	0,11718	0,12110	0,12374	0,12486	0,12448	0,12402
26	0,07201	0,07268	0,07903	0,08555	0,09094	0,09539	0,09870	0,09876
27	0,05321	0,05351	0,06127	0,06840	0,07571	0,08305	0,08974	0,09061
28	0,04128	0,04125	0,04819	0,05668	0,06542	0,07551	0,08628	0,08815
29	0,02620	0,02544	0,03067	0,03636	0,04360	0,05253	0,06324	0,06584

Composition molaire de la phase solide

nc	324,5 K	325 K	325,5 K	326 K	326,5 K	327 K	327,5 K	328 K
22	0,16204	0,15678	0,13802	0,12214	0,10882	0,09716	0,08710	0,08421
23	0,17843	0,17534	0,16269	0,15041	0,13854	0,12693	0,11617	0,11259
24	0,19933	0,19814	0,19305	0,18585	0,17721	0,16733	0,15680	0,15250
25	0,12453	0,12497	0,12700	0,12718	0,12573	0,12275	0,11838	0,11616
26	0,09831	0,09971	0,10493	0,10946	0,11223	0,11354	0,11355	0,11259
27	0,08912	0,09144	0,09976	0,10757	0,11471	0,12094	0,12582	0,12664
28	0,08579	0,08844	0,09983	0,11140	0,12399	0,13729	0,15051	0,15436
29	0,06247	0,06518	0,07472	0,08599	0,09878	0,11407	0,13168	0,14096

Fraction de la phase liquide et solide

	324,5 K	325 K	325,5 K	326 K	326,5 K	327 K	327,5 K	328 K
liquide	0,00000	0,03402	0,24941	0,44789	0,63314	0,81636	0,99164	1,00000
solide	1,00000	0,96598	0,75059	0,55211	0,36686	0,18364	0,00836	0,00000

Echantillon SE

Composition molaire de la phase liquide

	324 K	325 K	326,5 K	327K	328 K	329 K	330 K	331 K
22	0,31399	0,32123	0,28901	0,27224	0,24357	0,21916	0,19886	0,19464
23	0,21131	0,21604	0,20791	0,20198	0,18817	0,17460	0,16163	0,15845
24	0,15524	0,15840	0,16213	0,16159	0,15772	0,15140	0,14358	0,14123
25	0,09704	0,09837	0,10578	0,10815	0,11046	0,11005	0,10738	0,10576
26	0,06783	0,06749	0,07548	0,07930	0,08486	0,08797	0,08872	0,08780
27	0,04669	0,04553	0,05274	0,05666	0,06381	0,06932	0,07278	0,07256
28	0,03403	0,03209	0,03791	0,04175	0,04952	0,05687	0,06262	0,06335
29	0,02468	0,02197	0,02560	0,02870	0,03541	0,04249	0,04911	0,05055
30	0,01895	0,01578	0,01805	0,02046	0,02670	0,03381	0,04167	0,04420
31	0,01688	0,01357	0,01540	0,01765	0,02391	0,03214	0,04237	0,04590
32	0,01335	0,00953	0,01000	0,01151	0,01587	0,02219	0,03129	0,03557

Composition molaire de la phase solide

	324 K	325 K	326,5 K	327K	328 K	329 K	330 K	331 K
22	0,20297	0,19903	0,16584	0,15179	0,12825	0,10905	0,09359	0,08701
23	0,16440	0,16188	0,14425	0,13589	0,11933	0,10432	0,09104	0,08474
24	0,14519	0,14351	0,13603	0,13133	0,12048	0,10863	0,09689	0,09043
25	0,10805	0,10740	0,10723	0,10631	0,10172	0,09488	0,08682	0,08134
26	0,08865	0,08863	0,09292	0,09434	0,09422	0,09115	0,08593	0,08120
27	0,07200	0,07256	0,07962	0,08244	0,08616	0,08678	0,08475	0,08105
28	0,06147	0,06255	0,07171	0,07574	0,08311	0,08783	0,08934	0,08693
29	0,04761	0,04905	0,05790	0,06230	0,07088	0,07828	0,08355	0,08440
30	0,03991	0,04159	0,05090	0,05567	0,06624	0,07710	0,08732	0,09275
31	0,04063	0,04256	0,05338	0,05911	0,07269	0,08880	0,10699	0,11701
32	0,02911	0,03124	0,04022	0,04508	0,05693	0,07317	0,09376	0,11314

Fraction de la phase liquide et solide

	324 K	325 K	326,5 K	327K	328 K	329 K	330 K	331 K
Liquide	0,00000	0,00000	0,24815	0,36749	0,59063	0,79278	0,97627	1,00000
solide	1,00000	1,00000	0,75185	0,63251	0,40937	0,20722	0,02373	0,00000

