

ETUDE DES TRANSFORMATIONS SOLIDE \rightleftharpoons SOLIDE ET SOLIDE \rightleftharpoons LIQUIDE DE QUELQUES *n*-ALCANES EN MILIEU POREUX PAR ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE

M. BRUN

Laboratoire de Génie Electrique et Ferro-Electricité-I.N.S.A., 20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)

J.F. QUINSON

Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique, E.R.A. 300 CNRS, Université Claude Bernard Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne Cedex (France)

P. CLAUDY et J.M. LETOFFE

Laboratoire de Thermochimie Minérale, L.A. 116 CNRS, I.N.S.A., 20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)

(Reçu le 27 août 1980)

ABSTRACT

The thermal behavior of *n*-hexane, *n*-tridecane, *n*-tetradecane and *n*-tricosane has been studied in porous material (pore radius in the range 3.4–66 nm) by means of a Mettler TA 2000 B differential scanning calorimeter. The results obtained with the *n*-hexane and *n*-tetradecane were similar to those of lighter molar weight phases. Thus a non-linear decrease versus the pore size of the triple point was observed.

The thermal properties of the *n*-tridecane and *n*-tricosane were more complex. The solid \rightleftharpoons solid transition disappeared when the *n*-alkane was condensed in porous material, the pore radius of which was smaller than 10 nm. Moreover, two peaks of transformation liquid \rightleftharpoons solid of the *n*-alkane in capillaries were observed. The decrease of the enthalpy of transformation was low when the pore radius was greater than 10 nm.

RESUME

L'étude du comportement thermique du *n*-hexane, *n*-tridécane, *n*-tétradécane et *n*-tricosane en milieu poreux de rayon compris entre 3,4 et 66 nm a été effectuée par analyse calorimétrique différentielle au moyen d'un thermoanalyseur Mettler TA 2000 B. Les *n*-hexane et *n*-tétradécane ont un comportement analogue à celui observé sur des condensats de faible poids moléculaire bien que les abaissements de température de solidification et de fusion ne varient plus linéairement avec les rayons des pores.

Les *n*-tridécane et *n*-tricosane ont un comportement plus complexe. La transition solide \rightleftharpoons solide disparaît quand le *n*-alcane se trouve dans des pores de petites tailles. D'autre part, un dédoublement des pics de transformation liquide \rightleftharpoons solide du condensat capillaire a été mis en évidence. L'enthalpie globale de transformation diminue peu pour des matériaux dont le rayon des pores reste supérieur à 10 nm.

INTRODUCTION

L'importance croissante des corps poreux dans les industries chimiques, pétrolières, textiles, etc., a suscité le développement des recherches dans ce domaine. Si le changement d'état de gaz absorbé sur des solides finement divisés a été particulièrement étudié, en revanche la transformation solide \rightleftharpoons liquide dans des pores de faibles dimensions est moins bien connue. Ces études présentent cependant de nombreuses applications. En particulier l'extraction d'hydrocarbures des roches poreuses constitue un enjeu économique important et nécessite la connaissance des interactions solide \rightleftharpoons liquide en milieu poreux. D'autre part, l'utilisation de l'enthalpie de fusion-cristallisation de composés absorbés dans des milieux poreux est envisagée pour un stockage de l'énergie solaire. Ces deux raisons nous ont conduit dans un premier temps à étudier le comportement de quatre *n*-alcanes: C_6H_{14} (*n*-hexane), $C_{13}H_{28}$ (*n*-tridécane), $C_{14}H_{30}$ (*n*-tétradécane) et $C_{23}H_{48}$ (*n*-tricosane) dans quatre alumines dont les rayons de pore ont été déterminés par ailleurs et s'évaluent dans un large domaine de taille. Le choix des quatre *n*-alcanes a été dicté par les considérations suivantes:

n-hexane: en raison de la petite taille de sa molécule;

n-tridécane et *n*-tétradécane: le premier comporte une transition avant fusion que ne présente pas le second;

n-tricosane: en raison de la longueur de chaîne et de la présence d'une transition dont la température soit suffisamment éloignée de celle de fusion.

RAPPELS THEORIQUES

Dans un corps poreux, un fluide doit être considéré comme finement divisé. Il s'ensuit un abaissement de la température du point d'équilibre des trois phases que nous continuerons à appeler point triplet et une diminution de l'énergie de changement d'état.

Abaissement du point triple

Au point triple coexistent trois phases *i*, *j*, *k* et leurs trois interphases. Les équations de Gibbs—Duhem s'écrivent sous la forme

$$S_i dT_i - V_i dp_i + m_i d\mu_i = 0$$

pour les trois phases, et

(1)

$$S_{ij} dT_{ij} + A_{ij} d\gamma_{ij} + m_{ij} d\mu_{ij} = 0$$

pour les trois interphases, où *m* représente la masse considérée; *S* son entropie; *V* son volume; *T* la température; *p* la pression; μ le potentiel chimique de l'unité de masse; A_{ij} la surface de séparation des phases *i* et *j*; et γ_{ij} l'énergie d'extension de la surface A_{ij} .

A l'équilibre, les potentiels chimiques sont tous égaux: $\mu_i = \mu_j = \mu_{ij} \dots$ et la différence de pression entre deux phases *i* et *j* est donnée par la relation de

Laplace

$$p_i - p_j = \gamma_{ij} \frac{dA_{ij}}{dV_j} \quad (2)$$

Les quantités v et s étant le volume et l'entropie de l'unité de masse, la combinaison des éqns. (1) et (2) conduit alors à une relation du type

$$\left[\frac{s_i - s_k}{v_i - v_k} - \frac{s_i - s_j}{v_i - v_j} \right] dT = \frac{v_k}{v_k - v_i} d\left(\gamma_{ik} \frac{dA_{ik}}{dV_k}\right) - \frac{v_j}{v_j - v_i} d\left(\gamma_{ij} \frac{dA_{ij}}{dV_j}\right) \quad (3)$$

Cette équation donne l'expression différentielle de la variation de température du point triple en fonction des courbures dA_{ik}/dV_k et dA_{ij}/dV_j . Il apparaît que cette température n'est plus une caractéristique du fluide puisqu'elle est fonction de deux courbures [1—3].

Lorsque le milieu poreux est saturé, l'interphase solide—vapeur est plane. Compte-tenu de ce que le volume spécifique du gaz est bien plus grand que ceux du liquide et du solide, la variation de température précédente, dans le cas d'un ménisque liquide—solide de courbure $dA_{1s}/dV_1 = -2/r_{1s}$ s'exprime alors par

$$\Delta T_c = T_c - T_{m0} = -2 \int_0^{\gamma_{1s}/r_{1s}} \frac{v_1}{\Delta s_m} d\left(\frac{\gamma_{1s}}{r_{1s}}\right) \quad (4)$$

où Δs_m est l'entropie de fusion et T_{m0} est la température du point triple à l'état non divisé;

Le rayon r_{1s} peut être généralement assimilé au rayon du pore dont il ne diffère que par l'épaisseur du film qui ne change pas d'état; la relation précédente lie donc la température du point triple du fluide aux caractéristiques du milieu poreux qui le renferme.

L'équilibre des phases au cours d'une transition solide \rightleftharpoons solide étant régi par les mêmes équations, il s'ensuit, dans ce cas également, un déplacement de la température d'équilibre qui obéit à une relation du même type. Dans ce cas, il ne sera plus possible toutefois de considérer a priori que l'une des phases solides mouille parfaitement le support [4].

Variation de l'énergie de changement d'état

Trois facteurs entraînent une modification de l'énergie de changement d'état d'un fluide à l'état divisé [3]:

le déplacement du point triple considéré;

l'état de tension dans lequel il se trouve;

la variation d'énergie superficielle associée au changement d'état.

L'énergie de transformation, à la température T_c , d'un fluide remplissant à saturation des pores supposés cylindriques peut se calculer en considérant la croissance des germes à l'intérieur des pores

$$\Delta Q = T_c \frac{\Delta Q_0}{T_{m0}} + T_c \int_{T_{m0}}^{T_c} \frac{C_l - C_s}{T} dT + 2T_c \frac{v_1}{r_{1s}} \frac{d\gamma_{1s}}{dT} + 2T_c \int_0^{\gamma_{1s}/r_{1s}} \left[\frac{v_s}{v_s - v_l} \left(\frac{\partial v_l}{\partial T} \right)_p - \frac{v_l}{v_s - v_l} \left(\frac{\partial v_s}{\partial T} \right)_p \right] d \frac{\gamma_{1s}}{r_{1s}} \quad (5)$$

où Q_0 est l'énergie normale de changement d'état du fluide non divisé à la température T_{m0} ; et C_l , C_s sont les chaleurs spécifiques à pression constante du liquide et du solide.

Les deux premiers termes représentent l'énergie de changement d'état du fluide non divisé à une température T_c différente de la normale T_{m0} . Le troisième terme correspond à la chaleur de transition de la couche superficielle d'épaisseur supposée négligeable. Le quatrième terme est la variation de chaleur liée à la modification de pression $p_i - p_j$ subie par le fluide au cours du changement de phase.

EXPERIMENTATION

Matériel utilisé

Le microcalorimètre utilisé est un thermoanalyseur Mettler TA 2000 B fonctionnant de -170°C à $+550^\circ\text{C}$. Le gaz de balayage utilisé est de l'argon (débit 4 l h^{-1}). Bien que les quantités d'échantillon utilisées soient très petites, les vitesses de chauffe et de refroidissement ont été choisies très faibles (6°C h^{-1}) afin d'éliminer tout paramètre cinétique. L'exploitation quantitative des effets thermiques nécessitent un traitement du signal calorimétrique et l'éta-lonnage du calorimètre proprement dit. Ces deux points ont été développés dans un travail antérieur [5]. Les alumines ont été préalablement déshydratées en étuve à 150°C pendant 2 h puis pesées (Mettler H 20 T) et placées dans des nacelles en aluminium d'un volume de $40 \mu\text{l}$. Le *n*-alcane est ensuite ajouté jusqu'au dépassement de la saturation du corps poreux. La nacelle est alors sertie puis pesée d'où la connaissance de la quantité de *n*-alcane introduite. L'exploitation des thermogrammes a été effectuée par planimétrie.

Matériaux poreux

Les corps poreux utilisés sont des alumines comprimées dont l'analyse texturale a été effectuée par thermoporométrie. Pour chaque échantillon, la courbe des volumes cumulatifs $\Sigma \Delta V_p = f(R_p)$ permet de déterminer:

le volume poreux total V_p ;

le rayon moyen R_m correspondant à la demi-amplitude de la courbe des volumes cumulatifs;

TABLEAU 1

Caractéristiques des matériaux poreux utilisés

Echantillon	$V_p(\text{m}^3 \text{g}^{-1})$	$R_m(\text{nm})$	$\Delta R_p(\text{nm})$
A ₁	465	3,4	1,8
A ₂	430	6,0	2,5
A ₃	490	9,6	2,6
A ₄	865	66,0	7,30

TABLEAU 2

Données thermodynamiques déterminées sur les *n*-alcane utilisés

Produit	Echantillon (mg)	<i>M</i> (g)	<i>T</i> _{trans.} (°C)	<i>T</i> _{fusion} (°C)	$\Delta H_{trans.}$ (J mole ⁻¹)	ΔH_{fusion} (J mole ⁻¹)
<i>n</i> -Hexane	13,62	86,18		-96,8		12920
<i>n</i> -Tridécane	22,74	184,37	-17,7	-5,4	7750	28190
<i>n</i> -Tétradécane	16,87	198,39		5,8		42100
<i>n</i> -Tricosane	14,33	324,64	40,1	47,4	20530	50485

l'étalement de la répartition des rayons de pore mesuré par la différence ΔR_p entre les rayons correspondant à 10 et 90% d'amplitude de cette même courbe.

