

## Polymorphisme et alliages moléculaires dans le système $C_{17}H_{36}-C_{19}H_{40}$

L. Robles<sup>a</sup>, P. Espeau<sup>a</sup>, D. Mondieig<sup>a,\*</sup>, Y. Haget<sup>a</sup>, H.A.J. Oonk<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, ERS 133 au CNRS, Université de Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France*

<sup>b</sup> *Petrology Group, Faculty of Earth Sciences, Utrecht University, Budapestlaan 4, 3584 CD Utrecht, The Netherlands*

Reçu 18 Janvier 1995; accepté 4 Avril 1995

---

### Résumé

Le présent travail se place dans le cadre général d'une étude de la syncrystallisation organique dans la famille des *n*-alcane. La détermination du diagramme de phase  $C_{17}H_{36}-C_{19}H_{40}$  a permis d'étudier l'incidence du polymorphisme des constituants sur la formation des édifices mixtes entre 200 K et 313 K. Le système est caractérisé par l'existence de deux domaines de miscibilité totale, l'un à basse température où les alliages sont de structure orthorhombique O et l'autre, avant fusion, où ils sont de type Rotator RI. Ces deux domaines monophasés sont séparés par un fuseau de transition [solide O + solide RI] à point de Gibbs minimal. L'équilibre [solide RI + liquide] se manifeste par un fuseau simple très étroit. Une approche thermodynamique de l'équilibre solide-liquide a été effectuée; la confrontation calcul-expérience se révèle tout à fait satisfaisante.

## Polymorphism and molecular alloys in the binary system $C_{17}H_{36}-C_{19}H_{40}$

---

### Abstract

The work presented here on the system  $C_{17}H_{36}-C_{19}H_{40}$  is part of a general study concerning the syncrystallization of substances in the *n*-alkanes family. The two substances are isodimor-

---

\* Corresponding author.

phous; the phase diagram of the system shows three simple phase regions which extend over the whole composition range. These three domains are consecutively an orthorhombic solid domain (O), a rotator-type solid domain (RI) and the liquid domain (L). Both (O + RI) and (RI + L) domains are narrow loops, the first with a minimum, the second without an extremum. There is a very good agreement between the solid–liquid experimental data and the calculated diagram

*Keywords:* *n*-Heptadecane; Isodimorphism; Mixed crystal; *n*-Nonadecane; Phase diagram

---

## 1. Introduction

Ce travail se place dans le cadre général d'une étude de la syncristallisation organique. La famille des alcanes a été sélectionnée dans un double but: bien que les liaisons intermoléculaires soient toutes de type van der Waals, les phénomènes de polymorphisme y sont très riches [1–3], et il est intéressant d'étudier leur répercussion sur la formation des édifices mixtes. De plus, la fusion des alliages moléculaires, très énergétique, peut être mise à profit pour des applications liées au stockage d'énergie [4].

A notre connaissance, aucun travail antérieur n'avait été publié sur le système  $C_{17}H_{36}$ – $C_{19}H_{40}$ . Nous adopterons, par la suite, les abréviations  $C_{17}$  pour  $C_{17}H_{36}$ ,  $C_{19}$  pour  $C_{19}H_{40}$  et  $(C_{17})_{1-x}(C_{19})_x$  pour un alliage moléculaire de composition molaire  $x$  en  $C_{19}$ . Les constituants de ce système, *n*-heptadécane et *n*-nonadécane, tous deux "alcanes impairs", présentent le même polymorphisme; à savoir une forme orthorhombique O (Pbcm,  $Z = 4$ ) à basse température et une forme Rotator<sup>1</sup>, appelée RI (Fmmm,  $Z = 4$ ), dans le domaine de température précédant la fusion. La détermination du diagramme de phases binaire a été faite grâce à des méthodes d'analyses complémentaires: calorimétriques, cristallographiques et modélisations thermodynamiques.

## 2. Partie expérimentale

Les produits  $C_{17}$  et  $C_{19}$  utilisés sont de provenance Fluka. Leur pureté, analysée par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse couplée, a été estimée respectivement à 99.4% et à 99.3% en pourcentage pondéral. Les échantillons mixtes ont été préparés par fusion-trempe: après pesées respectives en fonction de la composition  $x$  désirée, les constituants sont fondus et agités dans un erlenmeyer fermé. Le mélange des composés de départ est donc effectué à l'état liquide; l'ensemble est ensuite trempé dans un bain de glace fondante. L'échantillon mixte ainsi obtenu est stocké, dans un flacon hermétiquement fermé, au réfrigérateur jusqu'à son utilisation. Aucune sublimation n'a été constatée au cours de la manipulation de ces échantillons. Les quantités préparées sont de l'ordre du gramme.

Les analyses calorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel DSC7 Perkin Elmer (AED). Cette technique apporte des renseignements

---

<sup>1</sup> Nous faisons nôtre, la terminologie habituellement utilisée par la communauté scientifique spécialisée.