Echantillon SG1

Composition molaire de la phase liquide

	335	336	336,5	337,5	338	339	341	343
20	0,02632	0,01067	0,00691	0,00214	0,00135	0,00092	0,00071	0,00038
21	0,02508	0,01425	0,00985	0,00540	0,00412	0,00293	0,00237	0,00210
22	0,02783	0,02162	0,01763	0,01158	0,00963	0,00693	0,00580	0,00544
23	0,03800	0,03566	0,02993	0,02321	0,02011	0,01534	0,01293	0,01274
24	0,05503	0,05472	0,04834	0,04083	0,03622	0,02882	0,02459	0,02434
25	0,07855	0,08050	0,07405	0,06674	0,06083	0,04986	0,04373	0,04339
26	0,09960	0,10429	0,09950	0,09388	0,08785	0,07524	0,06684	0,06698
27	0,11614	0,12274	0,12133	0,11888	0,11438	0,10226	0,09372	0,09336
28	0,12229	0,12985	0,13251	0,13446	0,13264	0,12477	0,11713	0,11682
29	0,11520	0,12309	0,12838	0,13499	0,13660	0,13533	0,13088	0,13074
30	0,09659	0,10385	0,11090	0,12078	0,12556	0,13128	0,13129	0,13090
31	0,07300	0,07833	0,08517	0,09562	0,10174	0,11263	0,11735	0,11697
32	0,04975	0,05315	0,05850	0,06747	0,07358	0,08626	0,09393	0,09363
33	0,02914	0,03096	0,03504	0,04126	0,04630	0,05839	0,06707	0,06685
34	0,01683	0,01734	0,01967	0,02338	0,02674	0,03553	0,04313	0,04302
35	0,00858	0,00822	0,00960	0,01126	0,01317	0,01880	0,02466	0,02459
36	0,00452	0,00378	0,00446	0,00491	0,00585	0,00901	0,01269	0,01260
37	0,00283	0,00182	0,00220	0,00197	0,00233	0,00382	0,00587	0,00569
38	0,00212	0,00100	0,00129	0,00076	0,00087	0,00149	0,00250	0,00254
39	0,00209	0,00071	0,00079	0,00018	0,00011	0,00027	0,00104	0,00135
40	0,00209	0,00066	0,00086	0,00010	0,00003	0,00010	0,00069	0,00075
41	0,00211	0,00069	0,00074	0,00007	0,00000	0,00000	0,00000	0,00020
42	0,00213	0,00070	0,00074	0,00005	0,00000	0,00000	0,00059	0,00164
43	0,00209	0,00069	0,00082	0,00006	0,00000	0,00000	0,00029	0,00253
44	0,00211	0,00071	0,00079	0,00005	0,00000	0,00001	0,00021	0,00044

Composition molaire de la phase solide

	335 K	336 K	336,5 K	337,5 K	338 K	339 K	341 K	343 K
20	0,00620	0,00245	0,00152	0,00050	0,00030	0,00020	0,00011	0,00007
21	0,00695	0,00389	0,00260	0,00141	0,00107	0,00074	0,00052	0,00043
22	0,00917	0,00708	0,00562	0,00360	0,00294	0,00197	0,00152	0,00127
23	0,01515	0,01389	0,01134	0,00844	0,00714	0,00516	0,00391	0,00344
24	0,02635	0,02533	0,02171	0,01749	0,01509	0,01132	0,00862	0,00759
25	0,04495	0,04409	0,03937	0,03355	0,02968	0,02286	0,01778	0,01567
26	0,06782	0,06748	0,06234	0,05544	0,05025	0,04041	0,03147	0,02794
27	0,09368	0,09373	0,08950	0,08246	0,07678	0,06414	0,05153	0,04512
28	0,11684	0,11706	0,11507	0,10951	0,10440	0,09165	0,07494	0,06525
29	0,13019	0,13081	0,13143	0,12919	0,12623	0,11634	0,09748	0,08453
30	0,13030	0,13113	0,13424	0,13610	0,13624	0,13208	0,11389	0,09807
31	0,11602	0,11696	0,12187	0,12712	0,13022	0,13286	0,11848	0,10146
32	0,09240	0,09351	0,09890	0,10578	0,11092	0,11946	0,11071	0,09396
33	0,06545	0,06665	0,07169	0,07871	0,08453	0,09724	0,09346	0,07826
34	0,04136	0,04265	0,04606	0,05197	0,05685	0,06890	0,06983	0,05858
35	0,02273	0,02412	0,02629	0,03062	0,03427	0,04451	0,04776	0,03968
36	0,01058	0,01194	0,01316	0,01607	0,01838	0,02555	0,02930	0,02412
37	0,00360	0,00510	0,00552	0,00741	0,00866	0,01281	0,01613	0,01308
38	0,00026	0,00182	0,00175	0,00316	0,00383	0,00591	0,00816	0,00735
39	0,00000	0,00032	0,00002	0,00123	0,00171	0,00395	0,00917	0,00955
40	0,00000	0,00000	0,00000	0,00024	0,00050	0,00090	0,01372	0,01012
41	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00020	0,00038	0,00217
42	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00027	0,03681	0,05964
43	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00028	0,03761	0,14338
44	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00027	0,00671	0,00925

Fraction de la phase liquide et solide

	335 K	336 K	336,5 K	337,5 K	338 K	339 K	341 K	343 K
Liquide	0,00000	0,00000	0,13417	0,30929	0,45400	0,77075	0,99992	1,00000
solide	1,00000	1,00000	0,86583	0,69071	0,54600	0,22925	0,00008	0,00000

