

# Determination du diagramme de phases du système docosane ( $n\text{-C}_{22}$ )–tétracosane ( $n\text{-C}_{24}$ ): variation de l'enthalpie des mélanges en fonction de la température <sup>1</sup>

Z. Achour, P. Barbillon, M. Bouroukba et M. Dirand

*Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Institut National Polytechnique de Lorraine, Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Appliquée, U.R.A. C.N.R.S. 1108, B.P. 451, 54001 Nancy Cedex (France)*

(Reçu le 23 septembre 1991)

## Résumé

Le système binaire des deux  $n$ -paraffines, docosane ( $n\text{-C}_{22}$ )–tétracosane ( $n\text{-C}_{24}$ ), est étudié.

L'utilisation conjointe des techniques d'analyse thermique différentielle et radiocristallographique permet d'établir le diagramme de phases de ce système binaire.

Les analyses enthalpimétriques différentielles donnent la variation de l'enthalpie de dix huit mélanges binaires en fonction de la température de 260 K à 340 K.

## Abstract

The binary system,  $n$ -docosane– $n$ -tetracosane, has been studied. The solid–liquid equilibrium diagram is established using X-ray and differential thermal analysis results. The enthalpy variation in temperature is determined for eighteen compositions between 260 and 340 K.

## INTRODUCTION

Les dépôts qui se forment dans les gazoles lors de baisses sensibles de température, sont constitués principalement de solutions solides de  $n$ -

---

*Correspondent:* M. Dirand, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Institut National Polytechnique de Lorraine, Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Appliquée, U.R.A. C.N.R.S. 1108, B.P. 451, 54001 Nancy Cedex, France.

<sup>1</sup> This paper was presented during the 22nd annual meeting of the French Association of Calorimetry and Thermal Analysis (AFCAT) at Paris-XI–Châtenay-Malabry (27–29 May 1991).

paraffines dont le nombre de carbone est supérieur à 18. Ces dépôts gênent l'écoulement et la filtrabilité des produits. Pour résoudre ce type de problème, les industriels utilisent des solutions empiriques. L'établissement d'un modèle théorique permettant le calcul du point de trouble des mélanges complexes de *n*-paraffines dans les gazoles, serait d'un apport considérable.

Dans la continuité des travaux effectués au sein de notre laboratoire [1–5], sur l'étude des équilibres liquide–solide des *n*-paraffines et de leurs mélanges, indispensable à l'obtention d'un tel modèle, nous présentons les résultats obtenus respectivement par enthalpimétrie différentielle et par analyse radiocristallographique sur différents mélanges binaires docosane–tétracosane (*n*-C<sub>22</sub>/*n*-C<sub>24</sub>).

Dans ces mélanges, Hasnaoui [4] a mis en évidence, outre les deux solutions solides primaires de structure triclinique  $\beta T_1$  (*n*-C<sub>22</sub>) et  $\beta T_2$  (*n*-C<sub>24</sub>), trois solutions solides intermédiaires, notées  $\beta'_1$ ,  $\beta''$  et  $\beta'_2$ . Ces observations indiquent que le diagramme de phases relatif à ce système est plus complexe que celui proposé par Mazee [6].

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### Généralités

L'analyse enthalpimétrique différentielle est effectuée à l'aide d'un calorimètre DSC111 Setaram à flux thermique de type Tian Calvet. Un dispositif de refroidissement, couplé au calorimètre, permet de travailler à basse température. Les analyses structurales sont réalisées en utilisant deux techniques basées sur la diffraction des rayons-X:

(1) une chambre photographique Guinier de Wolff 4 Nonius qui permet d'évaluer les structures des différents mélanges docosane–tétracosane à la température ambiante de 21°C;

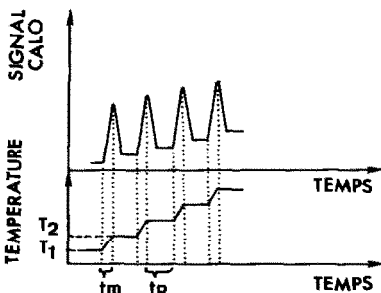


Fig. 1. Profil de la température et du signal calorimétrique.

TABLEAU 1

Compositions des mélanges *n*-docosane–*n*-tétracosane

Titre molaire en tétracosane	Masse de docosane (g)	Masse de tétracosane (g)	Masse molaire moyenne (g)
2,05	0,077650	0,001770	311,1799
3,95	0,086300	0,003865	311,7122
7,97	0,081350	0,007685	312,8422
13,01	0,077510	0,012640	314,2554
16,95	0,089270	0,019865	315,3605
19,95	0,070115	0,019055	316,2027
24,97	0,068335	0,024790	317,6091
28,08	0,063230	0,026910	318,4814
35,06	0,054905	0,032320	320,4411
38,02	0,505208	0,034835	321,2719
40,04	0,049705	0,036195	321,839
44,95	0,049840	0,039275	322,3748
48,00	0,045190	0,045480	324,0709
59,83	0,033585	0,054540	327,3899
74,97	0,029035	0,068365	331,6370
80,06	0,015685	0,068670	333,0655
89,79	0,008300	0,079595	335,795
94,91	0,004360	0,088720	337,2323