à la fois sur les températures et les enthalpies de transition. Elle est basée sur le principe de compensation de puissance. Afin que toutes nos mesures soient comparables entre elles et interprétables par la méthode dite des facteurs de forme [5], nous avons travaillé en adoptant systématiquement les conditions opératoires suivantes:—masse d'échantillon d'environ 4 mg placée dans une capsule en aluminium de capacité 30  $\mu$ l hermétiquement fermée, —vitesse de chauffe de 2 K min<sup>-1</sup>. Ces mêmes conditions ont également été adoptées lors des fréquents étalonnages sur des produits de grande pureté (indium, naphthalène, eau bidistillée).

Les incertitudes portant sur nos mesures ont été estimées par la somme des incertitudes liées aux erreurs aléatoires et de celles liées aux erreurs systématiques. L'erreur aléatoire a été évaluée en utilisant la méthode statistique de Student au taux de confiance de 95% en considérant  $n$  ( $n \geq 5$ ) expériences indépendantes. Seules sont considérées comme recevables, les mesures pour lesquelles la variation de masse de l'échantillon, avant et après expérience, est inférieure à 5%. L'erreur systématique tient compte de la précision des étalonnages (lesquels sont vérifiés périodiquement) et des approximations contenues dans la méthode d'interprétation adoptée. Nous avons estimé l'erreur systématique à  $\pm 0.5$  K pour les températures et à  $\pm 7\%$  pour les enthalpies.

Par ailleurs, nous avons procédé à des analyses diffractométriques sur poudre à la chambre de Guinier–Simon et au diffractomètre Siemens D500 en utilisant la radiation CuK $\alpha$ . Ces techniques permettent d'observer, à chaque température, le nombre et la nature des phases en présence. Dans le premier cas, l'échantillon est placé dans un tube de Lindemann scellé qui est soumis à une programmation en température (les vitesses de chauffe étant de l'ordre de 0.5 K min<sup>-1</sup>). L'évolution continue du spectre de raies en fonction de la température est enregistrée sur film. Pour les analyses au diffractomètre D500, nos mesures ont été faites en isotherme, à différentes températures, dans le domaine angulaire pertinent de 6 à 45° en  $2\theta$ , avec une résolution de 0.025° et un temps de comptage de 4 s.