ANNEXE 12

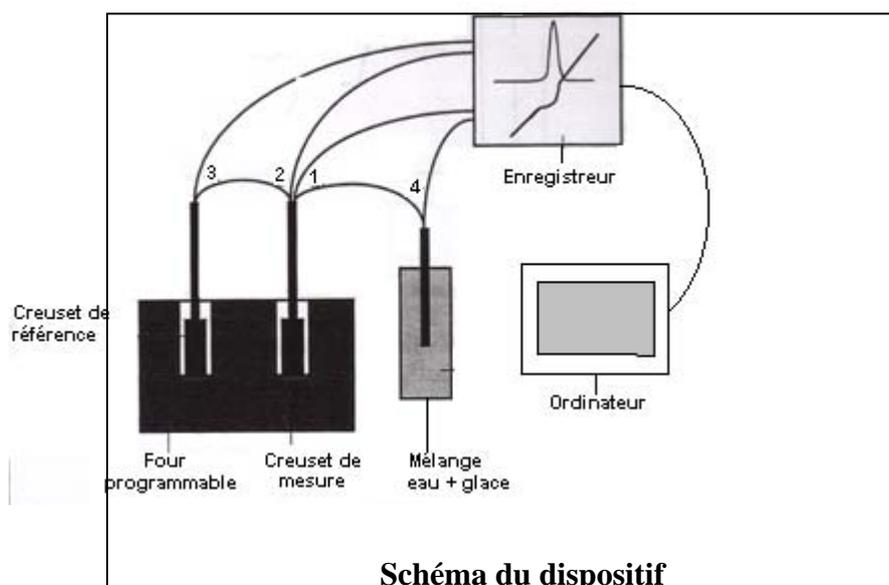
ANALYSE THERMIQUE SIMPLE ET DIFFERENTIELLE

L'analyse thermique simple et l'analyse thermique différentielle sont des méthodes pour déterminer les températures de transformation de phases d'un échantillon.

L'analyse thermique simple permet de suivre l'évolution de la température absolue de l'échantillon tandis que l'analyse thermique différentielle donne la différence entre la température de l'échantillon et le corps de référence. Lorsque la cellule de référence et de l'échantillon sont soumises au même cycle de température, le changement de phase dans l'échantillon consomme ou dégage de l'énergie. Cette quantité d'énergie est proportionnelle à la différence de température entre l'échantillon et le corps de référence.

1- Principe

Deux thermocouples plongent directement dans l'échantillon dont l'un est monté en différentiel avec un troisième thermocouple qui se trouve dans le corps de référence, et l'autre est monté en différentiel avec un quatrième thermocouple qui plonge dans un mélange eau glace et qui sert de soudure froide (voir schéma). L'échantillon et la référence sont placés dans un bloc d'aluminium dont la température peut être programmée.



Le thermocouple n°1 est utilisé pour mesurer la température absolue de l'échantillon après correction de la soudure froide apportée par le thermocouple n°4 .

Le montage des thermocouples n°2 et n°3 donne la différence entre la température de l'échantillon et la température du corps de référence qui ne subit aucune transformation dans l'intervalle de température exploré..

Nous avons étudié deux types d'échantillons dans ce travail : des corps purs et des mélanges multiconstitués (cires). Dans le cas des corps purs, les transformations s'effectuent à température constante tandis que pour les mélanges, elles s'étendent sur un certain intervalle de températures.

2- Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental est entièrement réalisé au laboratoire. Il est constitué de :

- un bloc d'aluminium chauffé, par effet joule, à l'aide de plusieurs éléments chauffants disposés à l'intérieur du bloc. Le refroidissement du bloc est assuré par des modules à effet Peltier. Ces deux systèmes permettent de programmer la température (au chauffage ou au refroidissement) entre maximale de 100°C et une température minimale qui peut aller jusqu'à -35 degrés en dessous de la température du liquide de refroidissement des modules à effet Peltier (une eau de refroidissement à 10°C permet de refroidir le bloc jusqu'à -20°C)

- Un programmeur de température de marque Rex-P200.

- des thermocouples de type T (Cuivre / Cuivre-Nickel)

- un enregistreur SEFRAM 8210 à deux voies

- un ordinateur de marque HP qui sert à acquérir les signaux via l'enregistreur

ANNEXE 13

CALORIMETRIE A FLUX DIFFERENTIEL

La calorimétrie permet de mesurer la quantité de chaleur échangée par un système avec l'extérieur au cours d'une transformation (changement de phase, réaction chimique ...), ou lorsqu'il est soumis à un gradient de température. Elle nous permet d'accéder aux grandeurs thermodynamiques suivantes :

- Variation de l'enthalpie en fonction de la température (capacité calorifique)
- Enthalpie de transformation
- Température de transformation

Le calorimètre utilisé au cours de cette étude est un calorimètre différentiel à fluxmètre radial de type Tian et Calvet. Le cœur du calorimètre est constitué d'une cellule de mesure et d'une cellule de références, chacune est entourée d'un fluxmètre radiale et les deux fluxmètres sont montés en opposition, ce qui permet de recueillir la différence entre les flux de chaleur échangé par chaque cellule et l'enceinte qui contient les deux cellules et qui sert de thermostat et qui peut être chauffé et refroidit selon un programme linéaire de température.