TABLEAU 2

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 2,05% molaire en *n*-C<sub>24</sub>

<i>T</i> (K)	<i>H</i> <sup>o</sup> ( <i>x</i> , <i>T</i> ) (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	<i>T</i> (K)	<i>H</i> <sup>o</sup> ( <i>x</i> , <i>T</i> ) (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0		313,0	50426	
265,0	2648		313,5	53880	
270,0	5373		314,0	58721	
275,0	7785		314,5	63647	RI
280,0	10479		315,0	66590	α-RII
285,0	13321		315,5		
290,0	15840		315,9 <sup>a</sup>	72199	
295,0	18443		316,0	90257	
300,0	21416		316,5	108737	
305,0	24893		317,0	109110	
310,0	29261		317,3 <sup>a</sup>		
310,5	30099		317,5		
310,9 <sup>a</sup>			320,0	111020	
311,0	31637		325,0	114727	
311,5	35371		329,9	118489	
311,8 <sup>a</sup>	41608		334,9	122254	
312,0	45109		339,9	126033	
312,5	47825				

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé *H*<sup>o</sup>(*x*, *T*) en fonction de *T*.

(2) un diffractomètre CGR muni d'un dispositif de chauffage et de régulation qui permet de suivre l'évolution des structures de chaque mélange en fonction de la température.

Nous travaillons avec le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda K\alpha_{Cu} = 0,154184$  nm), sous une tension de 50 kV et une intensité de 10 mA.

*Principe des mesures enthalpimétriques en fonction de la température des mélanges docosane-tétracosane*

Les mesures de variation d'enthalpie en fonction de la température sont obtenues à l'aide d'une programmation discontinue, qui correspond à une montée linéaire  $\Delta T$  entre deux paliers isothermes  $T_1$  et  $T_2$  (Fig. 1):

Le temps de montée en température  $t_m$  est fixé à 180 s.

La durée des paliers  $t_p$  est fonction d'un test automatique de retour à la ligne de base, que nous avons mis au point dans un logiciel de pilotage du calorimètre par ordinateur.

TABLEAU 3

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 3,95% molaire en  $n-C_{24}$

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0	↑ $\beta T1 + \beta'1$ ↓	307,5 <sup>b</sup>	42660	↑ RI ⋮ $\alpha$ -RII ↓
265,0	2698		308,0	43440	
270,0	5321		310,0	47640	
275,0	8220		315,0	61018	
280,0	11222		315,5 <sup>a</sup>	63262	
285,0	14035		316,0	67513	
290,0	17114		316,5	80026	
295,0	20415		317,0	107747	
300,0	24033		317,5	108117	
304,0	27640		317,7 <sup>a</sup>	108498	
304,1 <sup>a</sup>		↓	318,0	108498	↑ L ↓
304,5	29499	↑	320,0	109909	
305,0	37918	↓	324,9	113678	
305,5 <sup>a</sup>	39774	↑	329,9	117532	
306,0	40477	↓	334,9	121337	
306,5	41187	↑	339,9	125044	
307,0	41921	↓			

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

<sup>b</sup> Température de transition  $\beta \rightarrow$  RI obtenue à partir du tracé  $C_p$  en fonction de  $T$ .

TABLEAU 4

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 7,97% molaire en  $n\text{-C}_{24}$

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0	↑ $\beta T1 + \beta'1$ ↓	304,5	39022	↑ RI ↓ $\alpha\text{-RII}$ ↓ L ↓
265,0	2791		305,0	39684	
270,0	5501		310,0	47618	
275,0	8296		315,0	57550	
280,0	10942		315,5	59273	
285,0	13789		316,0	62235	
290,0	16809		316,4 <sup>a</sup>		
295,0	20118		316,5	69297	
300,0 <sup>b</sup>	23746		316,8 <sup>a</sup>		
302,3 <sup>a</sup>			↑ $\beta'1$ ↓	317,0	
302,5	26537	↓	320,0	107180	
303,0	29174		324,9	110966	
303,5	37540		329,9	114687	
303,6 <sup>a</sup>		↑ $\beta$ ↓	334,9	118503	
304,0	38344	↓	339,9	122256	

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

<sup>b</sup> Température correspondant aux limites entre les domaines de phases déterminées par analyse radiocristallographiques.