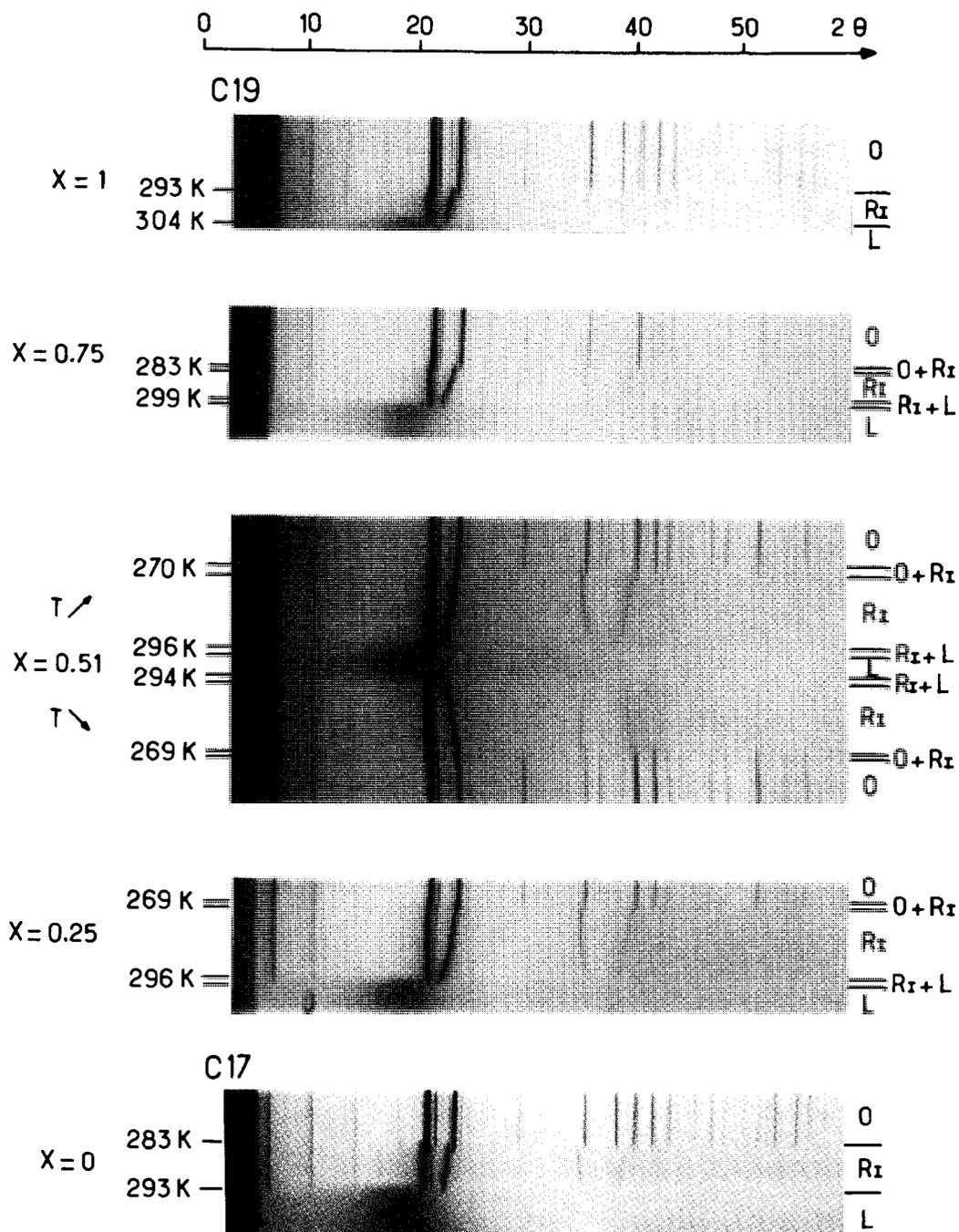
### 3. Résultats

#### 3.1. Existence de deux domaines de syncrystallisation continue

Les clichés obtenus à la chambre de Guinier–Simon pour les différentes compositions étudiées sont réunis Fig. 1. Tous les clichés montrent l'existence de deux domaines monophasés caractérisés chacun par une famille unique de raies. Avant fusion les alliages sont de type RI, à plus basse température ils sont de type O. Nous avons représenté Figs. 2 et 3 la variation, en fonction de  $x$ , des distances réticulaires  $(d_{006})_O$  et  $(d_{006})_{RI}$  respectivement à 263 K et à 288 K. Ces évolutions sont toutes deux continues: la syncrystallisation est totale dans un cas comme dans l'autre.

#### 3.2. Incidence de la transition O $\rightarrow$ RI

Le domaine biphasé (O + RI) marqué par la coexistence des deux familles de raies de diffraction (Fig. 1) est très étroit, difficilement mesurable car à peine plus large que la

Fig. 1. Clichés de Guinier-Simon relatifs au système binaire  $C_{17}$ - $C_{19}$ .

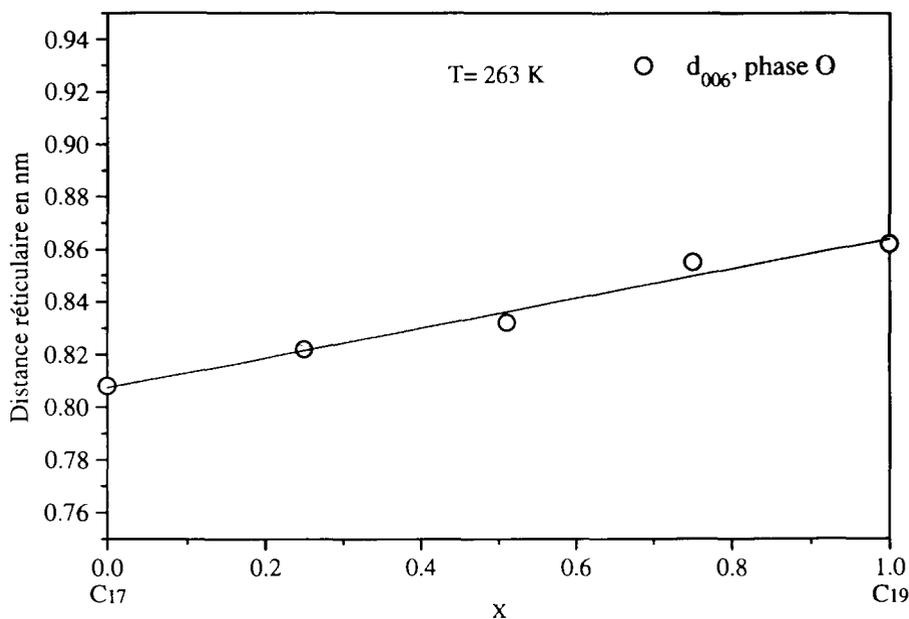


Fig. 2. Evolution de la distance réticulaire  $d_{006}$  à  $T = 263$  K en fonction de  $x$  en  $C_{19}$ .

fenêtre d'observation. L'analyse des thermogrammes (Fig. 4) a permis d'observer que le fuseau de transition chute brusquement en température dans le domaine de compositions compris entre  $x = 0$  et  $x = 0.30$  en  $C_{19}$ . Ce fuseau s'élargit ensuite, sans toutefois dépasser 2 K, avant de rejoindre le point de transition du  $C_{19}$ . Les températures de solvus inférieur ( $T_{\text{solv}_i}$ ) et de solvus supérieur ( $T_{\text{solv}_s}$ ) ainsi que les enthalpies de transition ( $\Delta_{\text{trs}}H$ ) sont reportées au Tableau 1. Les mesures, réalisées jusqu'à présent, nous conduisent donc à proposer l'existence d'un fuseau solide–solide à minimum (point de Gibbs situé vers  $x \simeq 0.30$ ).