1-Principe de la Calorimétrie à flux thermique différentiel

Le principe de cette technique consiste à mesurer la différence de flux thermique échangés entre chacune des deux cellules et l'enceinte calorimétrique. Ce dispositif a pour avantage d'éliminer l'effet des perturbations thermique de la température de l'enceinte. Le calorimètre dispose deux cellules, l'une servant de cellule de mesure et l'autre servant de cellule de référence. L'enceinte est programmée suivant une loi de variation de la température bien définie. La différence de flux $\Delta\phi$ est proportionnel au la différence de potentiel électrique Δe mesurée aux bornes de la pile fluxmétrique.

Le flux de chaleur dans chaque cellule est proportionnel à la différence de température ($T-T_e$) entre la cellule (T) et l'enceinte (T_e), ainsi on écrit :

$$\varphi = k(T - T_e) = \frac{e}{\sigma}$$

k étant le coefficient thermoélectrique du fluxmètre et σ étant sa sensibilité déterminée par étalonnage.

La quantité de chaleur échangée par la cellule de mesure, qui peut être le siège d'une thermogénèse de puissance thermique P_{th} , et l'enceinte s'écrit :

$$dQ_m = \frac{e_m}{\sigma} dt = C_{p_m} dT + P_{th} dt$$

Alors que dans la cellule de référence ou aucune thermogénèse n'a lieu, le bilan se réduit à :

$$dQ_r = \frac{e_r}{\sigma} dt = C_{p_r} dT$$

Le montage des deux piles, supposées identiques, donne la différence de quantité de chaleur dQ mise en jeu entre les deux cellules s'écrit

$$dQ = dQ_m - dQ_r = (C_{p_m} - C_{p_r}) dT + P_{th1} dt = \left(\frac{e_m - e_r}{\sigma} \right) dt = \frac{\Delta e}{\sigma} dt$$

Cette montre que l'on peut accéder à la capacité calorifique quand il n'y a pas de transformation physique ou chimique de l'échantillon et à la chaleur de ces transformations quand elles se produisent. Ainsi :

En absence de thermogénèse, nous avons :

$$(C_{p_m} - C_{p_r}) = \left(\frac{\Delta e}{\sigma} \right) \frac{dt}{dT}$$

Les chaleurs de transformation ou de réaction sont calculées par intégration du signal électrique, par rapport à une ligne de base défini par la capacité calorifique de l'échantillon, de la manière suivante :

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} P_{th1} dt = \int_{T_1}^{T_2} dQ - \int_{T_1}^{T_2} (C_{p_m} - C_{p_r}) dT +$$

2-Appareillage et conditions opératoires.

L'appareil utilisé est un calorimètre DSC III de marque SETARAM. Le bloc calorimétrique du DSC III est constitué d'un bloc de cuivre dont la surface est protégée de l'oxydation par un dépôt d'or. L'ensemble possède une conductivité thermique élevée. Le micro DSC est équipé d'un capteur fluxmétrique « 3D-sensor » à base de semi-conducteur, de très haute sensibilité. La limite de détection de celui-ci est à $0,2 \mu\text{W}$. La température du calorimètre est imposée par une boucle thermostatique de liquide en circulation, chauffé ou refroidi dans la gamme de -20 à 120°C .

L'appareil est piloté par un ordinateur via le contrôleur CS32. Le logiciel d'acquisition est le SETSOFT.

Les cellules de mesure et de référence sont en acier oxydable. Elles comportent un bouchon avec un joint qui assure l'étanchéité du creuset.

La masse de l'échantillon analysée est de l'ordre de 10 mg. Le micro DSC est utilisé en programmation en température. Lors de la mesure des températures de transition de phases nous avons adopté une vitesse de chauffe de $0,5 \text{ K}$.

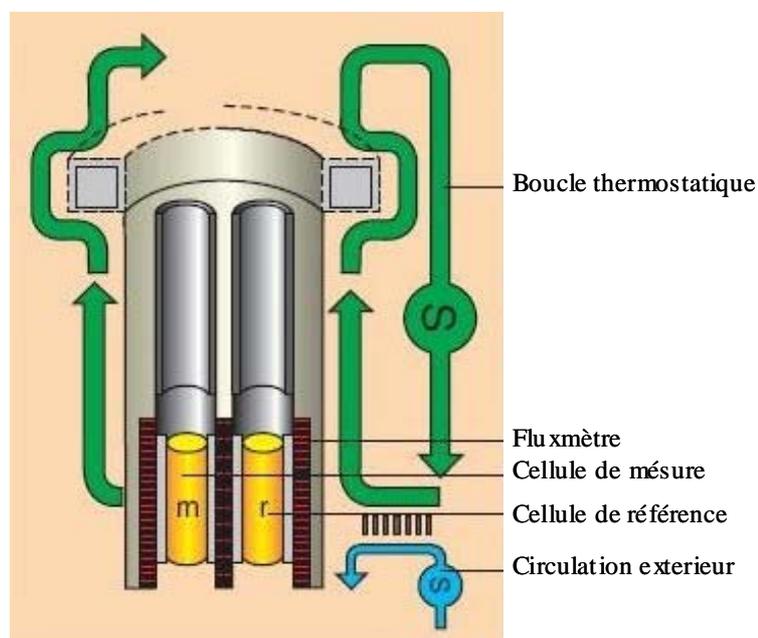


Schéma du bloc calorimétrique

ANNEXE 14

DIFFRACTION DES RAYONS X

1- Généralité sur les rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.02 à 0.3 nm. Cette longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques rencontrées dans les cristaux. Par conséquent, les cristaux sont capables de diffracter les rayons X.