Ces résultats sont reportés dans le Tableau 1 qui permet de remarquer que les échantillons à faible rayon de pore peuvent être considérés comme bien monorépartis. Les masses utilisées pour les déterminations ont varié de 10 à 35 mg.

n-Alcane

Les *n*-alcane ont été fournis par Polyscience Corporation Niles Illinois et Merck (Suprapur pour le *n*-hexane). Les trois *n*-alcane liquides à température ambiante ont été deshydratés par contact sur des tamis moléculaires de 0,4 nm préalablement chauffés à 300°C sous vide poussé pendant 12 h. Les enthalpies de transition et de fusion ainsi que les températures correspondantes ont été déterminées. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2. La pureté des échantillons a été contrôlée par chromatographie gaz. Elle est d'au moins 99%. Les masses utilisées ont varié de 10 mg à 20 mg. Dans tout ce qui suit tout couple *n*-alcane—alumine sera noté C_{*n*}A_{*i*}, *n* étant le nombre d'atome de carbone du *n*-alcane, *i* variant de 1 à 4 suivant l'alumine utilisée.

RESULTATS

Les thermogrammes ont été relevés au cours d'un cycle de température pour les *n*-alcane libres d'une part, pour ces même alcane en présence de matériaux poreux d'autre part. Deux cas doivent être envisagés suivant que les *n*-alcane présentent ou non une transition solide \rightleftharpoons solide. Dans le case de l'hexane et du tétradécane l'allure générale du thermogramme obtenu en présence de corps poreux est représenté par la Fig. 1 (couple C₆A₃). En plus des deux pics correspondants à la fusion et à la solidification de l'alcane en excès, deux pics supplémentaires, attribués au changement d'état liquide \rightleftharpoons solide de l'alcane condensé dans les pores, apparaissent à des températures inférieures à celle du point triple normal.

Dans le cas des alcane présentant une transition tel que le tricosane et le tridécane, l'allure générale du thermogramme est représentée au réchauffe-

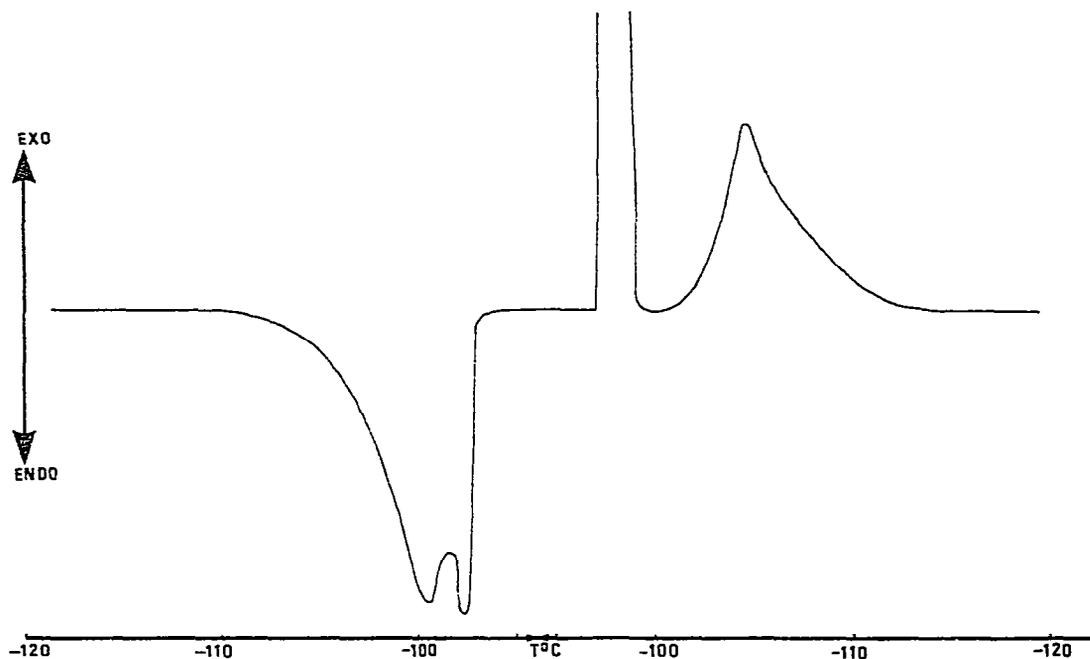


Fig. 1. Courbe ACD de C_6A_3 . 11,70 mg C_6 ; 16,33 mg A_3 ; vitesses de chauffe et de refroidissement, $6^\circ C h^{-1}$.

ment (Fig. 2) et au refroidissement (Fig. 3; couple $C_{13}A_3$). Ceci met en évidence en plus des phénomènes précédents un pic supplémentaire attribué à la transition de l'alcane retenu dans les pores montrant ainsi que les températures de transition sont également déplacées par la division du matériau.

On peut également remarquer (Fig. 3) que le pic de transition solide \rightleftharpoons solide du tridécane en excès qui se trouve à l'extérieur du matériau poreux présente une allure inhabituelle due vraisemblablement à un retard à la transition malgré la faible vitesse de chauffe utilisée. Ce phénomène se retrouve sur l'alcane pur en l'absence de matériau poreux.

L'allure du thermogramme peut toutefois être différente soit dans le cas de grosses molécules (C_{23}) soit dans le cas de petits pores (A_1, A_2). Chaque couple alcane—alumine doit donc être étudié séparément.

Pour chacun d'eux le thermogramme permet de déterminer lorsqu'elles existent et restent mesurables:

les températures T_{m_0} et T_{r_0} de fusion et de transition de la paraffine libre;

les températures T_c et T_m de cristallisation et de fusion du condensat capillaire;

les températures T_{rx} et T_{rm} de transition au refroidissement et au réchauffement du condensat capillaire;

les énergies Q_{m_0} et Q_{r_0} de fusion et de transition de l'alcane libre;

les énergies Q_m et Q_x de fusion et de transition du condensat capillaire.

Ces différentes valeurs sont données dans les Tableaux 3—6.

Remarque: la transition de phase n'apparaît pour le tricosane que dans le cas de la poudre A_4 . Les températures correspondantes sont de $38,2$ et $36,0^\circ C$. Pour les couples $C_{13}A_4$, $C_{13}A_2$ et pour tous les échantillons avec C_{23} , deux

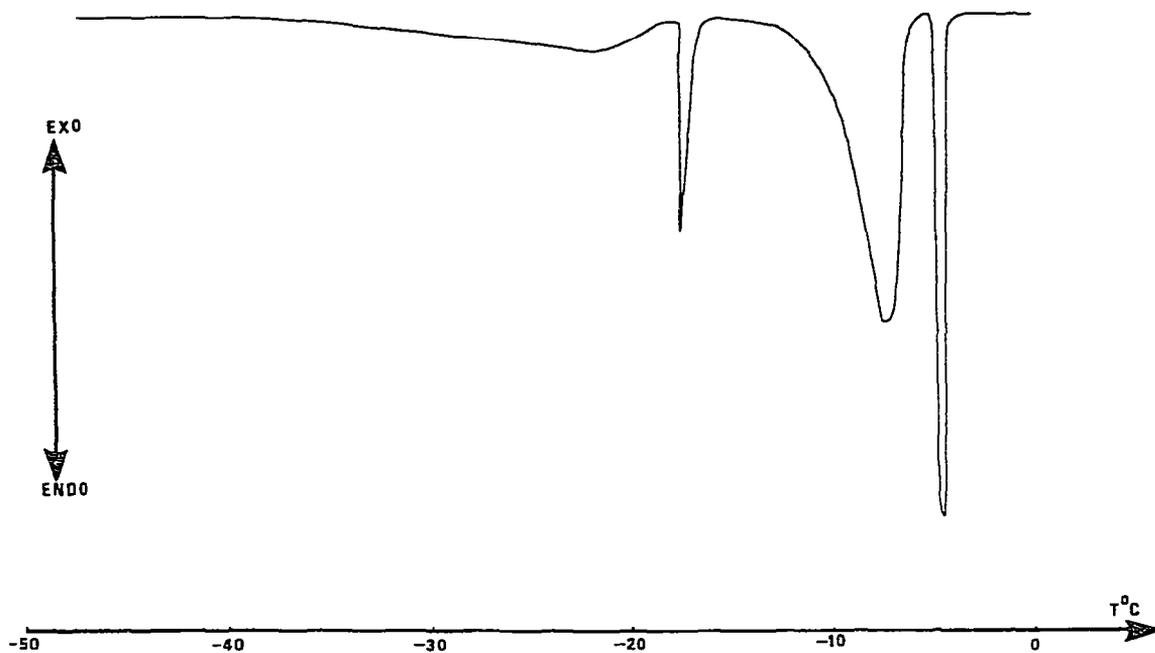


Fig. 2. Courbe ACD de $C_{13}A_3$. 22,55 mg A_3 ; 12,00 mg C_{13} ; vitesse de chauffe, 6°C h^{-1} .

températures T_c et T_m sont données. En effet, les thermogrammes du trico-sane présentent une allure complexe et parfois un dédoublement du pic de

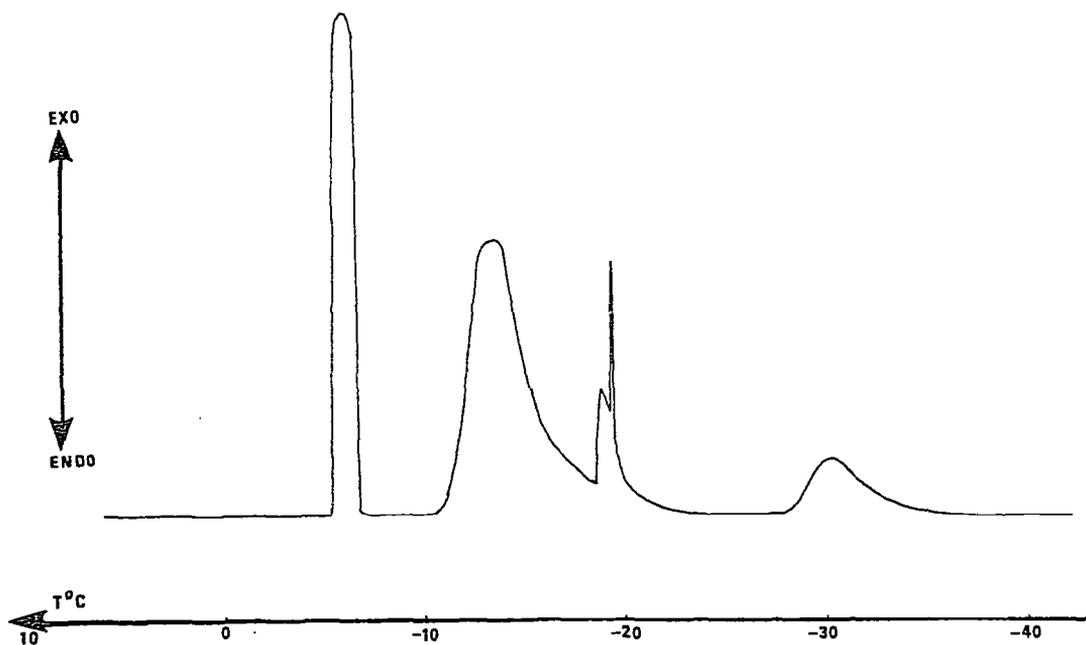


Fig. 3. Courbe ACD de $C_{13}A_3$. 22,55 mg A_3 ; 12,00 mg C_{13} ; vitesse de refroidissement, 6°C h^{-1} .

TABLEAU 3

Hexane

	A_1	A_2	A_3
$-\Delta T_c = T_{m0} - T_c$	24,8	15,3	8,7
$-\Delta T_m = T_{m0} - T_m$	11,8	7,8	3,3
Q_m/Q_{m0}	0,26	0,47	0,68

TABLEAU 4

Tétradécane

	A_1	A_2	A_3	A_4
$-\Delta T_c = T_{m0} - T_c$	18,8	15,1	11,4	2,0
$-\Delta T_m = T_{m0} - T_m$	12,1	10,1	5,8	
Q_m/Q_{m0}	0,44	0,52	0,76	0,93

TABLEAU 5

Tridécane

	A_1	A_2	A_3	A_4
$-\Delta T_c = T_{m0} - T_c$	12,4	11,4	8,1	1,6
	16,1	13,0		
$-\Delta T_m = T_{m0} - T_m$	5,5	5,4	3,4	
	8,6			
$-\Delta T_{rx} = T_{r0} - T_{rx}$			12,6	2,7
$-\Delta T_{rm} = T_{r0} - T_{rm}$			4,4	
$\frac{\Sigma(Q_m + Q_r)}{Q_{m0} + Q_{r0}}$	0,49	0,67	0,86	0,96

TABLEAU 6

Tricosane

	A_1	A_2	A_3	A_4
T_c	38,3	38,9	42,2	46,8
	31	36,3	40,5	46,0
T_m	30	44,7	45,8	47,1
	42,9	47	46,6	
$\frac{\Sigma(Q_m + Q_r)}{Q_{m0} + Q_{r0}}$	0,38	0,57	0,68	0,94

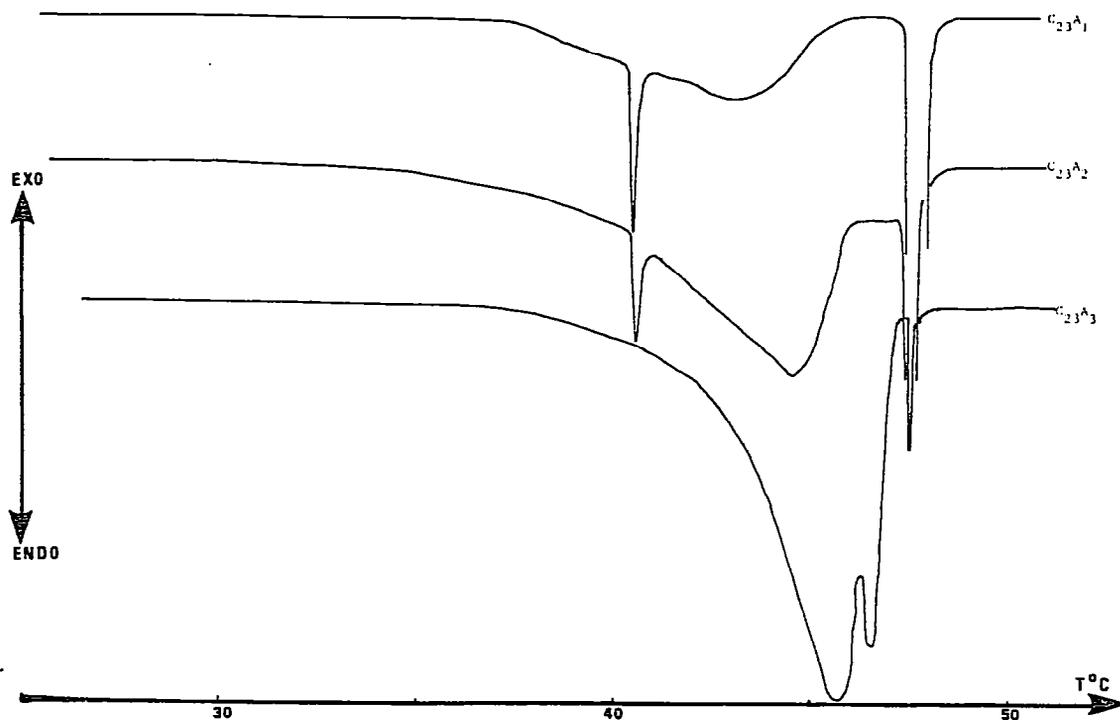


Fig. 4. Courbes ACD du tricosane avec différentes alumines. Vitesse de chauffe, 6°C h^{-1} .

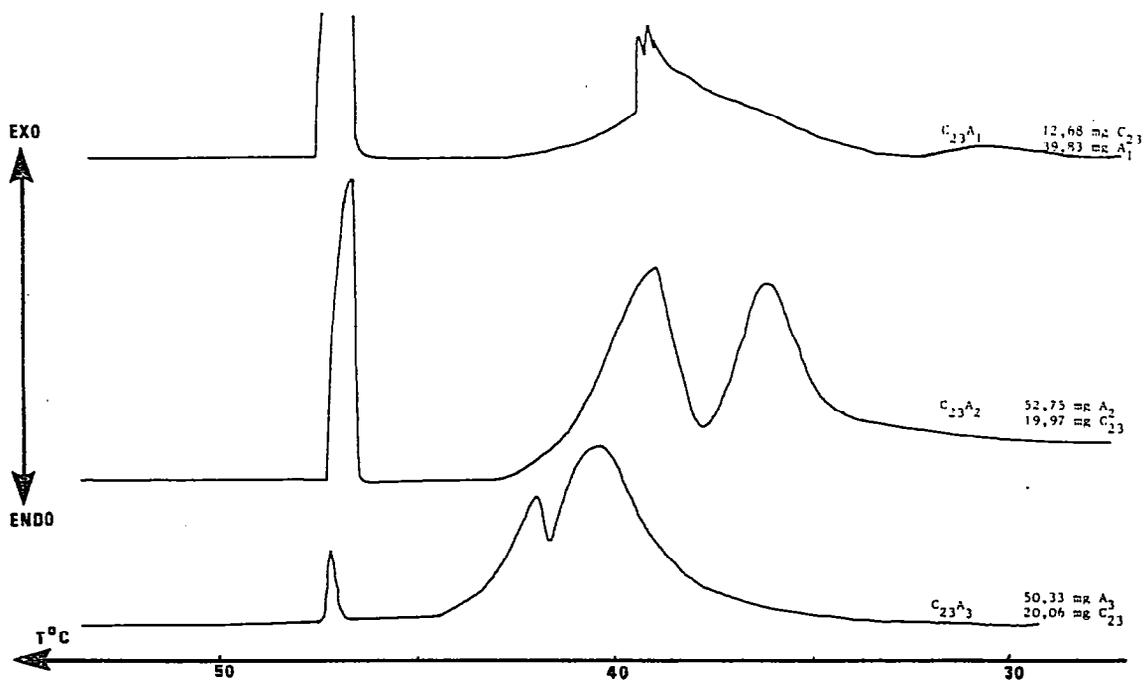


Fig. 5. Courbes ACD du tricosane avec différentes alumines. Vitesse de refroidissement, 6°C h^{-1} .

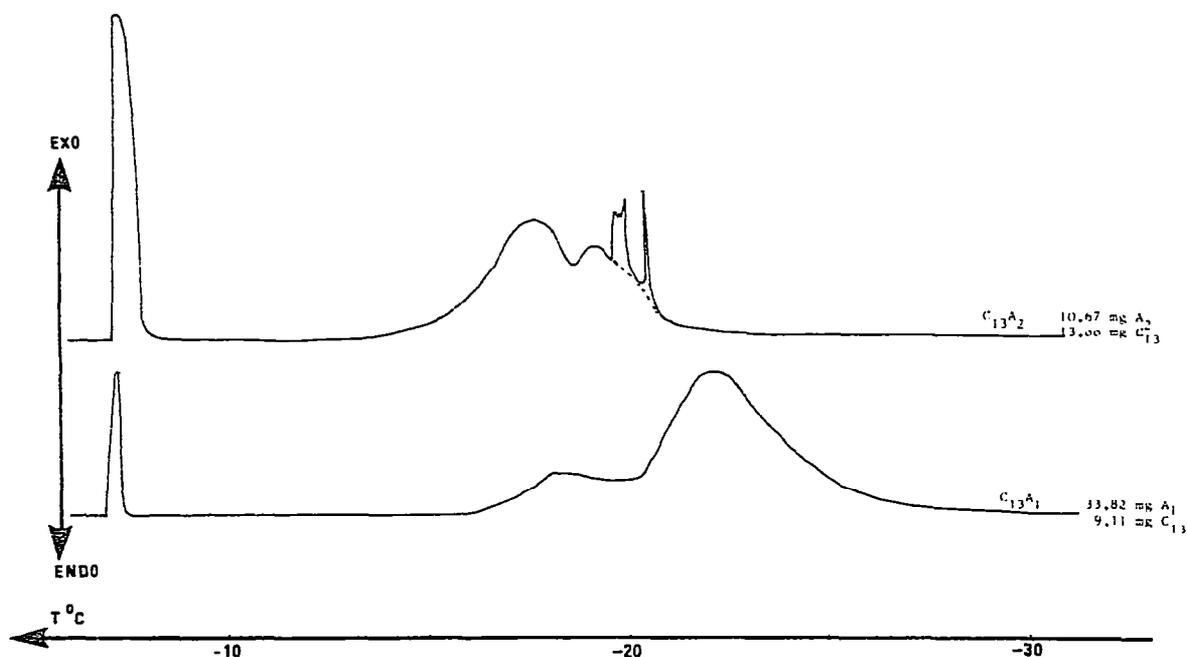


Fig. 6. Courbes ACD du tridécane avec les aluminés A_1 et A_2 . Vitesse de refroidissement, 6°C h^{-1} .

fusion (Fig. 4) ou, plus nettement, de cristallisation (Fig. 5) est observé. Le même phénomène est observé avec $C_{13}A_2$ et $C_{13}A_1$ au refroidissement (Fig. 6).

INTERPRETATION

Hexane—tétradécane

Dans le cas de l'hexane et du tétradécane, *n*-alcanes à nombre pair d'atomes de carbone, le comportement de ces alcanes dans les matériaux poreux est analogue à celui observé pour les condensats de faible poids moléculaires déjà étudiés (eau, benzène, tétrachlorure de carbone . . .) [3,4]. On observe ainsi sur les Figs. 7 et 8 une diminution de l'énergie et de la température de changement d'état avec la taille des pores, de même qu'un hystérésis lié à leur forme.

On remarque toutefois, et principalement dans le cas du tétradécane, que les abaissements de température de solidification et de fusion ne varient plus linéairement avec le rayon des pores lorsque ceux-ci diminuent. Ceci montre que l'étude par la thermodynamique classique qui conduisait à la relation (4) ne peut plus s'appliquer directement lorsque la taille des molécules n'est plus négligeable devant celle des cavités.