### 3.3. Caractérisation de l'équilibre solide–liquide

Quelle que soit la composition  $x$ , c'est toujours la phase RI qui fond. Sur les clichés Guinier–Simon, la fusion est caractérisée par l'apparition d'un fond grisé de diffusion (Fig. 1). On devine à peine le domaine biphasé (RI + L) qui est également étroit en température. Pour l'alliage  $(C_{17})_{0.49}(C_{19})_{0.51}$ , fondant sur le domaine de température le plus large, l'enregistrement de la chauffe a été suivi de celui du refroidissement. On retrouve les mêmes formes RI à haute température puis O à basse température. Il y a donc bien réversibilité des phénomènes ou, autrement dit, absence d'apparition de phases métastables au refroidissement comme c'est souvent le cas dans la famille des  $n$ -alcane [6].

L'analyse des signaux AED (Fig. 4) nous permet de conclure qu'il s'agit d'un fuseau simple de fusion. Ce fuseau est très étroit pour les compositions riches en  $C_{17}$ . Il

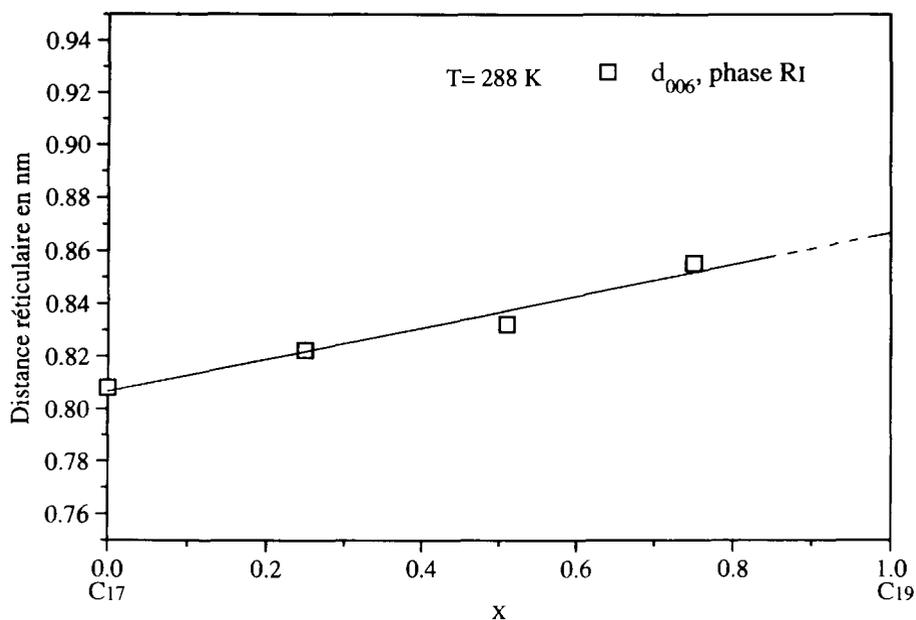


Fig. 3. Evolution de la distance réticulaire  $d_{006}$  à  $T = 288$  K en fonction de  $x$  en  $C_{19}$ .

s'élargit pour les concentrations centrales, mais sa largeur reste relativement faible puisque sa valeur maximale n'est que de 2.8 K (pour  $x \approx 0.50$ ). Les enthalpies de fusion de ces alliages (Tableau 1) sont très élevées. A la Fig. 5, est représentée la variation de  $\Delta_{\text{fus}}H$ , courbe qui rend compte de l'écart à l'idéalité des édifices mixtes en fonction de  $x$ . Cet écart, bien que légèrement accentué pour les compositions autour de  $x \approx 0.30$ , est faible.

Tableau 1

Caractérisations calorimétriques des alliages binaires  $(C_{17})_{1-x}(C_{19})_x$

$x$ en $C_{19}$	Transition solide–solide			Transition solide–liquide		
	$T_{\text{solvi}}/K$	$T_{\text{solvs}}/K$	$\Delta_{\text{trs}}H/kJ \text{ mol}^{-1}$	$T_{\text{sol}}/K$	$T_{\text{liq}}/K$	$\Delta_{\text{fus}}H/kJ \text{ mol}^{-1}$
0	$283.9 \pm 0.6$	–	$10.3 \pm 0.5$	$294.8 \pm 0.7$	–	$39.4 \pm 2.8$
0.05	$271.6 \pm 0.6$	$273.7 \pm 0.6$	$5.7 \pm 0.5$	$294.8 \pm 0.8$	$295.0 \pm 0.8$	$38.9 \pm 2.8$
0.16	$269.5 \pm 0.6$	$271.3 \pm 0.6$	$5.5 \pm 0.5$	$294.9 \pm 0.8$	$295.2 \pm 0.6$	$38.0 \pm 2.7$
0.25	$268.4 \pm 0.8$	$268.4 \pm 0.8$	$5.0 \pm 0.5$	$295.0 \pm 1.0$	$296.4 \pm 0.7$	$37.4 \pm 2.7$
0.51	$269.2 \pm 0.7$	$271.3 \pm 1.0$	$5.2 \pm 0.6$	$296.6 \pm 1.3$	$299.4 \pm 0.7$	$39.0 \pm 2.8$
0.75	$276.2 \pm 0.6$	$278.3 \pm 0.6$	$6.1 \pm 0.6$	$299.2 \pm 1.3$	$301.8 \pm 0.7$	$40.3 \pm 2.9$
0.90	$285.2 \pm 1.0$	$286.2 \pm 1.0$	$7.4 \pm 0.8$	$301.0 \pm 1.3$	$303.2 \pm 0.7$	$41.5 \pm 2.9$
1	$294.8 \pm 0.6$	–	$12.7 \pm 0.6$	$304.5 \pm 0.7$	–	$42.7 \pm 3.0$

Le diagramme de phase binaire, tel qu'il résulte de l'ensemble de nos analyses, est représenté à la Fig. 6.

### 3.4. Approche thermodynamique de l'équilibre solide-liquide

A la vue du fuseau (solide + liquide), il est clair que l'hypothèse de la double idéalité du liquide et de la phase haute température ne saurait être retenue. Nous avons donc

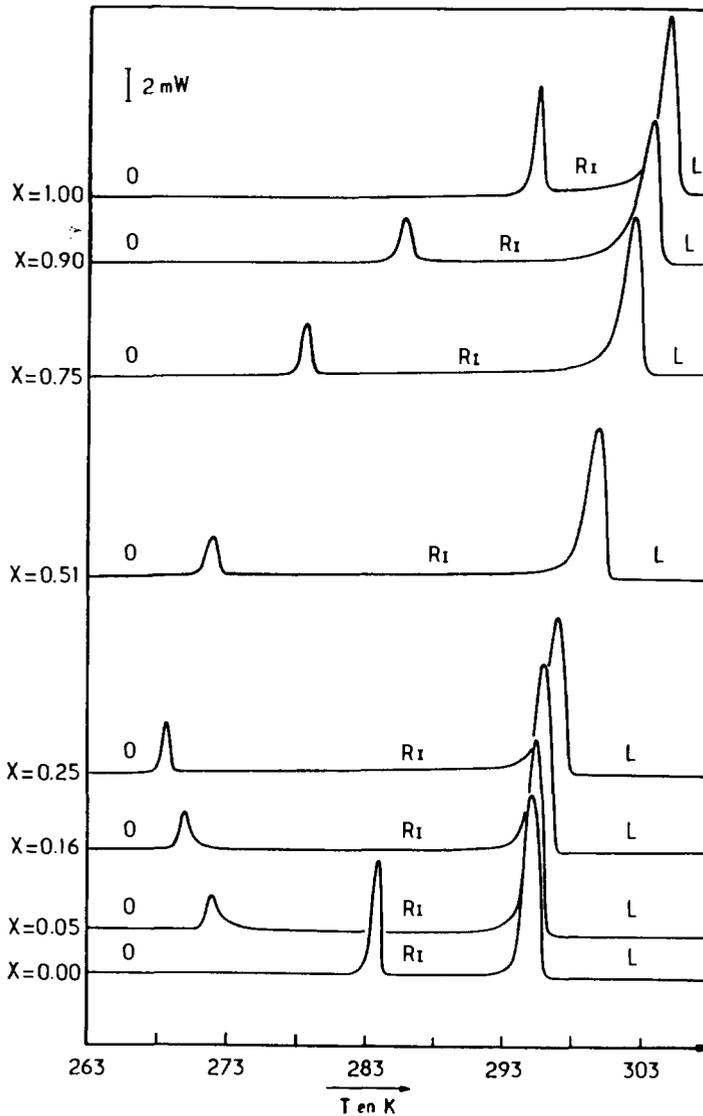


Fig. 4. Evolution des signaux AED en fonction de la composition.