Les rayons X sont produits par impact des électrons (arrachés à la cathode), accélérés à très grande vitesse par un champ électrique, sur une cible métallique appelée anticathode.

Le rendement énergétique en photons X est inférieur à 1%, le reste est transformé en énergie thermique, d'où la nécessité d'un refroidissement par un courant d'eau pour éviter l'échauffement trop important du tube à rayon X.

Il existe trois types de détection des rayons diffractés : détection photographique, détection électrique et détection électronique. Dans le cadre de cette étude le détecteur que nous avons utilisé est un détecteur électrique par comptage.

2-Diffraction des rayons X – Loi de Bragg

Dans le phénomène de diffraction, une famille de plans réticulaires (h,k,l) joue le rôle de plans réflecteurs si l'angle d'incidence θ satisfait la relation de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

avec

λ : longueur d'onde des RX ($\lambda=1.5404=\lambda_{K\alpha Cu}$)

d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires (h,k,l)

θ : angle de Bragg, entre les rayons X et la normale aux plans (h,k,l) , exprimé en degré.

La relation de Bragg permet de mesurer la distance interréticulaire d_{hkl} connaissant la longueur d'onde du faisceau de RX et l'angle de diffraction θ .

3-Appareillage et mode opératoire

Nous avons utilisé un diffractomètre (Theta 60 CGR) à compteur Geiger-Müller . Il comprend : un générateur de RX, un goniomètre, un compteur et un enregistreur.

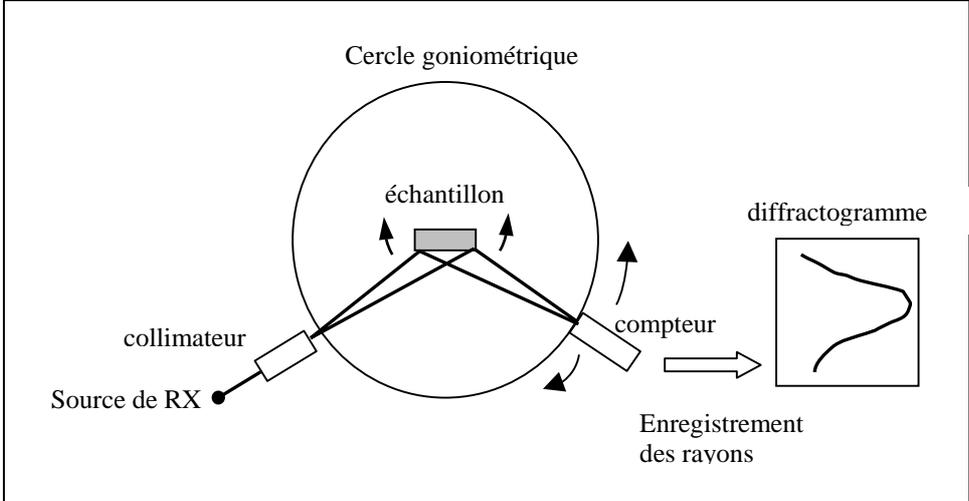
Le générateur de haute tension pour la production de RX délivre une tension de 50 KV entre la cathode et l'anticathode. Le faisceau incident issu d'une anticathode en cuivre est rendu monochromatique ($\lambda K\alpha = 1,54051$ Angstrom) par réflexion des rayons X sur un cristal monochromateur de quartz placé à la sortie du tube.

L'échantillon est placé au centre de la platine. Il tourne d'un angle θ pendant que le compteur tourne d'un angle 2θ autour de l'axe goniométrique. Le porte échantillon est muni d'un dispositif de chauffage et de refroidissement par effet Peltier qui permet de faire une analyse structurale à température variable.

Les rayons diffractés par l'échantillon sont enregistrés à l'aide d'un compteur à gaz de Geiger-Muller.

L'enregistreur donne directement l'angle de Bragg. L'intensité de chaque pic peut être évaluée par intégration du pic correspondant à la raie de diffraction. L'erreur de mesure sur les angles de diffraction est de $0,025^\circ$.

Nous avons utilisé des petites cuves planes, de faible épaisseur, pour minimiser les pertes des composés les plus légers au cours du cycle de chauffage. L'échantillon est placé sur une lame de cuivre qui joue un rôle d'étalon interne. La cire et le solvant sont pesés en proportions adéquates dans une capsule étanche puis chauffé lentement jusqu'à obtenir un liquide homogène, par agitation. L'ensemble est trempé dans l'azote liquide. Ensuite, on introduit le solide dans la petite cuve.