TABLEAU 5

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 13,01% molaire en  $n\text{-C}_{24}$

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0	↑ $\beta'1$ ↓	305,0	40085	↑ RI ↓ $\alpha\text{-RII}$ ↓ L ↓
265,0	2655		310,0	47741	
270,0	5675		315,0	56566	
275,0	8613		317,0	76332	
280,0	11371		317,1 <sup>a</sup>		
285,0	14569		317,5	104694	
290,0	17588		318,0 <sup>a</sup>	105208	
295,0	20868		318,5	105602	
300,0	24643		319,0	105975	
302,0	27362		319,5	106335	
302,1 <sup>a</sup>		↓	320,0	106712	
302,5	36456		325,0	110411	
303,0 <sup>a</sup>	37345		329,9	114054	
303,5	38089	↑ $\beta$ ↓	334,9	117773	
304,0	38733	↓	339,9	121509	
304,5	39402	↓			

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

TABLEAU 6

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 16,95% molaire en  $n\text{-C}_{24}$

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0		305,5	41210	
265,0	2496		310,0	47990	RI
270,0	5365		313,5	53593	
275,0	8359	$\beta'1$	314,0 <sup>b</sup>	54440	
280,0	11420		314,5	55250	
285,0	14704		315,0	56111	$\alpha$ -RII
290,0	17917		315,5	57240	
295,0	21259		316,0	58804	
300,0	25289		316,5	61415	
300,5	25804		316,7 <sup>a</sup>		
301,0	26504		317,0	67373	
301,3 <sup>a</sup>			317,5	87503	
301,5	28186		318,0	105540	
302,0	35700		318,3 <sup>a</sup>		
302,1 <sup>a</sup>			318,5	105915	
302,5	37357		320,0	107069	L
303,0	37975		325,0	110812	
303,5	38618	$\beta$	329,9	114546	
304,0	39258		334,9	118280	
304,5	39898		339,9	122194	
305,0 <sup>b</sup>	40546				

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

<sup>b</sup> Températures respectives des transitions  $\beta \rightarrow \text{RI}$  et  $\text{RI} \rightarrow \alpha\text{-RII}$  obtenues à partir du tracé  $C_p$  en fonction de  $T$ .

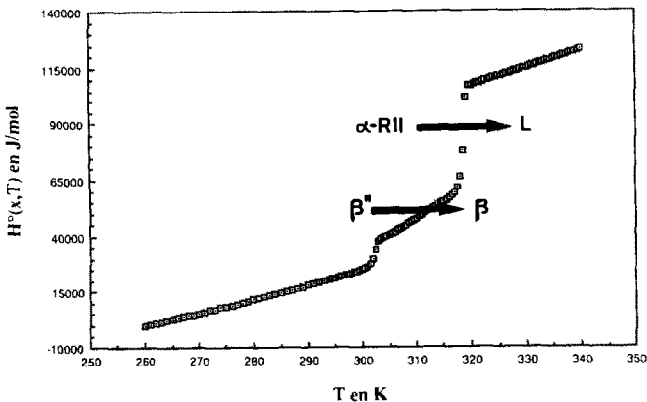


Fig. 2. Courbe de variation d'enthalpie en fonction de la température pour le mélange à 38,02% molaire en  $n\text{-C}_{24}$ .

L'intégration numérique du signal calorimétrique par la méthode des trapèzes, pour chaque saut de température, permet de calculer la différence de chaleur  $Q_T$  échangée entre l'enceinte calorimétrique et les deux cellules contenant respectivement la référence et l'échantillon.

La valeur  $Q_T$  mesurée entre  $T_1$  et  $T_2$  est la résultante de plusieurs effets thermiques, que l'on peut séparer en deux termes

$$Q_T = Q_D + Q_E$$

$Q_D$ : effet thermique dû à la dissymétrie entre les deux cellules du calorimètre et à la différence de capacité calorifique entre les creusets vides référence et échantillon.  $Q_E$ : variation d'enthalpie de l'échantillon lors du saut de température  $\Delta T$  entre  $T_1$  et  $T_2$

$$Q_E = Q_T - Q_D$$

$$H_{T_2}^\circ - H_{T_1}^\circ = \frac{Q_E M}{m}$$

$M$  et  $m$  sont respectivement la masse molaire et la masse de l'échantillon placé dans le calorimètre.

La quantité  $Q_D$  est déterminée lors d'une première mesure nommée "blanc", réalisée avec le creuset de mesure vide.