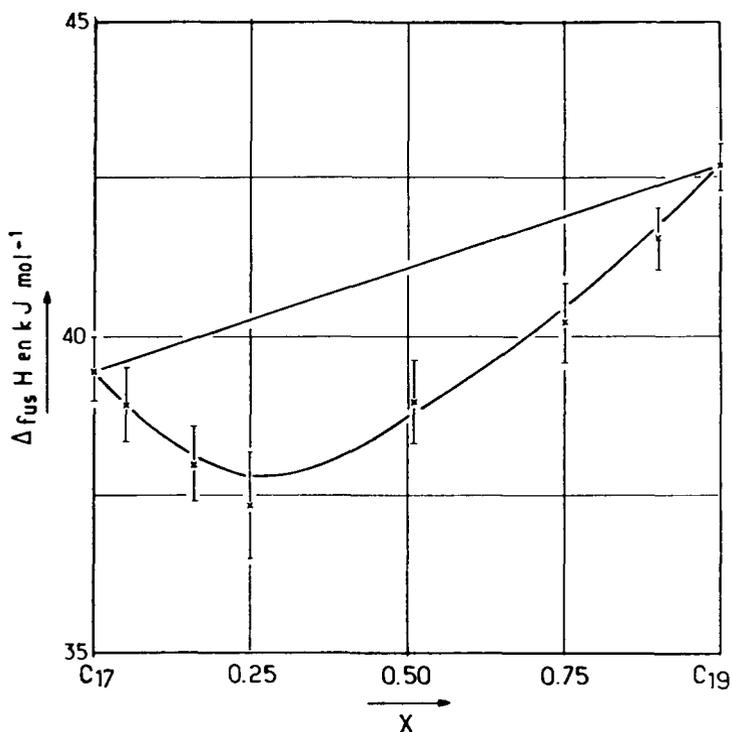


Fig. 5. Evolution de l'enthalpie de fusion des alliages  $(C_{17})_{1-x}(C_{19})_x$ .

travaillé avec celle de la non idéalité de la seule phase solide RI, l'écart à l'idéalité dans la phase liquide étant supposé négligeable. On peut, de plus, admettre que l'effet de la température sur l'évolution des enthalpies libres d'excès n'est pas à prendre en compte sur le faible intervalle de température considéré ( $< 10$  K).

L'analyse thermodynamique de cet équilibre solide-liquide a été réalisée à l'aide du programme LIQFIT [7, 8]. Les données initiales nécessaires au calcul sont les propriétés thermodynamiques des composés purs ( $T_{fus}$  et  $\Delta_{fus}S$ ), ainsi que les points de liquidus obtenus expérimentalement, (en fait, sont entrées une dizaine d'isothermes et les compositions de liquidus correspondantes déduites de la courbe expérimentale "lissée"). Nous avons abouti ainsi au diagramme de phases calculé et à l'expression de la fonction  $G^{E,sol}(x)$  développée sous la forme d'un polynôme Redlich-Kister à deux coefficients

$$G^{E,sol}(x) = x(1-x)[G_1^{E,sol} + (1-2x)G_2^{E,sol}]$$

Le calcul nous a conduits aux valeurs suivantes

$$G_1^{E,sol} = +790 \pm 18 \text{ J mol}^{-1}$$

$$G_2^{E,sol} = +350 \pm 45 \text{ J mol}^{-1}$$

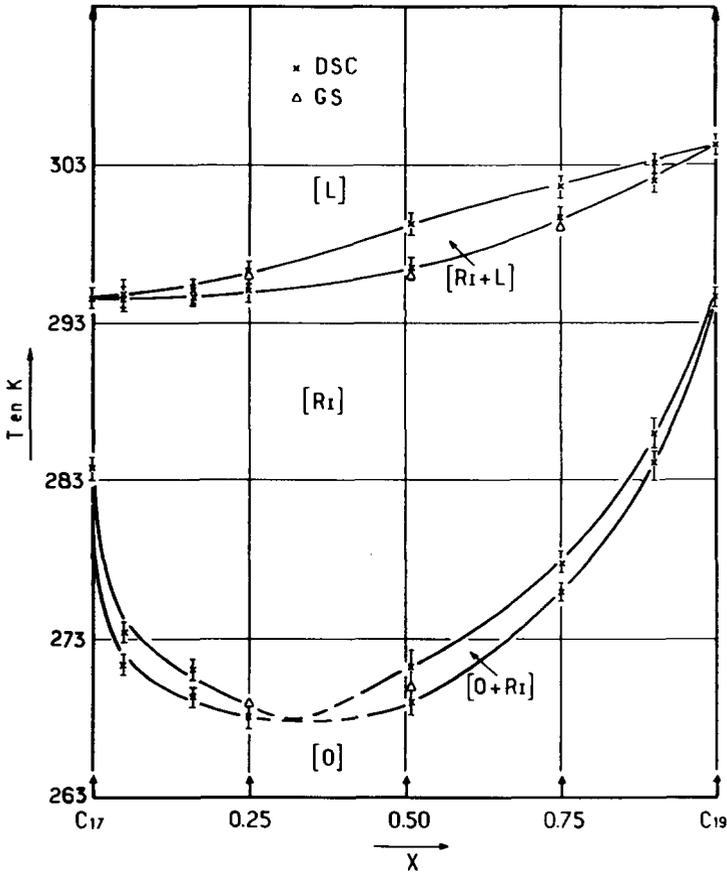


Fig. 6. Diagramme de phases ( $T, x$ ) du système  $C_{17}$ - $C_{19}$ .

La confrontation calcul-expérience est donnée Fig. 7. L'accord est excellent pour le liquidus; le solidus calculé est légèrement plus haut que le solidus expérimental, notamment pour les compositions riches en  $C_{19}$ . Toutefois, cet écart est proche de l'incertitude des mesures faites pour ces compositions. Nous retiendrons donc comme valable l'hypothèse de la non idéalité de la seule phase solide RI.

La connaissance de l'enthalpie d'excès  $H^{E, \text{sol}}(x)$  (Fig. 8) paramétrée sous la forme d'un polynôme de Redlich-Kister à 2 coefficients

$$H^{E, \text{sol}}(x) = x(1-x)[+9800 + 5300(1-2x)]$$

permet de remonter à l'entropie d'excès

$$S^{E, \text{sol}}(x) = x(1-x)[+30 + 17(1-2x)]$$

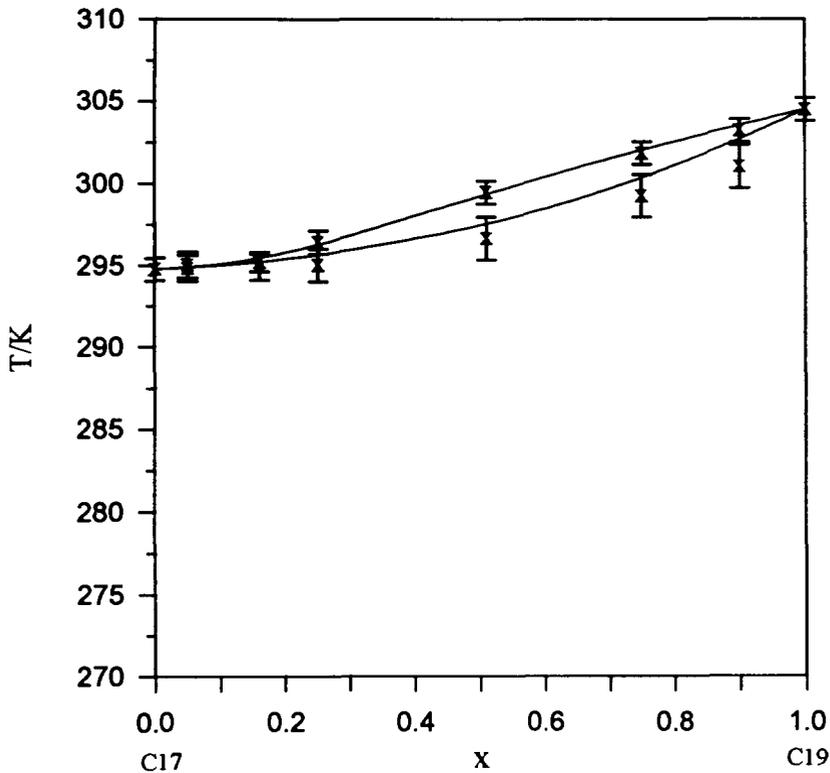


Fig. 7. Modélisation thermodynamique de l'équilibre solide RI–liquide dans l'hypothèse d'une phase liquide idéale. (— points calculés; x points expérimentaux).

Remarque: Lors de travaux concernant l'étude générale de diverses familles de cristaux mixtes [2, 3, 9, 10, 11], il a été établi la relation suivante:

$$G^{E,\text{sol}}(T, x) = A \left( 1 - \frac{T}{\theta} \right) x(1-x) [1 + B(1-2x)]$$

$$\text{avec } A = H_1^{E,\text{sol}} \quad B = \frac{G_2^{E,\text{sol}}}{G_1^{E,\text{sol}}} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{H^{E,\text{sol}}}{S^{E,\text{sol}}}$$

Dans cette formule, pour une famille donnée,  $A$  est l'amplitude de l'écart à l'idéalité dans la phase solide,  $B$  est un terme d'asymétrie et  $\theta$  représente la température caractéristique à laquelle  $G^E(\theta) = 0$ .

Nos résultats conduisent aux valeurs de  $A$ ,  $B$  et  $\theta$  suivantes:

$$A \simeq 9800 \text{ J mol}^{-1} \quad B \simeq 0.44 \quad \text{et} \quad \theta \simeq 326 \text{ K.}$$

La valeur de  $\theta$  obtenue pour ce système est très proche de celle déterminée pour d'autres systèmes binaires d'alcane [2, 3], puisqu'en effet la moyenne des températures

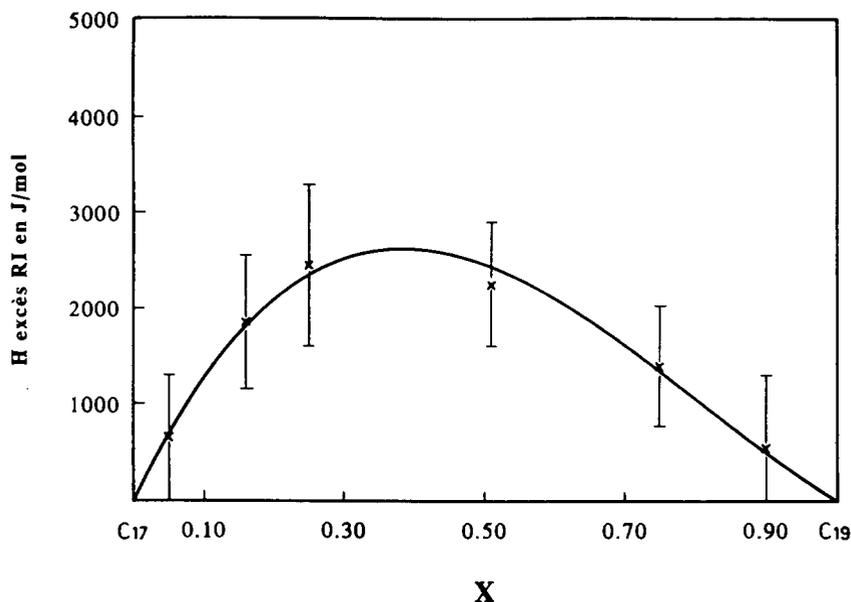


Fig. 8. Représentation de l'enthalpie d'excès dans la phase solide RI en fonction de la composition ( $x$  en  $C_{19}$ ).

caractéristiques estimées pour l'ensemble des systèmes étudiés dans cette famille est  $\theta \approx 317$  K. La notion de famille se trouve donc ainsi confortée.

#### 4. Conclusion

Le diagramme de phase du système  $C_{17}H_{36}-C_{19}H_{40}$  est caractérisé par: — un fuseau simple d'équilibre (solide RI + liquide) très étroit, — un fuseau à point minimal pour l'équilibre (solide O + solide RI), — deux larges domaines de miscibilité totale, l'un à basse température où les alliages sont de structure orthorhombique O et l'autre, à haute température, où ils sont de type RI. Dans chaque domaine, la syncristallisation intervient entre formes isomorphes. Cet isomorphisme est traduit par la continuité des paramètres cristallins et des grandeurs thermodynamiques. Nous avons calculé le degré d'isomorphisme  $\epsilon_m^i$  [11] qui caractérise le couple  $C_{17}-C_{19}$  et trouvé  $\epsilon_m^i = 0.88$ . Cette valeur peut être considérée comme relativement élevée pour cette famille [12] et donc tout à fait en accord avec l'observation de miscibilité en toutes proportions. Par ailleurs, tous les alliages moléculaires élaborés ont des enthalpies de fusion élevées ( $> 150$  J g<sup>-1</sup>) et des intervalles ( $T_{\text{liquidus}} - T_{\text{solidus}}$ ) étroits. Ils peuvent être rangés dans la famille des Matériaux à Changement de Phase par Alliages Moléculaires (MCPAM) et sont donc utilisables pour des applications de stockage d'énergie [13]. De plus, avec ces MCPAM, on pourra éventuellement stocker et restituer de l'énergie à deux niveaux de température, celui de la transition solide-solide et celui de la fusion. On notera toutefois

que cette dernière reste la plus intéressante du point de vue de l'énergie mise en jeu (au moins trois fois plus que pour la transition  $O \rightarrow RI$ ).

## Références

- [1] L. Robles, D. Mondieig, Y. Haget, M.A. Cuevas-Diarte et X. Alcobe, Haget et Marbeuf (Eds.), XX Jeep, 161 (1994).
- [2] L. Robles, Thèse de l'Université de Bordeaux I, 1995.
- [3] P. Espeau, Thèse de l'Université de Bordeaux I, 1995.
- [4] Y. Haget, D. Mondieig et M.A. Cuevas-Diarte, Brevet CNRS no91 08695, 1991.
- [5] R. Courchinoux, N.B. Chanh, Y. Haget, E. Tauler et M.A. Cuevas-Diarte, Thermochim. Acta, 128 (1988) 45.
- [6] E.B. Sirota, H.E. King, Jr., D.M. Singer et H.H. Shao, J. Chem. Phys., 98 (1993) 5809
- [7] J.A. Bouwstra, N. Brouwer, A.C.G. van Genderen et H.A.J. Oonk, Thermochim. Acta, 38 (1980) 97.
- [8] J.A. Bouwstra et H.A.J. Oonk, Calphad, 6 (1982) 11.
- [9] M.T. Calvet, M.A. Cuevas-Diarte, Y. Haget, P.R. Van der Linde et H.A.J. Oonk, Calphad, 15 (1991) 237.
- [10] H.A.J. Oonk, M.T. Calvet, W.J.M. van der Kemp et M.L. Verdonk, Les Equilibres Entre Phases, M.A. Cuevas-Diarte, J. Li Tamarit et E. Estop (Eds.), 1993, p. 335.
- [11] F. Michaud, Thèse de l'Université de Bordeaux I, 1994.
- [12] P. Espeau, P.R. van der Linde, Y. Haget, H.A. J. Oonk, M.A. Cuevas-Diarte et X. Alcobe, Les Equilibres Entre Phases, Haget et Marbeuf (Eds.), 1994, p. 101.
- [13] D. Mondieig, Y. Haget, M. Labrador, M.A. Cuevas-Diarte, P.R. van der Linde et H.A.J. Oonk, Mater. Res. Bull., 26 (1991) 1091.