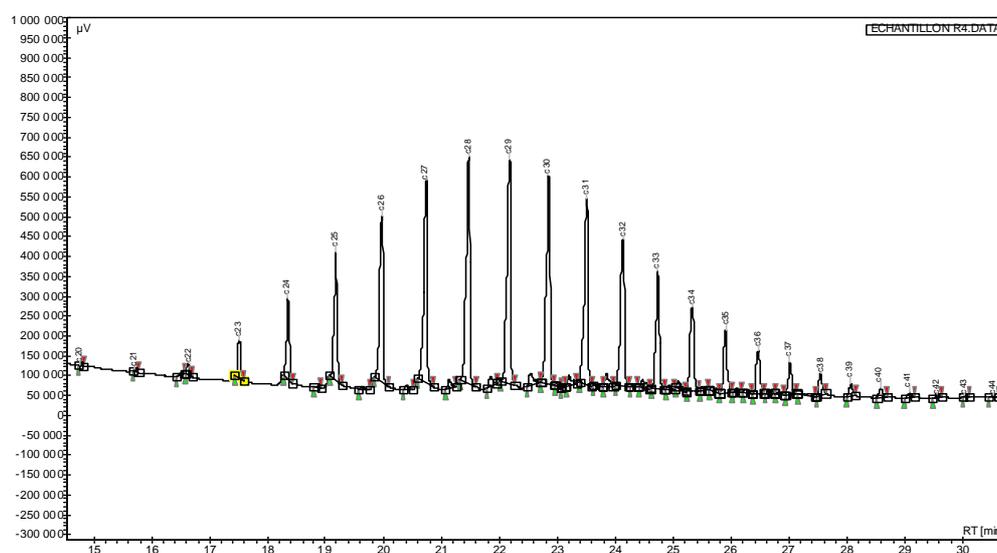
Principe du diffractomètre

ANNEXE 15

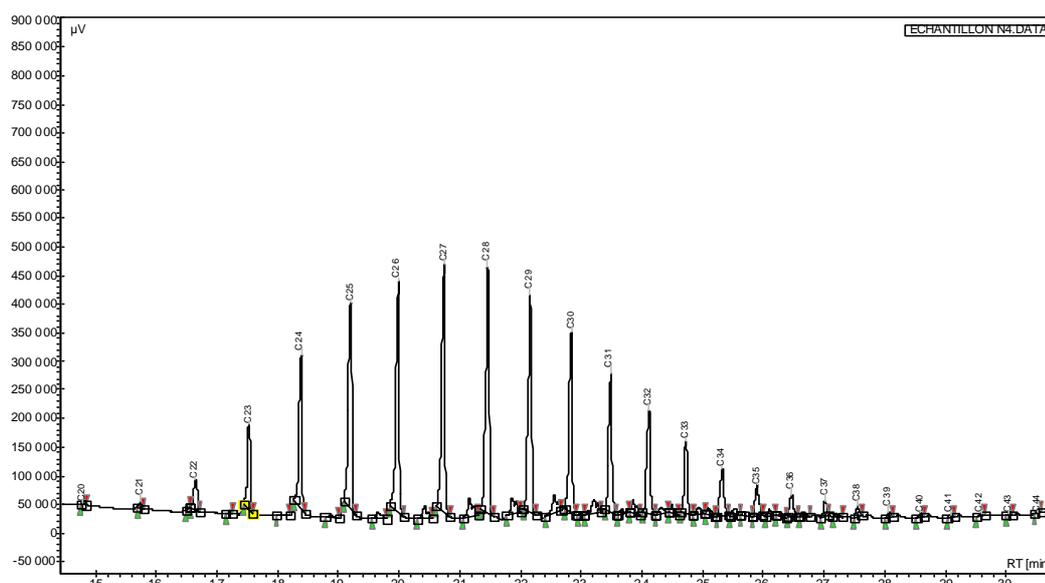
CHROMATOGRAMME

CIRE 4