Tridécane—tricosane

Pour ces deux alcanes, qui subissent à l'état non divisé une transition solide \rightleftharpoons solide en plus de la transformation solide \rightleftharpoons liquide, cette succession

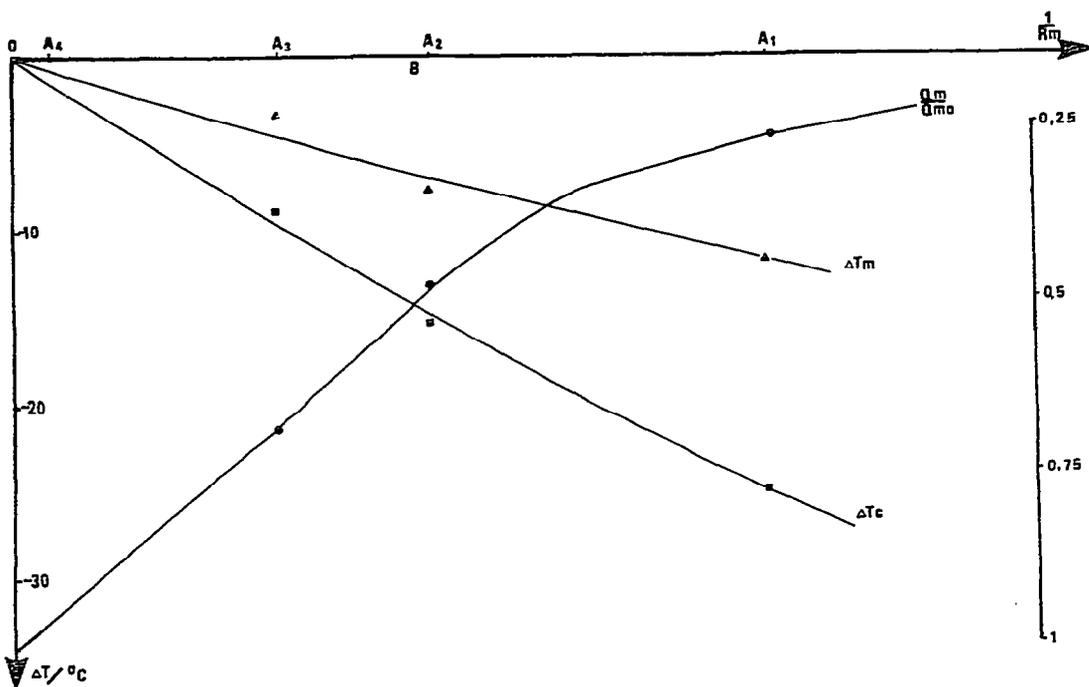


Fig. 7. Courbes d'abaissement des températures de fusion et de cristallisation et des variations de l'enthalpie de fusion du *n*-hexane.

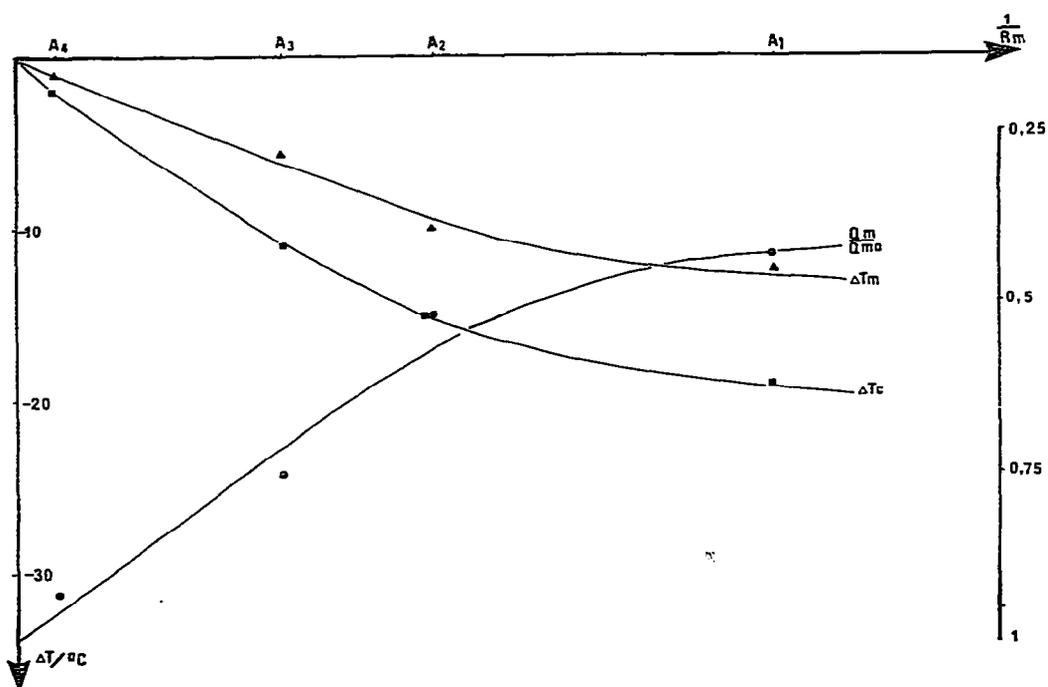


Fig. 8. Courbes d'abaissement des températures de fusion et de cristallisation et de variation de l'enthalpie de fusion du *n*-tétradécane.

de changements de phase n'est observée que dans les cas des couples $C_{13}A_4$, $C_{13}A_3$ (Fig. 3) et $C_{23}A_4$ (Fig. 9). De plus un dédoublement des pics de transformation solide \rightleftharpoons liquide est parfois mis en évidence. Ces deux points ont été plus particulièrement étudiés.

Etude du dédoublement des pics de transformation liquide \rightleftharpoons solide. Dans le cas du tricosane et dans le cas du tridécane associé aux poudres A_3 ou A_4 on observe un dédoublement des pics de transformation liquide \rightleftharpoons solide qui peut relever de deux hypothèses.

(α) Le mécanisme de formation de la phase solide diffère lorsque la taille des molécules n'est plus négligeable devant celle des pores: la nucléation au sein de ceux-ci ne serait plus possible; seul le mécanisme de pénétration de la phase solidifiée à l'extérieur du matériau pourrait provoquer la solidification du condensat capillaire et ceci à une température qui dépendrait de la taille des étranglements.

(β) Les phases solides peuvent adopter des formes configurationnelles différentes: forme linéaire et forme pelotonnée de la molécule par exemple. L'observation des thermogrammes relevés à la solidification du tricosane dans les alumines A_1 , A_2 et A_3 et représentés par la Fig. 5 montre en effet que lorsque la taille des pores diminue le premier pic de solidification apparait et augmente tandis que le second diminue. Ce premier pic pourrait alors être attribué à la forme linéaire de la molécule qui se logerait préférentiellement dans les petits pores. Elle présenterait un abaissement de température de point triple plus faible, soit en raison de la conformation du nucleus caracté-



Fig. 9. Courbes ACD de l'alumine A_4 saturée ou non en tricosane. Vitesses de chauffe et de refroidissement, 6°C h^{-1} .

térisée dans un même pore par une courbure moyenne plus faible, soit en raison de ses paramètres thermodynamiques différents.

Cette dernière hypothèse est corroborée par l'étude de la transition solide \rightleftharpoons solide du couple $C_{23}A_4$. La Fig. 9 représente le thermogramme obtenu pour ce couple. L'échantillon n'étant pas saturé (courbe B) ou saturé (courbe A). Il montre clairement que la transition solide \rightleftharpoons solide est en fait dédoublée en deux effets distincts. Ceci confirmerait bien la coexistence de deux conformations possibles de la molécule de tricosane dans les pores.

Etude de la disparition de la transition solide \rightleftharpoons solide. Avec le tricosane, mis à part le couple $C_{23}A_4$, on observe par ailleurs que la transformation liquide \rightleftharpoons solide n'est plus suivie de la transition solide \rightleftharpoons solide. On peut alors supposer, soit que la solidification engendre directement la phase la plus stable, soit que celle-ci ne peut pas se former dans les petits pores par suite de la limitation stérique. Pour déterminer les validités respectives de ces dernières hypothèses, deux mesures complémentaires ont été effectuées.

(1) *Evaluation des interactions alumine—*n*-alcane.* 5,5 mg d'alumine A_4 ont été placés dans une nacelle contenant 7,2 mg de tricosane à la température ambiante et soumis à deux cycles successifs de température dans le calorimètre. Lors du premier réchauffement on a observé la transition puis la fusion du tricosane avec des énergies qui ne différaient des énergies normales de transformation du tricosane que d'une quantité inférieure aux incertitudes de mesure. Lors du second cycle, l'énergie de transition a diminué de 20% tandis que l'énergie de fusion demeurait identique.

(2) *Détermination de l'énergie de transition de l'excès.* Pour les *n*-alcane libres le rapport de l'énergie de transition solide \rightleftharpoons solide à l'énergie de fusion est de 38% dans le cas du tricosane et de 28% dans celui du tridécane. Il a pu être observé au cours des différents essais que pour l'alcane en excès qui restait toutefois au contact du matériau poreux, la valeur mesurée pour ce rapport est inférieure de 40–50% aux précédentes.

(3) *Interprétation.* Le premier essai montre ainsi par la mesure de l'énergie absorbée au cours de la première fusion qu'il ne semble pas exister d'interaction importante entre l'alumine et le *n*-alcane. En effet la valeur de cette énergie ne différant pas de façon sensible de l'énergie de fusion du *n*-alcane libre, on peut conclure à une énergie de mouillage négligeable. Ce même essai montre, en outre, par la valeur de l'énergie de fusion mesurée au cours de la seconde montée que la diminution de l'enthalpie de la transition solide \rightleftharpoons solide n'est pas due à ce que celle-ci s'effectue, dans certains pores, en même temps que la fusion. Ceci aurait conduit en effet à une augmentation de l'énergie absorbée lors de cette transformation.

Le deuxième essai montre que la mise en présence du *n*-alcane et de l'alumine est suffisante pour interdire la transition solide \rightleftharpoons solide d'une fraction du *n*-alcane. Cette fraction est évidemment d'autant plus importante que le *n*-alcane est plus divisé. Ce phénomène associé en outre à la limitation stérique justifie la disparition de la transition solide \rightleftharpoons solide dans les plus petits pores.

CONCLUSION

Outre une contribution à l'étude du comportement des *n*-alcane à l'état divisé, ces essais permettent trois conclusions.

La transformation observée se produit bien au sein des pores des matériaux étudiés puisque la transition solide \rightleftharpoons solide se produit à des températures plus basses que celles correspondant à la transition solide \rightleftharpoons solide du composé massique.

L'utilisation de *n*-alcane pour effectuer l'étude texturale d'un matériau poreux par analyse calorimétrique (thermoporométrie [3]) au-dessus de l'ambiante n'est guère possible puisque tous les *n*-alcane solides à température ordinaire présentent en plus de la transformation liquide \rightleftharpoons solide utilisée pour la caractérisation, une transition solide \rightleftharpoons solide. Par contre, l'emploi d'un *n*-alcane tel que l'hexane pourrait être envisagé en thermoporométrie dans le cas où la faiblesse des interactions avec le support est à rechercher.

Enfin, l'énergie globale de transformation $\Sigma (Q_m + Q_r)$ diminue peu pour des matériaux dont le rayon des pores reste supérieure à 10 nm, ce qui montre que l'introduction des *n*-alcane dans un matériau poreux ne diminue pas sensiblement leur capacité de stockage de l'énergie.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 I. Iguti, Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. 1, 33 (1940) 231.
- 2 R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans et D.H. Everett, Surface Tension and Absorption, Longmans Green, London, 1966.
- 3 M. Brun, A. Lallemand, J.F. Quinson et C. Eyraud, Thermochim. Acta, 21 (1977) 59.
- 4 M. Brun, J.F. Quinson, B. Martinie et C. Eyraud, J. Chim. Phys., 75 (5) (1978) 469.
- 5 P. Claudy, B. Bonnetot, G. Chahine et J.M. Letoffe, Thermochim. Acta, 38 (1980) 75.