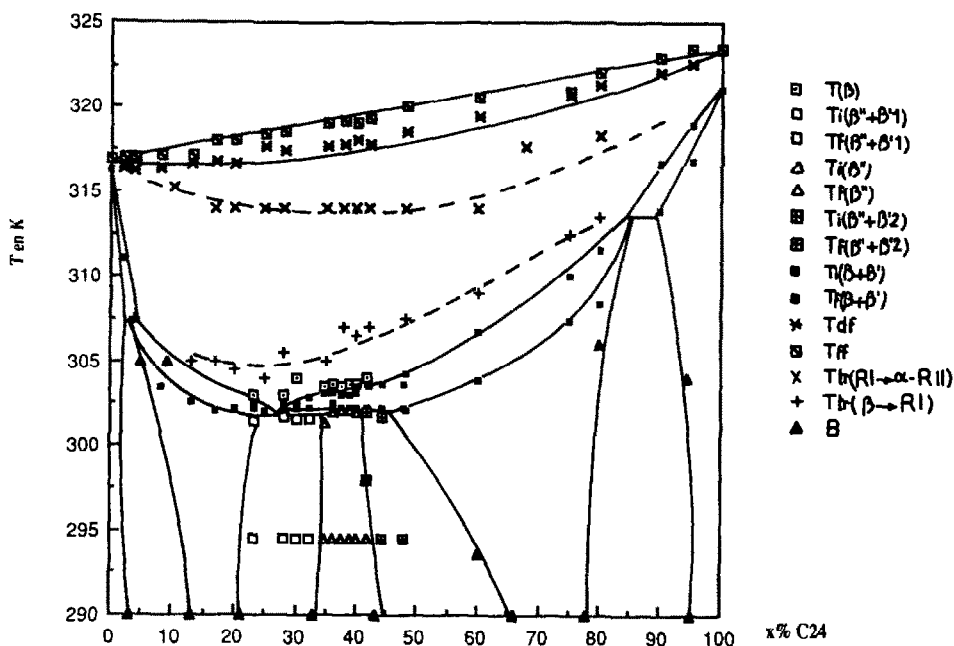
TABLEAU 7

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 19,95% molaire en  $n\text{-C}_{24}$

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	
260,0	0	↑	305,0	40188	β	
265,0	2342		310,0	47706	⋮	
270,0	7880		315,0	55688	RI	
280,0	10426		317,0	69162	α-RII	
285,0	13666		317,1 <sup>a</sup>		↓	
290,0	17062		317,5	94013		
295,0	20515		318,0	105440		
300,0	24545		318,3 <sup>a</sup>		↑	
300,5	25146		β'1	318,5	105816	
300,8 <sup>a</sup>			↓	320,0	106929	L
301,0	26368		325,0	110746		
301,5	30412		329,9	114778		
302,0	36299		334,9	118676		
302,1 <sup>a</sup>			339,9	122242	↓	
302,5	36983	↑				

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

Nous avons étalonné préalablement le calorimètre à l'aide d'alumine fournie par le National Bureau of Standards [7]. Des mesures de variations d'enthalpie en fonction de la température ont ensuite été réalisées sur les neuf *n*-paraffines pures de l'octadécane ( $n\text{-C}_{18}$ ) à l'hexacosane ( $n\text{-C}_{26}$ ) [8]. Pour ces deux composés extrêmes de la série, nous avons pu comparer nos



Notations :

$T(\beta)$  Points correspondant au domaine  $\beta$

$T(\beta + \beta')$  Points correspondant au domaine biphasé  $\beta + \beta'$

$T_i(\beta'' + \beta_1)$  Points correspondant au début du domaine biphasé  $\beta'' + \beta_1$

$T_f(\beta'' + \beta_1)$  Points correspondant à la fin du domaine  $\beta'' + \beta_1$

$T_i(\beta'')$  Points correspondant au début du domaine  $\beta''$

$T_f(\beta'')$  Points correspondant à la fin du domaine  $\beta''$

$T_i(\beta'' + \beta_2)$  Points correspondant au début du domaine biphasé  $\beta'' + \beta_2$

$T_f(\beta'' + \beta_2)$  Points correspondant à la fin de domaine biphasé  $\beta'' + \beta_2$

$T_{df}$  Points correspondant au début de la fusion

$T_{ff}$  Points correspondant à la fusion

$T_{tr}(\beta \rightarrow \text{RI})$  Points correspondant au passage de la phase  $\beta$  à la phase RI

$T_{tr}(\text{RI} \rightarrow \text{RII})$  Points correspondant au passage de la phase RI à la phase RII

B Limites entre les différents domaines de phases. Points déterminés par Hasnaoui [1]

Fig. 3. Diagramme de phases du système docosane-tétracosane à partir des points expérimentaux obtenus.



résultats avec ceux de la littérature [9,10]: l'écart relatif est inférieur à un pourcent pour une variation d'enthalpie mesurée entre 260 K et 350 K.

### Conditions opératoires des mesures enthalpiques

Les mélanges binaires sont préparés à partir du docosane et du tétracosane purs provenant de la Société Aldrich.

Les mélanges docosane-tétracosane sont préparés au sein même du creuset en introduisant successivement les deux masses de paraffine.

Le creuset serti est placé 24 h en étuve régulée à 120°C. Plusieurs agitations sont effectuées au cours des 24 h.

Les titres molaires, les masses respectives en docosane et tétracosane et les masses molaires moyennes des différents mélanges effectués sont regroupés dans le Tableau 1.

TABLEAU 8

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 24,97% molaire en  $n\text{-C}_{24}$

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0	↑ $\beta'1 + \beta''$ ↓	310,0	48187	↑ RI ↓
265,0	2652		313,5	53246	
270,0	5285		314,0 <sup>b</sup>	53978	
275,0	8341		314,5	54670	
280,0	11543		315,0	55395	
285,0	14685		315,5	56252	
290,0	17766		316,0	57298	
295,0	21193		316,5	58724	
300,0	25356		317,0	61103	
300,5	25895		317,3 <sup>a</sup>		
300,9 <sup>a</sup>		317,5	66823	↑ $\alpha\text{-RII}$ ↓	
301,0	26836	318,0	86163		
301,5	29117	318,5	106381		
302,0	35790	318,6 <sup>a</sup>			
302,3 <sup>a</sup>		319,0	106779		
302,5	37345	320,0	107486		
303,0	37978	325,0	111386		
303,5	38645	329,9	115148		
304,0	39314	334,9	118841		
304,5 <sup>b</sup>	39989	339,9	122882		
305,0	40677	↑		↓ L	

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

<sup>b</sup> Températures respectives des transitions  $\beta \rightarrow \text{RI}$  et  $\text{RI} \rightarrow \alpha\text{-RII}$  obtenues à partir du tracé  $C_p$  en fonction de  $T$ .

TABLEAU 9

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 28,08% molaire en  $n\text{-C}_{24}$

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0		310,0	45048	
265,0	2138		313,5	50240	RI
270,0	4573		314,0 <sup>b</sup>	51041	
275,0	7276	$\beta'' + \beta'1$	314,5	51750	
280,0	10065		315,0	52533	
285,0	12683		315,5	53405	$\alpha\text{-RII}$
290,0	15562		316,0	54517	
295,0	18648		316,5	56030	
300,0	22597		317,0	58447	
300,5	23263		317,1 <sup>a</sup>		
300,8 <sup>a</sup>			317,5	63377	
301,0	24507		318,0	76662	
301,5	26796		318,5	102008	
302,0	31575		318,8 <sup>a</sup>		
302,5 <sup>a</sup>	34765		319,0	103519	
303,0	35441		319,5	103888	
303,5	36035		320,0	104257	
304,0	36678	$\beta$	325,0	107923	L
304,5	37323		329,9	111629	
305,0	37947		334,9	115331	
305,5 <sup>b</sup>	38547		339,9	119099	
306,0	39169				

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

<sup>b</sup> Températures respectives des transitions  $\beta \rightarrow \text{RI}$  et  $\text{RI} \rightarrow \alpha\text{-RII}$  obtenues à partir du tracé  $C_p$  en fonction de  $T$ .

Le domaine de température exploré pour chaque mélange s'étend de 260 K à 340 K: l'origine des enthalpies est prise arbitrairement à 260 K. Les mesures sont réalisées en deux étapes:

(1) dans un premier temps, à l'état solide de 260 K jusqu'à des températures légèrement inférieures aux températures de transition, l'amplitude des sauts  $\Delta T$  est de 1 K avec une vitesse de montée en température de 20 K h<sup>-1</sup>;

(2) dans un deuxième temps, de 290 K à 340 K avec des sauts de 0,5 K et une vitesse de 10 K h<sup>-1</sup> pour déterminer avec plus de précision les températures et les variations d'enthalpie des changements de phase successifs.

TABLEAU 10

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 35,06% molaire en  $n\text{-C}_{24}$ 

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0		306,0	40750	
265,0	2420		310,0	46830	RI
270,0	4920		313,5	51916	
275,0	7791	$\beta''$	314,0 <sup>b</sup>	52626	
280,0	10860		314,5	53323	
285,0	13708		315,0	53989	$\alpha\text{-RII}$
290,0	16848		315,5	54756	
295,0	20265		316,0	55660	
300,0	24399		316,5	56799	
300,5	24978		317,0	58409	
300,8 <sup>a</sup>			317,5 <sup>a</sup>	61154	
301,0	25937		318,0	67150	
301,5	27281		318,5	82592	
302,0	29490		319,0	105350	
302,5 <sup>a</sup>	34026		319,5	106125	
303,0	36901		319,6 <sup>a</sup>		
303,5	37528	$\beta$	320,0	106480	
304,0	38178		324,9	110112	
304,5	38813		329,9	113809	L
305,0	39450		334,9	117107	
305,5 <sup>b</sup>	40082		339,9	120331	

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

<sup>b</sup> Températures respectives des transitions  $\beta \rightarrow \text{RI}$  et  $\text{RI} \rightarrow \alpha\text{-RII}$  obtenues à partir du tracé  $C_p$  en fonction de  $T$ .

Une zone de recouvrement de 15 degrés entre les deux étapes de mesures permet de voir que les valeurs ne sont pas modifiées de manière très sensible.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux des variations d'enthalpie en fonction de la température des dix huit mélanges étudiés apparaissent sur les Tableaux 2–19 .

La représentation graphique de la variation d'enthalpie en fonction de la température pour chacun des mélanges permet de déterminer les températures respectives de début et de fin de transformation.

TABLEAU 11

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 38,02% molaire en  $n\text{-C}_{24}$

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0	β''	307,0 <sup>b</sup>	43155	RI
265,0	2659		307,5	43882	
270,0	5519		310,0	47709	
275,0	8367		312,0	50846	
280,0	11418		312,5 <sup>b</sup>	51560	
285,0	14623		313,0	52237	α-RII
290,0	17868		313,5	52924	
295,0	21219		314,0	53647	
300,0	25144		314,5	54327	
300,5	25663		315,0	55004	
301,0	26481	315,5	55789		
301,5 <sup>a</sup>	27706	316,0	56655		
302,0	29898	316,5	57691		
302,5	34088	317,0	59142		
303,0	37225	317,5	61331		
303,1 <sup>a</sup>		318,0	65882	L	
303,5	38448	318,1 <sup>a</sup>			
304,0	39124	β	320,0 <sup>a</sup>	107349	
304,5	39777		324,9	111176	
305,0	40441		329,9	114988	
305,5	41114		334,9	118885	
306,0	41799		339,9	122792	
306,5	42475				

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

<sup>b</sup> Températures respectives des transitions  $\beta \rightarrow \text{RI}$  et  $\text{RI} \rightarrow \alpha\text{-RII}$  obtenues à partir du tracé  $C_p$  en fonction de  $T$ .

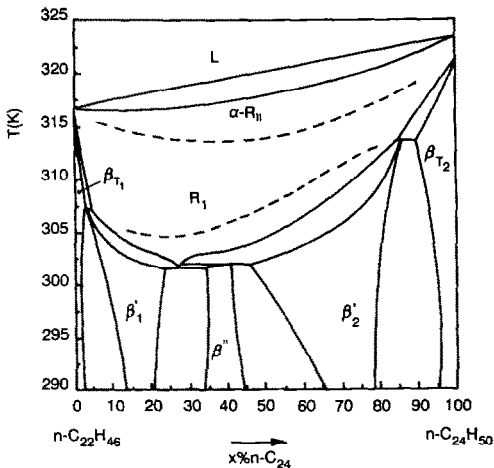


Fig. 4. Diagramme de phases du système binaire docosane-tétracosane.

TABLEAU 12

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 40,04% molaire en  $n\text{-C}_{24}$ 

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0		303,5	39448	
265,0	2641		304,0	40109	
270,0	5127		304,5	40757	
275,0	7841		305,0	41393	
280,0	10862		310,0	48753	
285,0	14059		315,0	56117	
290,0	17710		319,0	106260	
295,0	21671		318,0	66892	
300,0	25840		318,5 <sup>a</sup>	80222	
300,5	26337		319,3 <sup>a</sup>		
301,0	27231		319,5	109421	
301,1 <sup>a</sup>			320,0	109799	
301,5	28719		325,0	113714	
302,0	31035		329,9	117420	
302,5	34354		334,9	121137	
303,0	37808	339,9	125033		
303,3 <sup>a</sup>					

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

TABLEAU 13

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 41,95% molaire en  $n\text{-C}_{24}$ 

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0		303,0	35522	
265,0	2458		303,3 <sup>a</sup>		
270,0	5263		303,5	38258	
275,0	8140		305	40486	
280,0	11214		310,0	48053	
285,0	14232		315,0	55386	
290,0	17887		318,0	65591	
294,0	20806		318,3 <sup>a</sup>		
294,4 <sup>b</sup>			318,5	75327	
294,5	21172		319,0	97577	
295,0	21543		319,5	109075	
300,5	26225		319,6 <sup>a</sup>		
300,8 <sup>a</sup>			320,0	109490	
301,0	27134		325,0	113494	
301,5	28392		329,9	117473	
302,0	30247	334,9	121493		
302,5	32689	339,9	125412		

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .<sup>b</sup> Températures correspondant aux limites entre les domaines de phases déterminées par analyse radiocristallographique.

TABLEAU 14

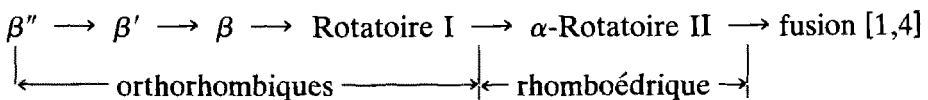
Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 48,00% molaire en  $n\text{-C}_{24}$

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0		304,2 <sup>a</sup>		
265,0	3063		304,5	39900	
270,0	5905		305,0	40742	
275,0	9035		310,0	48005	
280,0	11946		315,0	55203	
285,0	14992		318,0	60767	
290,0	18259		318,3 <sup>a</sup>		
295,0	21678		318,5	63852	
300,0	25680		319,0	72537	
301,5	27248		319,5 <sup>a</sup>	94335	
301,7 <sup>a</sup>		320,0	109238		
302,0	28215	325,0	112850		
302,5	29782	329,9	116658		
303,0	32258	334,9	120247		
303,5	35207	339,9	123949		
304,0	37773				

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

Le thermogramme de la Fig. 2 donne un exemple de cette évolution pour un mélange à 38,02% molaire en tétracosane.

Par analyse radiocristallographique, des mélanges ( $n\text{-C}_{22}\text{-}n\text{-C}_{24}$ ), Hasnaoui et al. mettent en évidence à 20°C, outre les deux solutions solides primaires  $\beta T_1$  ( $n\text{-C}_{22}$ ) et  $\beta T_2$  ( $n\text{-C}_{24}$ ) tricliniques, trois phases intermédiaires orthorhombiques notées  $\beta'_1$ ,  $\beta''$  et  $\beta'_2$  [4]. Celui-ci étudie également l'évolution de ces trois phases en fonction de la température et détermine les transitions à l'état solide suivantes



[11]

### Remarque

Les chaînes moléculaires se mettent progressivement en rotation autour de leur axe dans les structures des phases Rotatoires I (orthorhombiques) et  $\alpha$ -Rotatoires II (rhomboédriques).

TABLEAU 15

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 59,83% molaire en  $n\text{-C}_{24}$ 

$T$ (K)	$H^{\circ}(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^{\circ}(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0		308,5 <sup>b</sup>		
265,0	2847	$\beta'' + \beta'2$	309,0	45026	RI
270,0	5348		310,0	46640	
275,0	8160		313,5	52249	
280,0	11447		314,0 <sup>b</sup>	52995	$\alpha$ -RII
285,0	14860		314,5	53649	
290,0	18196		315,0	54315	
295,0	21766		318,0	58757	
300,0	25566		319,2 <sup>a</sup>		
300,6 <sup>c</sup>				318,5	60037
301,0	26483		$\beta'2$	319,0	62343
302,0	27529		319,5	68225	
302,5 <sup>a</sup>			320,0	84975	
303,0	29043		320,5	109858	
304,0	31076		320,8 <sup>a</sup>		L
305,0	33926		321,0	111560	
306,0	38103		325,0	114903	
307,0	42065		329,9	119091	
307,5 <sup>a</sup>		$\beta$	334,9	123057	
308,0	43503		339,9	127007	

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^{\circ}(x, T)$  en fonction de  $T$ .

<sup>b</sup> Températures respectives des transitions  $\beta \rightarrow \text{RI}$  et  $\text{RI} \rightarrow \alpha\text{-RII}$  obtenues à partir du tracé  $C_p$  en fonction de  $T$ .

<sup>c</sup> Températures correspondant aux limites entre les domaines de phases déterminées par analyse radiocristallographique.

Nous complétons cette étude radiocristallographique en fonction de la température, en étudiant 18 mélanges binaires docosane-tétracosane [12].

Ces analyses permettent l'interprétation structurale des accidents enthalpiques observés sur les thermogrammes et de déterminer ainsi, conjointement, les températures de transformations.

L'étude précédente, réalisées sur les  $n$ -paraffines pures [8], donne en particulier, pour chacun des composés purs docosane  $n\text{-C}_{22}$  et tétracosane  $n\text{-C}_{24}$  les températures de transformation suivantes

$\beta\text{T}(\text{triclinique}) \longrightarrow \alpha\text{-RII}(\text{rhomboédrique}) \longrightarrow \text{fusion}$

$n\text{-C}_{22}$	316.2 K	316.9 K
$n\text{-C}_{24}$	321.1 K	323.5 K

TABLEAU 16

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 74,97% molaire en  $n\text{-C}_{24}$

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0		311,5	50275	
265,0	2617		312,0	51164	
270,0	5445		312,5 <sup>b</sup>	52072	
275,0	7930		313,0	53004	
280,0	10769	$\beta'2$	315,0	56438	
285,0	13937		320,0	65263	
290,0	17253		320,5	68856	
295,0	21014		320,9 <sup>a</sup>		
300,0	25020		321,0	79851	
305,0	29654		321,5	107062	
307,0	33111		321,8 <sup>a</sup>		
307,3 <sup>a</sup>			322,0	116642	
307,5	34264		325,0	119184	
308,0	35836		329,9	123301	
308,5	37872		334,9	127439	
309,0	40457		339,9	131707	
309,5 <sup>a</sup>	43609				
310,0	46620				
310,5	48113	$\beta$			
311,0	49375				

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

<sup>b</sup> Température de transition  $\beta \rightarrow \text{RI}$  obtenue à partir du tracé  $C_p$  en fonction de  $T$ .

## CONCLUSION

Nous avons mesuré les variations d'enthalpie entre 260 K et 340 K de 18 mélanges binaires docosane-tétracosane.

Les études radiocristallographiques menées conjointement sur les mélanges nous ont permis de donner une interprétation structurale des accidents enthalpiques observés en calorimétrie. La compilation des résultats, obtenus conjointement par ces deux techniques nous permet de représenter le diagramme de phases du système binaire docosane-tétracosane (Figs. 3 and 4) en retenant, pour les mélanges, de structure  $\beta''$  à basse température une décomposition péritectoïde pour passer au domaine  $\beta$  sans transition par la phase  $\beta'$  comme l'a représenté Hasnaoui [1].



TABLEAU 17

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 80,06% molaire en  $n\text{-C}_{24}$ 

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0	$\beta'2 + \beta T2$	310,5	43621	
265,0	2784		311,0	46621	
270,0	5745		311,2 <sup>a</sup>		
275,0	8656		311,5	49565	
280,0	11626		315,0	56720	
285,0	14794		320,0	64085	
290,0	18133		320,5	65597	
295,0	21546		320,8 <sup>a</sup>		
300,0	24897		321,0	68962	
305,0	28955		321,5	80928	
307,0	30885		322,0	111940	
307,3 <sup>a</sup>			322,8 <sup>a</sup>		
307,5	31513		322,5	117162	
308,0	32342		325,0	119175	
308,5	33535		329,9	123038	
309,0	35271	334,9	127002		
309,5	37873	339,9	130707		
310,0	40765				

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

TABLEAU 18

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 89,79% molaire en  $n\text{-C}_{24}$ 

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0	$\beta'2 + \beta T2$	316,0	54972	
265,0	2314		316,5 <sup>a</sup>	58888	
270,0	4760		317,0	61323	
275,0	7366		320,0	66320	
280,0	10188		322,0	72722	
285,0	13608		322,3 <sup>a</sup>		
290,0	16892		322,5	92432	
295,0	19971		323,0	123172	
300,0	23183		323,1 <sup>a</sup>		
305,0	26571		323,5	123706	
310,0	30356		325,0	124900	
313,0	36383		329,9	128713	
313,5 <sup>a</sup>	38131		334,9	132703	
314,0	40297		339,9	136411	
314,5	42979				
315,0	46410				
315,5	50534				

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

TABLEAU 19

Variation de l'enthalpie en fonction de la température du mélange à 94,91% molaire en  $n\text{-C}_{24}$

$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable	$T$ (K)	$H^\circ(x, T)$ (J mol <sup>-1</sup> )	Phase stable
260,0	0		318,9 <sup>a</sup>		
265,0	2622		319,0	62576	
270,0	5330		319,5	66972	
275,0	8153		320,0	68161	
280,0	10853		320,5	68833	
285,0	13794		322,5	71939	
290,0	16706		322,9 <sup>a</sup>		
295,0	19919		323,0	74376	
300,0	23290		323,5	103639	
305,0	25927		323,6 <sup>a</sup>		
310,0	29512		324,0	126322	
315,0	33623		324,5	126735	
317,5	39720		325,0	127131	
317,8 <sup>a</sup>			329,9	131313	
318,0	45104		334,9	135239	
318,5	53174	339,9	138995		

<sup>a</sup> Températures de début et de fin de transition et de fusion obtenues à partir du tracé  $H^\circ(x, T)$  en fonction de  $T$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 N. Hasnaoui, Thèse Ingénieur Docteur, I.N.P.L.–E.N.S.I.C., Nancy, 1987.
- 2 P.M. Ghogomu, Thèse de Docteur ès Sciences, I.N.P.L.–E.N.S.I.C., Nancy, 1988.
- 3 P. Barbillon, Mémoire d'Ingénieur C.N.A.M.–E.N.S.I.C., Nancy, 1989.
- 4 N. Hasnaoui, J. Dellacherie, L. Schuffenecker, M. Dirand et D. Balesdent, *J. Chim. Phys.*, 85(2) (1988) 153–160.
- 5 N. Hasnaoui, J. Dellacherie, L. Schuffenecker, M. Dirand et D. Balesdent, *J. Chim. Phys.*, 85(6) (1988) 676–683.
- 6 W.M. Mazee, *Symp. Adv. Chem. Thermod.* 1958, B35–B48.
- 7 D.A. Ditmars, S. Ishihara, S.S. Chang, G. Bernstein and E.D. West, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 87(2) (1982) 159–163.
- 8 P. Barbillon, L. Schuffenecker, J. Dellacherie, D. Balesdent et M. Dirand, *J. Chim. Phys.*, 88 (1991) 91–113.
- 9 J.F. Messerly, G.B. Guthrie, S.S. Todd et H.L. Finke, *J. Chem. Eng. Data*, 12(3) (1967) 338–346.
- 10 R.J.L. Andon et J.F. Martin, *J. Chem. Thermodyn.*, 8 (1976) 1159–1166.
- 11 A. Craievich, J. Doucet et I. Denicolo, *Phys. Rev. B*, 32(6) (1985).
- 12 Z. Achour, J.B. Bourdet, M. Bouroukba et M. Dirand, *J. Chim. Phys.*, 89 (1992) 707–725.