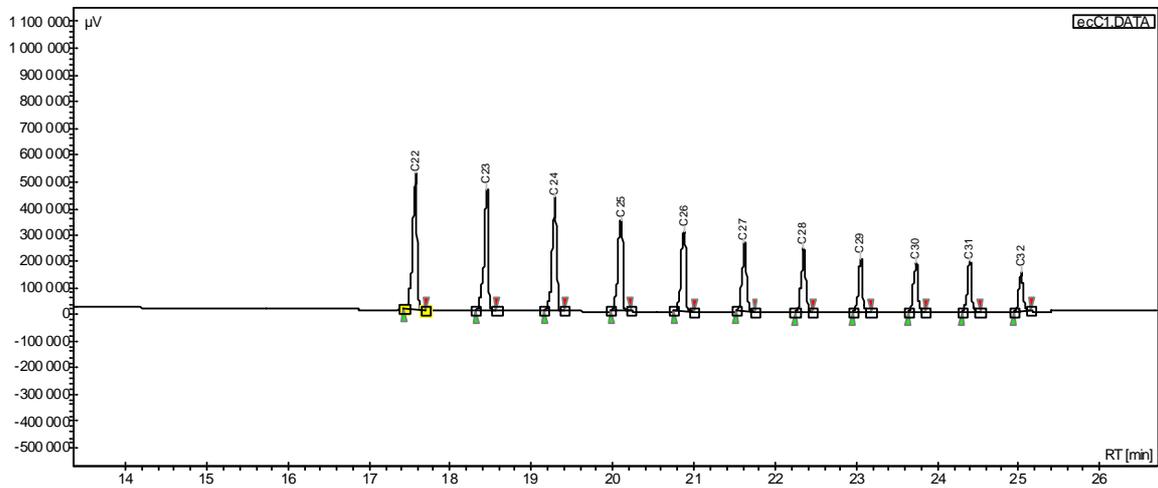
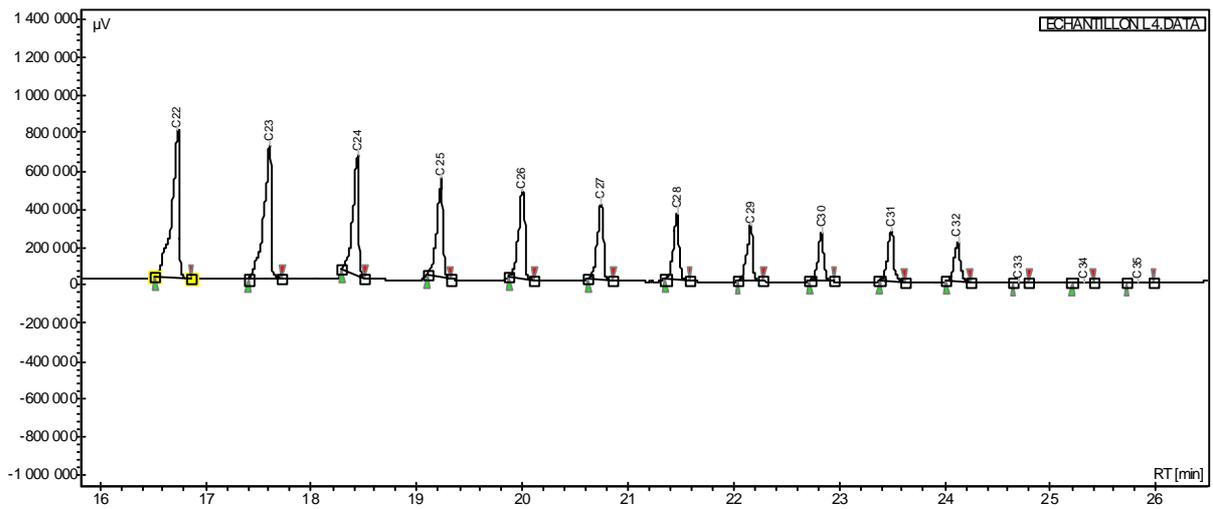
Mélange initial

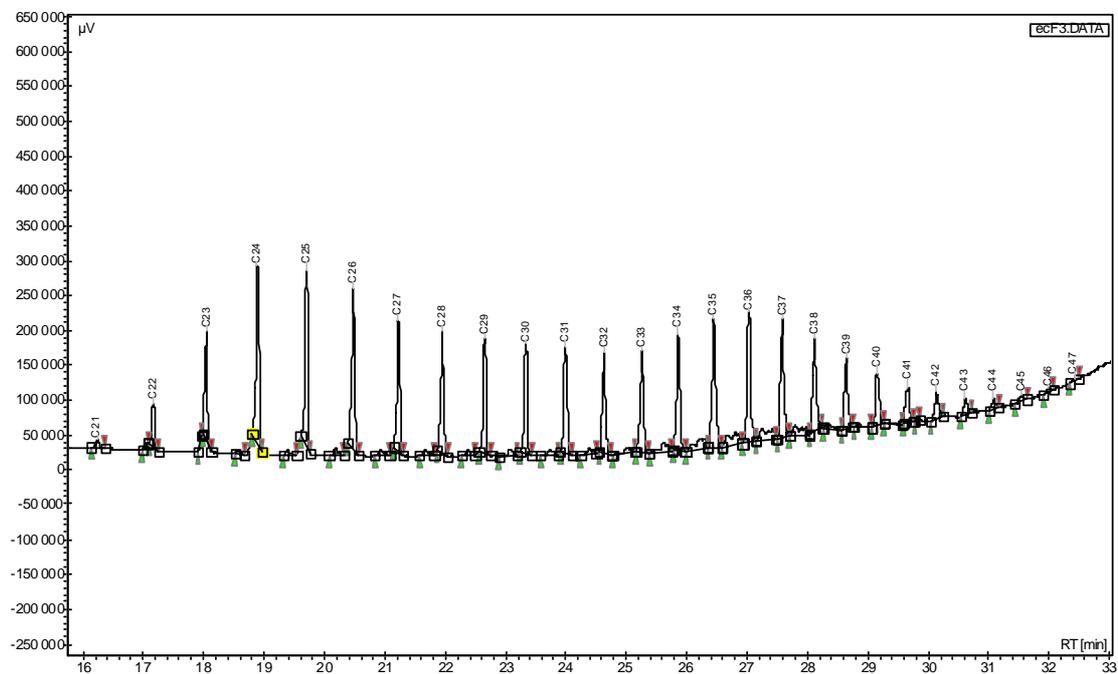
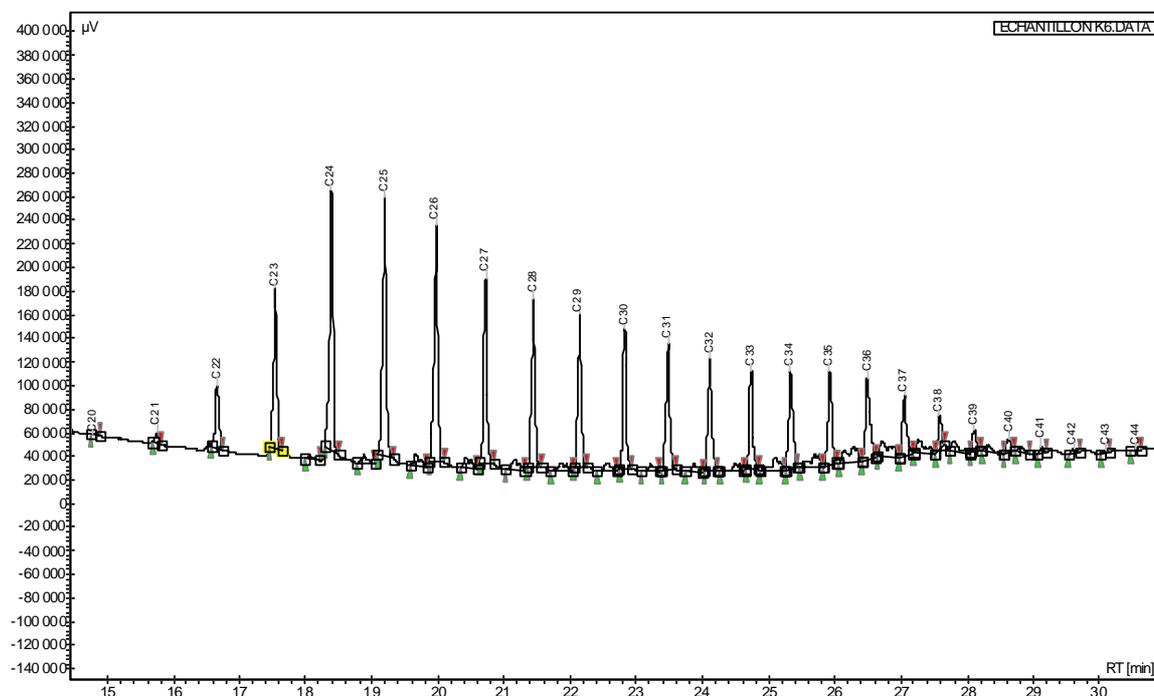


Liquide prélevé à 330 K

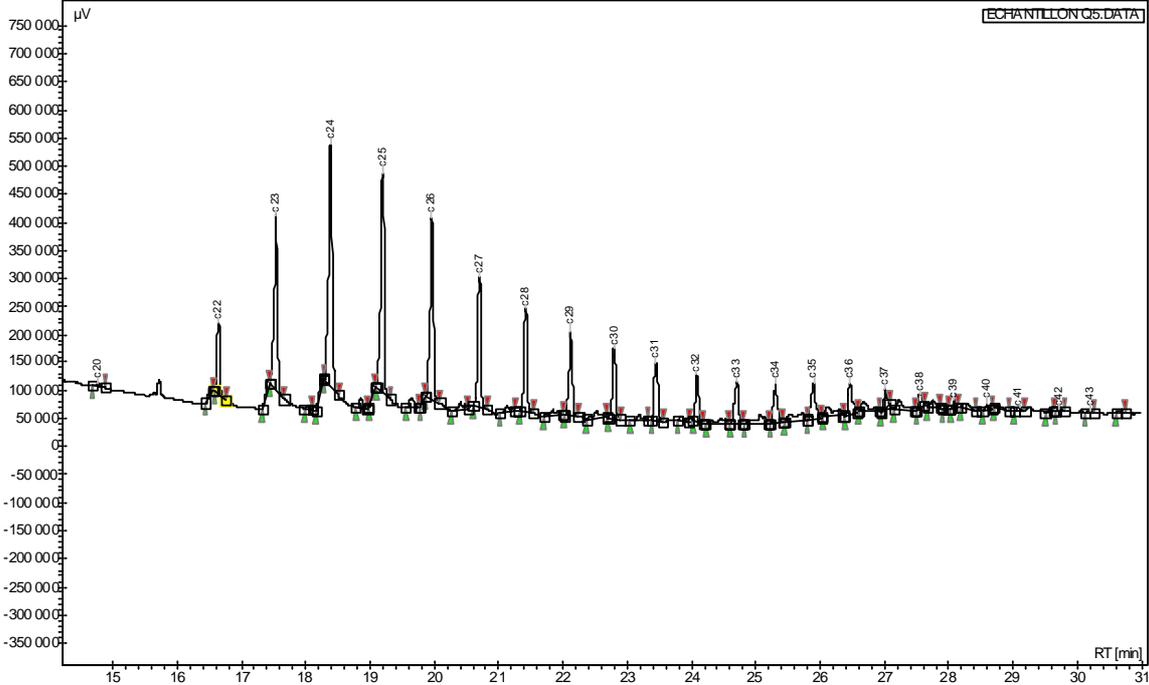


CIRE SYNTHETIQUE A DISTRIBUTION EXPONENTIELLE

Mélange initialLiquide prélevé à 326 K

CIRE D'ORIGINE PETROLIERE DE DISTRIBUTION BIMODALE**Mélange initial****Liquide prélevé à 325 K**

Liquide prélevé à 332 K



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Jean-Luc DARIDON, Professeur, LFC, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau

Monsieur Jacques JOSE, Professeur, LICAS, Université Claude Bernard, Villeurbanne

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur RAKOTOSAONA Rijalalaina

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Etude et modélisation des équilibres liquide/solide et solide/solide dans des mélanges
binaires de n-alcane linéaires et des mélanges multiconstituants"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 05 décembre 2005

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX