

CHROM. 6700

## DÉTERMINATION DU COEFFICIENT D'ACTIVITÉ ET DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

M.-H. GUERMOUCHE

*Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université d'Alger, Alger (Algérie)*

et

J.-M. VERGNAUD

*U.E.R. Sciences, 42, Saint Étienne (France)*

(Reçu le 16 octobre 1972; manuscrit modifié reçu le 14 mars 1973)

---

### SUMMARY

*Determination of activity coefficients and thermodynamic quantities by gas-liquid chromatography*

Activity coefficient values of normal alkane solutions in squalane are determined by gas-liquid chromatography. In contrast with previous workers we used thermodynamic solute vaporization values for ideal solutions, which are a good approximation. Thus the chosen values of the enthalpy of vaporisation of normal alkanes are either experimental values or values defined by the empirical equation of Theisen which expresses  $\Delta H^0_{\text{vapor}}$  over a very large temperature range, up to the critical temperature. Thus we were able to specify in a larger temperature range, the activity coefficient values and all thermodynamic quantities of solutions.

---

### INTRODUCTION

Précédemment, les auteurs<sup>1</sup> déterminaient le coefficient d'activité par chromatographie en phase gazeuse à partir du volume de rétention et de la tension de vapeur d'un soluté. La variation de cette tension de vapeur avec la température suivait la loi d'Antoine, ce qui suppose que l'enthalpie de vaporisation du soluté est constante avec la température.

L'originalité de notre travail réside en l'utilisation des temps de rétention, grandeurs plus facilement accessibles par l'expérience pour calculer le coefficient d'activité des solutions. Nous avons ainsi été amenés à définir non seulement le temps de rétention expérimental correspondant à une solution réelle, mais aussi un temps de rétention théorique correspondant à une solution idéale. Pour calculer ce dernier temps de rétention, nous utilisons des valeurs expérimentales de l'enthalpie de vaporisation qui varient avec la température selon la loi empirique de Theisen.

Nous avons pu ainsi déduire pour la série homologue des *n*-alcane une équation polynomiale exprimant la variation du coefficient d'activité avec la tem-

pérature et le nombre d'atomes de carbone. Cette dernière fonction a pu enfin être utilisée pour la détermination des grandeurs thermodynamiques de solution à différentes températures pour différents alcanes.

## PARTIE THÉORIQUE

Les hypothèses émises sont les suivantes :

La vapeur du soluté et le gaz vecteur se comportent comme des gaz parfaits et le mélange des deux gaz forme une solution parfaite.

La solution liquide est infiniment diluée et la concentration du soluté dans la phase vapeur est très faible, ainsi la solution obéit à la loi de Henry et le coefficient d'activité est indépendant de la concentration.

L'équilibre thermodynamique de l'interaction soluté-solvant est atteint durant la chromatographie.

La tension de vapeur du soluté est indépendante de la valeur de la pression totale dans le domaine des pressions utilisées pour le gaz vecteur.

### Expression du temps de rétention d'un soluté

Le rapport des temps de séjour du soluté dans la phase liquide et dans la phase gazeuse est évidemment égal au rapport du nombre de moles de soluté situé respectivement dans ces deux phases.

$$\frac{(t_r - t_g)_{\text{exper.}}}{t_g} = \frac{n_l}{n_g} = \frac{x_l \cdot N_l}{x_g \cdot N_g} \quad (1)$$

où

$(t_r - t_g)_{\text{exper.}}$  = le temps de séjour du soluté dans la phase liquide

$t_g$  = le temps de séjour du soluté dans la phase gazeuse, c'est-à-dire

aussi le temps de rétention du gaz vecteur

$x_l$  et  $x_g$  = les fractions molaires de soluté dans la phase liquide et dans la phase gazeuse

$n_l$  et  $n_g$  = les nombres de moles de soluté dans les phases liquide et gazeuse

$N_l$  et  $N_g$  = les nombres de moles de solvant et de gaz vecteur situés dans la colonne à la pression de la colonne.

La tension de vapeur du soluté,  $p_{\text{sol}}$ , peut être exprimée en utilisant la loi de Dalton dans les gaz et la loi de Henry dans les solutions diluées.

$$p_{\text{sol.}} = x_g \cdot P = x_l \cdot \gamma_{\infty} \cdot p_{\text{sol.}}^0 \quad (2)$$

$\gamma_{\infty}$  étant le coefficient d'activité du soluté infiniment dilué dans la phase liquide. On a évidemment à partir de l'équation de Clapeyron :

$$p_{\text{sol.}}^0 = \exp \left( - \frac{\Delta G_v^0}{RT} \right) \quad (3)$$

$\Delta G_v^0$  étant l'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté pur à la température  $T$  (en °K).  $R$  étant la constante des gaz parfaits.

De plus, on peut poser :

$$N_g = N_g^0 \cdot P \quad (3')$$

avec  $N_g^0$  représentant le nombre de moles de gaz vecteur situées dans la colonne lorsque la pression est égale à 1 atm.

Le temps de rétention du soluté obtenu en solution réelle (temps de rétention expérimental) peut alors s'écrire<sup>2</sup>:

$$(t_r - t_g)_{\text{réel}} = t_g \cdot \frac{N_l}{N_g^0} \cdot \frac{1}{\gamma_\infty} \cdot \exp \frac{\Delta G_v^0}{RT} \quad (4)$$

Le temps de rétention du soluté élué en formant une solution idéale, devient alors:

$$(t_r - t_g)_{\text{idéal}} = t_g \cdot \frac{N_l}{N_g^0} \cdot \exp \frac{\Delta G_v^0}{RT} \quad (4')$$

#### Calcul du temps de rétention du gaz vecteur

La détermination du temps de rétention du gaz vecteur peut être faite de deux manières différentes; (1) soit en considérant une pression d'entrée,  $P_e$ , et une pression de sortie,  $P_s$ , constantes; (2) soit en maintenant une vitesse de sortie,  $u_s$ , constante.

Nous avons choisi la première méthode qui conduit à une équation de rétention du gaz vecteur plus simple.

$$t_g = \frac{4 \cdot L^2 \cdot \eta}{3 \cdot K} \cdot \frac{P_e^3 - P_s^3}{(P_e^2 - P_s^2)^2} \quad (5)$$

où

$\eta$  = le coefficient de viscosité du gaz vecteur

$K$  = la perméabilité de la colonne de longueur  $L$ .

Pour l'hélium utilisé comme gaz vecteur, le temps de rétention du gaz varie avec la température comme  $\eta$ , c'est-à-dire proportionnellement à la température élevée à la puissance 0.67.

#### Expression du coefficient d'activité

Le coefficient d'activité est relié aisément aux valeurs des temps de rétention obtenus en solution réelle et en solution idéale.

$$\gamma_\infty = \frac{(t_r - t_g)_{\text{idéal}}}{(t_r - t_g)_{\text{réel}}} \quad (6)$$

Pour le calcul du coefficient d'activité et de sa variation avec le température, nous avons considéré trois cas selon la variation de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation avec la température.

(a) L'enthalpie de vaporisation,  $\Delta H_v^0$ , et l'entropie de vaporisation,  $\Delta S_v^0$ , sont constantes avec la température. Elles est égales à leur valeur mesurée à la température normale d'ébullition,  $T_e$ , du soluté. Nous avons alors:

$$\Delta G_{v,T}^0 = \Delta H_{v,T_e}^0 - T \cdot \Delta S_{v,T_e}^0 \quad (7)$$

Il vient pour le coefficient d'activité:

$$\gamma_{\infty} = \frac{t_{\theta} \cdot \frac{N_l}{N_{\theta}^0} \cdot \exp \frac{\Delta H_v^0}{RT} \cdot \exp \left( - \frac{\Delta S_v^0}{R} \right)}{(t_r - t_{\theta})_{\text{réel}}} \quad (8)$$

Si nous prenons la série homologue des  $n$ -alcane à leur température d'ébullition,  $\Delta H_{v,T_e}^0$  et  $\Delta S_{v,T_e}^0$  sont des fonctions linéaires du nombre d'atomes de carbone.

$$\Delta H_{v,T_e}^0 = \Delta H_0^0 + n \cdot \Delta h \quad (9)$$

$$\Delta S_{v,T_e}^0 = \Delta S_0^0 + n \cdot \Delta s \quad (10)$$

Le coefficient d'activité devient alors:

$$\gamma_{\infty} = \frac{t_{\theta} \cdot \frac{N_l}{N_{\theta}^0} \cdot \exp \left( \frac{\Delta H_0^0 + n \cdot \Delta h}{RT} \right) \cdot \exp \left( - \frac{\Delta S_0^0 + n \cdot \Delta s}{R} \right)}{(t_r - t_{\theta})_{\text{réel}}} \quad (11)$$

Cette éqn. 11 nous permet de calculer le coefficient d'activité d'un alcane si l'on connaît son temps de rétention.

Afin de pouvoir extrapoler les valeurs des coefficients d'activité pour les alcanes peu volatils dont on ne peut pas déterminer le temps de rétention par l'expérience, il est nécessaire d'avoir une équation du temps de rétention expérimental en fonction du nombre d'atomes de carbone  $n$  et de la température<sup>4</sup>:

$$\log (t_r - t_{\theta})_{\text{réel}} = X + n \cdot Y \quad (12)$$

$X$  en  $Y$  étant des fonctions de la température déterminées expérimentalement.

Le coefficient d'activité s'écrit en définitive sous la forme:

$$\gamma_{\infty} = t_{\theta} \cdot \frac{N_l}{N_{\theta}^0} \cdot \exp \left[ -(X + n \cdot Y) - \frac{\Delta S_0^0 + n \cdot \Delta s}{R} + \frac{\Delta H_0^0 + n \cdot \Delta h}{RT} \right] \quad (13)$$

(b) *L'enthalpie et l'entropie molaires standards de vaporisation varient linéairement avec la température.* Le cas précédent est valable lorsque la température considérée est voisine de la température normale d'ébullition du soluté. Afin d'élargir le domaine de validité des équations du coefficient d'activité, nous avons considéré un second cas qui suppose pour l'enthalpie et l'entropie de vaporisation une variation linéaire avec la température et avec le nombre d'atomes de carbone de la série homologue des  $n$ -alcane.

$$\Delta H_v^0 = (A_{00} + B_{00} \cdot T) + n \cdot (A + B \cdot T) \quad (14)$$

$$\Delta S_v^0 = (a_{00} + b_{00} \cdot T) + n \cdot (a + b \cdot T) \quad (15)$$

Le coefficient d'activité s'écrit alors:

$$\gamma_{\infty} = t_{\theta} \cdot \frac{N_l}{N_{\theta}^0} \cdot \exp \left[ -(X + n \cdot Y) - \frac{(a_{00} + b_{00} \cdot T) + n \cdot (a + b \cdot T)}{R} + \frac{(A_{00} + B_{00} \cdot T) + n \cdot (A + B \cdot T)}{RT} \right] \quad (16)$$

(c) *Cas général.* Afin d'avoir une formule plus générale du coefficient d'activité, nous avons envisagé un troisième cas qui suppose pour l'enthalpie de vaporisation une variation suivant la loi de Theisen<sup>5</sup> et pour l'entropie de vaporisation la loi linéaire précédente (éqn. 15).

La loi de Theisen s'écrit:

$$\Delta H_{v,T}^0 = \Delta H_{v,T_e}^0 \cdot \left( \frac{T_c - T}{T_c - T_e} \right)^{0.38} \quad (17)$$

où  $T_c$  et  $T_e$  sont les températures d'ébullition et critique du soluté.

Pour la série homologue des  $n$ -alcane, nous avons vu (éqn. 9) que l'enthalpie de vaporisation standard normale est une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbone.

Nous avons ensuite, pour les alcanes dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 0 et 35, fait passer des polynômes de degré déterminé<sup>6</sup> ne fluctuant pas, pour exprimer la variation des températures d'ébullition et des températures critiques avec le nombre d'atomes de carbone et nous avons choisi le polynôme correspondant au meilleur écart moyen.

$$T_c = P_{(n)} \quad (18)$$

$$T_e = P'_{(n)} \quad (19)$$

L'enthalpie de vaporisation s'écrit alors:

$$\Delta H_{v,T}^0 = (\Delta H_{v,T_e}^0 + n \cdot \Delta h_{T_e}) \cdot \left( \frac{P_{(n)} - T}{P_{(n)} - P'_{(n)}} \right)^{0.38} \quad (20)$$

Et l'expression générale du coefficient d'activité devient alors:

$$\gamma_\infty = t_g \cdot \frac{N_i}{N_g^0} \cdot \exp \left[ -(X + n \cdot Y) - \frac{a_{00} + b_{00} \cdot T + n \cdot (a + b \cdot T)}{R} + \frac{\Delta H_{v,T_e}^0 + n \cdot \Delta h_{T_e}}{RT} \cdot \left( \frac{P_{(n)} - T}{P_{(n)} - P'_{(n)}} \right)^{0.38} \right] \quad (21)$$

#### Détermination des grandeurs de solution

Une comparaison des éqns. 4 et 6 exprimant les temps de rétention en solution idéale et en solution réelle nous permet d'écrire la relation suivante:

$$\Delta G_{\text{excès}}^0 = RT \cdot \log \gamma_\infty \quad (22)$$

En appelant enthalpie libre d'excès,  $\Delta G_{\text{excès}}^0$  la somme:

$$\Delta G_{\text{excès}}^0 = \Delta G_v^0 + \Delta G_{\text{sol}}^0 \quad (23)$$

Connaissant la variation du coefficient d'activité en fonction du nombre d'atomes de carbone et de la température, il est possible de déterminer l'enthalpie libre d'excès et par la suite, l'enthalpie libre de solution.

Pour déterminer l'enthalpie d'excès, il suffit d'utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz<sup>7</sup>:

$$\Delta H_{\text{excès}} = -RT^2 \cdot \frac{d \log \gamma_{\infty}}{dT} \quad (24)$$

L'enthalpie de solution est donnée par la relation:

$$\Delta H_{\text{sol.}} = -RT^2 \cdot \frac{d \log \gamma_{\infty}}{dT} - \Delta H_v^0 \quad (25)$$

Les valeurs de l'entropie peuvent être déterminées à partir de l'enthalpie et de l'enthalpie libre du soluté:

$$\Delta S_{\text{excès}} = \frac{\Delta H_{\text{excès}} - \Delta G_{\text{excès}}}{T} \quad (26)$$

$$\Delta S_{\text{sol.}} = \frac{\Delta H_{\text{sol.}} - \Delta G_{\text{sol.}}}{T} \quad (27)$$

#### CONDITIONS OPÉRATOIRES

Nous avons opéré avec une pression d'entrée de la colonne constante et égale à 1.8 atm.

Le nombre de moles de gaz vecteur,  $N_g$ , varie en fonction inverse de la température suivant la loi des gaz parfaits: à 80 °C,  $N_g^0 = 7.6 \cdot 10^{-4}$  moles.

Colonne: phase stationnaire, le squalane, c'est-à-dire le 2,6,10,15,19,23-hexaméthyl-tétracosane dont le pourcentage est égal à 10%, et  $N_l = 40.4 \cdot 10^{-4}$  moles. Le gaz vecteur est l'hélium. La longueur de la colonne est de 2.5 m et son diamètre intérieur est de 4 mm, le support est de la Céélite P.A.W., 60-80 mesh.

#### RÉSULTATS

*Valeurs des différentes constantes*

$$\Delta H_{v,T_e}^0 = 3340 + 605 n \quad (\text{éqn. 9})$$

$$\Delta S_{v,T_e}^0 = 19.1 + 0.19 n \quad (\text{éqn. 10})$$

$$\Delta H_{v,T}^0 = 3040 - 9 T + n \cdot (1480 - T) \quad (\text{éqn. 14})$$

$$\Delta S_{v,T}^0 = 26.7 + 1.6 n - 0.045 T \quad (\text{éqn. 15})$$

$$T_e = 132.11 + 90.08 n - 5.70 n^2 + 0.185 n^3 - 0.00225 n^4 \quad (\text{éqn. 18})$$

$$T_e = 65.72 + 61.5 n - 3.11 n^2 - 0.091 n^3 - 0.00104 n^4 \quad (\text{éqn. 19})$$

*Valeurs des coefficients d'activité*

Nous avons regroupé dans le Tableau I les valeurs des coefficients d'activité de certains  $n$ -alcane, à différentes températures comprises entre 333 et 433 °K.

Nous avons pu déterminer de façon expérimentale les valeurs du coefficient d'activité des  $n$ -alcane dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 5 et 9 (ligne 1) en utilisant la relation 6.

Les valeurs du coefficient d'activité des lignes 2 sont obtenues en utilisant l'éqn. 13 et les valeurs extrapolées du temps de rétention réel avec l'aide de l'éqn. 12. Ainsi, ces valeurs correspondent au cas (a) où l'enthalpie et l'entropie de vaporisation du soluté sont indépendantes de la température.

Dans les lignes 3, apparaissent les valeurs du coefficient d'activité correspondant au second cas (b) lorsque l'enthalpie et l'entropie de vaporisation du soluté varient de façon linéaire avec la température. Ces valeurs ont été calculées en utilisant l'éqn. 16.

Enfin, dans les lignes 4, sont regroupées les valeurs des coefficients d'activité des alcanes correspondant au troisième cas (c), c'est-à-dire lorsque l'enthalpie de vaporisation du soluté varie avec la température selon la loi de Theisen. Ces valeurs du coefficient d'activité ont été calculées avec l'aide de l'éqn. 21.

Un examen des valeurs des coefficients d'activités réunies dans le Tableau I permet de formuler plusieurs conclusions :

Les valeurs expérimentales (lignes 1) et les valeurs calculées avec le cas (c) (lignes 4) sont très voisines des valeurs obtenues par d'autres auteurs<sup>1,8</sup>.

Les valeurs obtenues dans le cas (a) sont valables uniquement à la température d'ébullition (lignes 2).

Les valeurs obtenues dans le cas (b) demeurent valables dans un domaine assez étroit de température (lignes 3).

Les valeurs obtenues dans le cas (c) (lignes 4) coïncident bien avec les valeurs expérimentales. On constate pour ce cas que la valeur du coefficient d'activité extrapolé de l'alcane en C30 dans le squalane est très voisine de l'unité, ce qui est conforme à l'étude des solutions. Nous avons représenté sur la Fig. 1 la variation du coefficient d'activité correspondant à ce cas (c), avec la valeur du nombre d'atomes de carbone des *n*-alcanes, à différentes températures.

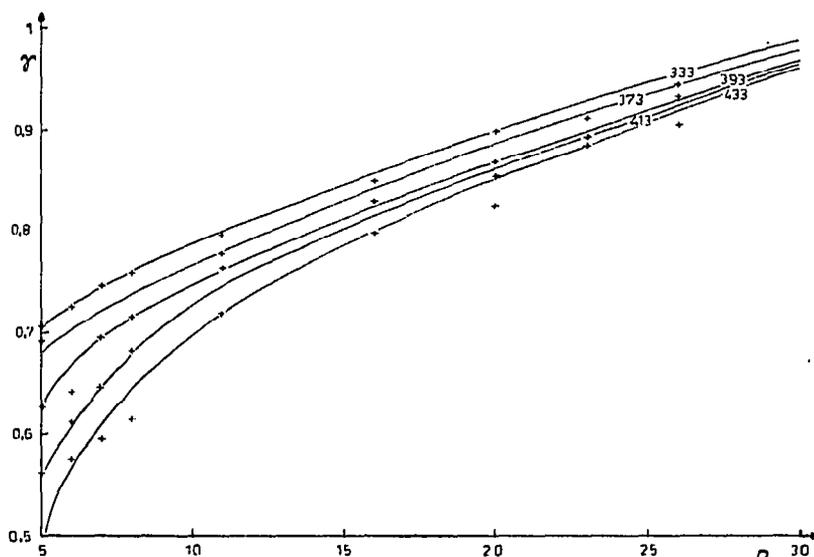


Fig. 1. Variation du coefficient d'activité avec le nombre d'atomes de carbones des solutés (alcanes normaux) dans le squalane.

TABLEAU I  
VALEURS DU COEFFICIENT D'ACTIVITÉ DES ALCANES NORMAUX EN SOLUTION DANS LE SQUALANE

Temp. $t$ (°K)	Méthode											
	5	6	7	8	9	11	16	20	23	26	30	
333	0.704	0.722	0.7362	0.756	0.782							exper.
	0.911	0.827	0.752	0.683	0.62	0.511	0.316	0.215	0.161	0.12	0.082	cas a
	0.639	0.645	0.451	0.756	0.56	0.474	0.504	0.531	0.551	0.572	0.602	cas b
	0.706	0.726	0.747	0.758	0.769	0.791	0.85	0.898	0.912	0.935	0.986	cas c
353	0.701	0.72	0.7355	0.753	0.78							exper.
	0.683	0.682	0.50	0.721	0.36	0.263	0.118	0.062	0.039	0.024	0.012	cas a
	0.665	0.622	0.684	0.751	0.721	0.173	0.092	0.056	0.038	0.0267	0.016	cas b
	0.709	0.714	0.732	0.728	0.772	0.789	0.832	0.868	0.916	0.962	0.991	cas c
373	0.692	0.715	0.7334	0.746	0.773							exper.
	0.206	0.193	0.18	0.782	0.724	0.138	0.098	0.075	0.061	0.05	0.038	cas a
	0.627	0.615	0.704	0.794	0.85	0.07	0.042	0.028	0.021	0.015	0.0106	cas b
	0.692	0.704	0.686	0.671	0.715	0.798	0.83	0.871	0.922	0.944	0.899	cas c
393	0.633	0.705	0.722	0.7355	0.754							exper.
	0.924	0.899	0.874	0.719	0.826	0.781	0.679	0.607	0.558	0.513	0.458	cas a
	0.676	0.599	0.631	0.670	0.618	0.329	0.18	0.112	0.078	0.055	0.033	cas b
	0.625	0.640	0.696	0.715	0.687	0.764	0.799	0.854	0.896	0.913	0.908	cas c
413	0.546	0.671	0.683	0.714	0.718							exper.
	0.854	0.843	0.832	0.86	0.812	0.791	0.742	0.706	0.679	0.654	0.621	cas a
	0.762	0.651	0.655	0.673	0.604	0.294	0.133	0.07	0.044	0.027	0.014	cas b
	0.561	0.628	0.646	0.683	0.68	0.748	0.779	0.839	0.901	0.910	1.04	cas c
433	0.402	0.54	0.579	0.603	0.613							exper.
	0.778	0.783	0.789	0.794	0.812	0.810	0.839	0.862	0.88	0.898	0.923	cas a
	0.867	0.719	0.595	0.693	0.609	0.281	0.109	0.051	0.029	0.016	0.007	cas b
	0.458	0.576	0.595	0.614	0.622	0.72	0.704	0.825	0.884	0.906	1.15	cas c

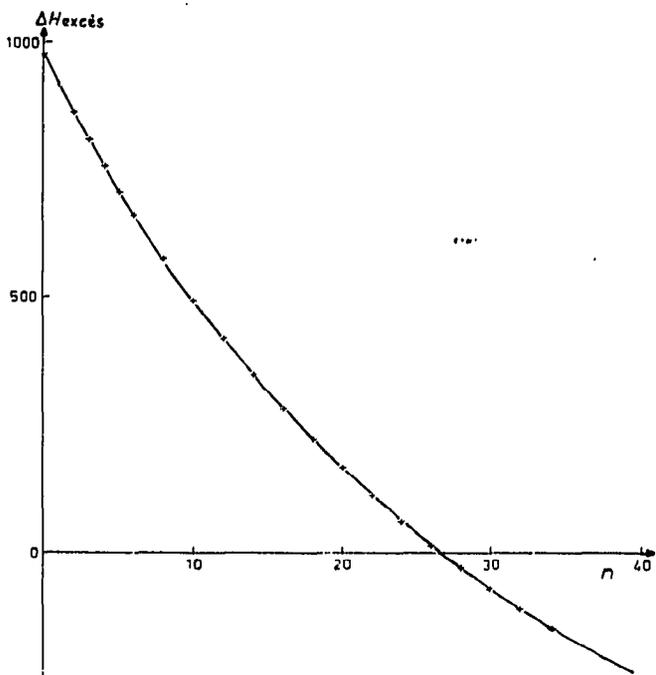


Fig. 2. Variation de l'enthalpie d'excès de la solution avec le nombre d'atomes de carbone des solutés dans le squalane.

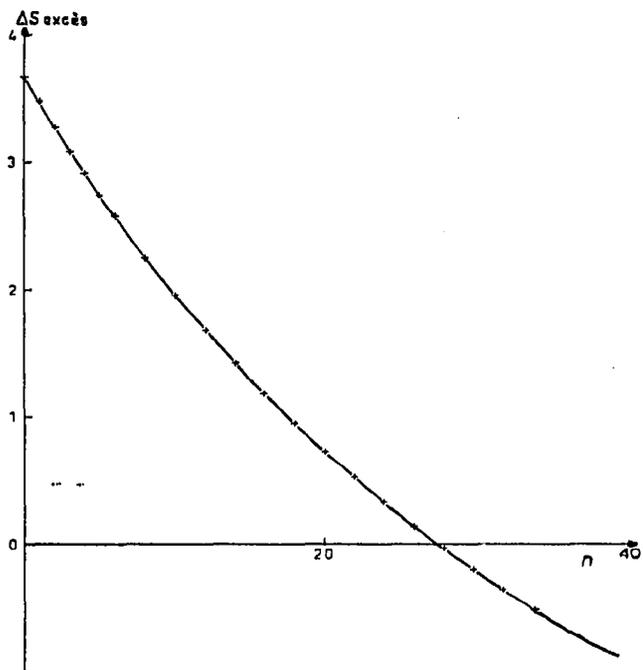


Fig. 3. Variation de l'entropie d'excès de la solution avec le nombre d'atomes de carbone des solutés dans le squalane.

TABLEAU II

## VALEURS DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES\* DE SOLUTION DES ALCANES NORMAUX DANS LE SQUALANE À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

Grandeurs thermodynamiques déterminées:  $\Delta H$  = enthalpie,  $\Delta S$  = entropie,  $\Delta G$  = enthalpie libre.

Temp. (°K)	n											Grand- deur (sol.)
	5	6	7	8	9	11	16	20	23	26	30	
333	5411	6617	7754	8859	9952	12141	17808	22539	26136	29782	35020	$\Delta H$
	17.53	19.25	20.98	22.69	24.41	27.82	36.33	43.09	48.14	53.19	59.89	$\Delta S$
	-428	204	768.5	1302	1824	2875	5710	8189	10103	12070	15078	$\Delta G$
353	4951	6206	7368	8486	9586	11778	17421	22126	25705	29333	34535	$\Delta H$
	16.36	18.11	19.85	22.58	23.31	26.76	35.33	42.14	47.22	52.28	59	$\Delta S$
	-827	-187.6	360.3	868.8	1356	2329	4946	7249	9035	10877	13705	$\Delta G$
373	4433	5755	6950	8077	9198	11396	17019	21699	25261	28873	34038	$\Delta H$
	15.18	16.95	18.71	20.46	22.21	25.70	34.34	41.19	46.29	51.38	58.12	$\Delta S$
	-1228	-566.5	-284.2	454.1	911.5	1809	4208	6334	7992	9708	12357	$\Delta G$
393	3837	5255	6495	7657	8782	10992	16600	21257	24804	28400	33529	$\Delta H$
	13.97	15.76	17.55	19.32	21.1	24.62	33.34	40.23	45.37	50.48	57.24	$\Delta S$
	-1651	-939.2	-401.3	61.60	489.7	1313	3495	5443	6973	8563	11031	$\Delta G$
413	3127	4693	5996	7192	8336	10563	16163	20801	24333	27914	33008	$\Delta H$
	12.72	14.55	16.36	18.17	19.97	23.54	32.34	39.28	44.44	49.57	56.37	$\Delta S$
	-2127	-1316	-763.9	-314.2	87.73	840.7	2806	4576	5977	7441	9728	$\Delta G$
433	2222	4049	5441	6683	7854	10108	15708	20327	23847	27415	32472	$\Delta H$
	11.44	13.31	15.16	17.00	18.82	22.44	31.33	38.33	43.52	48.67	55.48	$\Delta S$
	-2734	-1715	-1124	-678.1	-297.6	388.1	2138	3730	5004	6341	8446	$\Delta G$

\* Nous donnons les valeurs des grandeurs de solutions obtenus.

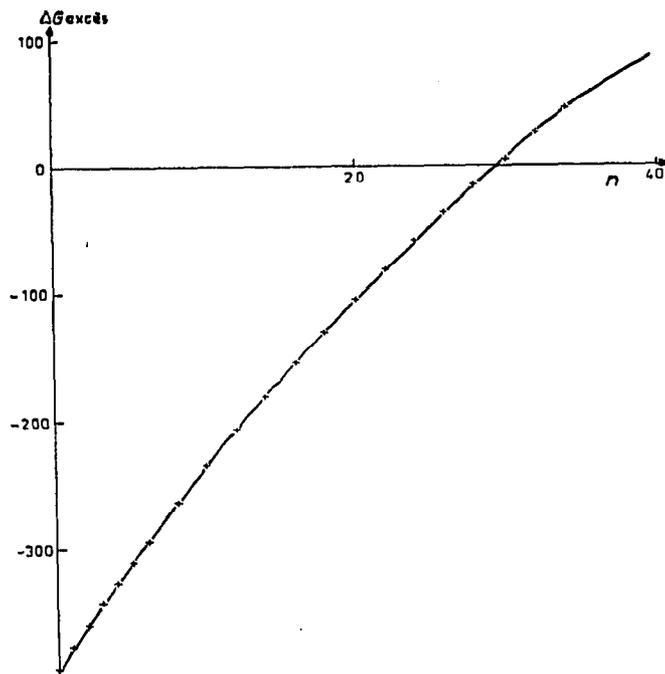


Fig. 4. Variation de l'enthalpie libre d'excès de la solution avec le nombre d'atomes de carbone des solutés dans le squalane.

#### Valeurs des grandeurs de solution

Avec un écart moyen de 0.02, le coefficient d'activité correspondant au cas (c) (Fig. 1) peut être représenté par une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbone,  $n$ , et de la température,  $T$ .

$$\gamma_{\infty} = 1.36 - 0.0021 T - 0.0151 n + 0.000078 n \cdot T$$

La validité de cette équation se trouve limitée vers les grandes valeurs de  $n$  c'est-à-dire vers  $n = 26$ , ainsi que pour les températures excédant 433 °K.

Dans le domaine de température et des  $n$  considérés, les valeurs obtenues sont satisfaisantes et permettent de calculer les valeurs de l'enthalpie plus aisément que l'éqn. 21, en utilisant la relation 24.

Le Tableau II donne les valeurs des enthalpie, entropie et enthalpie libre de solution des alcanes considérés en fonction de leur nombre d'atomes de carbone et de la température.

Nous avons représenté la variation des grandeurs thermodynamiques d'excès d'une part avec le nombre d'atomes de carbone à température constante et d'autre part avec le température pour un alcane considéré:

Fig. 2. Variation de l'enthalpie d'excès avec  $n$ , à la température de 373 °K.

Fig. 3. Variation de l'entropie d'excès avec  $n$ , à 373 °K.

Fig. 4. Variation de l'enthalpie libre d'excès avec  $n$ , à 373 °K.

Fig. 5. Variation de l'enthalpie d'excès de vaporisation du  $n$ -décane dans le squalane avec la température.

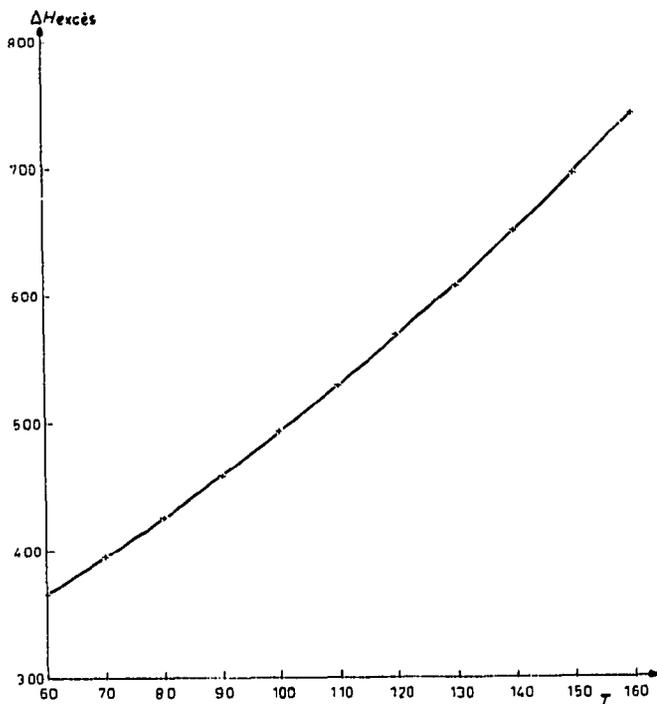


Fig. 5. Variation de l'enthalpie d'excès de vaporisation du *n*-décane dans le squalane avec la température (°C).

Fig. 6. Variation de l'entropie d'excès de vaporisation du *n*-décane dans le squalane avec la température.

Fig. 7. Variation de l'enthalpie libre d'excès de vaporisation du *n*-décane dans le squalane avec la température.

Nous constatons sur la Fig. 4 représentant la variation de l'enthalpie libre d'excès de vaporisation avec le nombre d'atomes de carbone des alcanes que la solution est idéale dans le squalane lorsque l'alcane a un nombre d'atomes de carbones compris entre 29 et 30.

D'autre part, on constate sur la Fig. 7 représentant la variation de l'enthalpie libre d'excès de vaporisation du *n*-décane avec la température, que l'enthalpie libre d'excès de vaporisation décroît avec la température, d'une façon plus rapide qu'une fonction linéaire, la concavité de la courbe étant tournée vers les  $\Delta G_{\text{excès}}$  négatif.

#### Précision des résultats

Les valeurs obtenues pour les diverses grandeurs thermodynamiques en utilisant le *Cas général* (c) de la variation de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation du soluté avec la température sont certainement les valeurs les plus précises.

En effet, la loi de Theisen appelée aussi la loi de Watson, est une loi expérimentale représentant assez bien la variation de l'enthalpie de vaporisation des solutés avec la température, lorsque le domaine de température considérée est inférieur de plusieurs dizaines de degrés à la température critique.

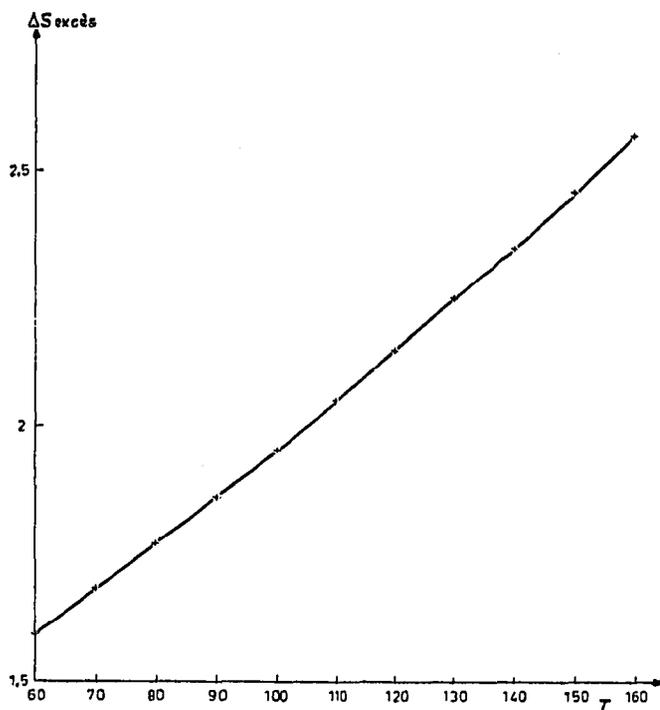


Fig. 6. Variation de l'entropie d'excès de vaporisation du *n*-décane dans le squalane avec la température (°C).

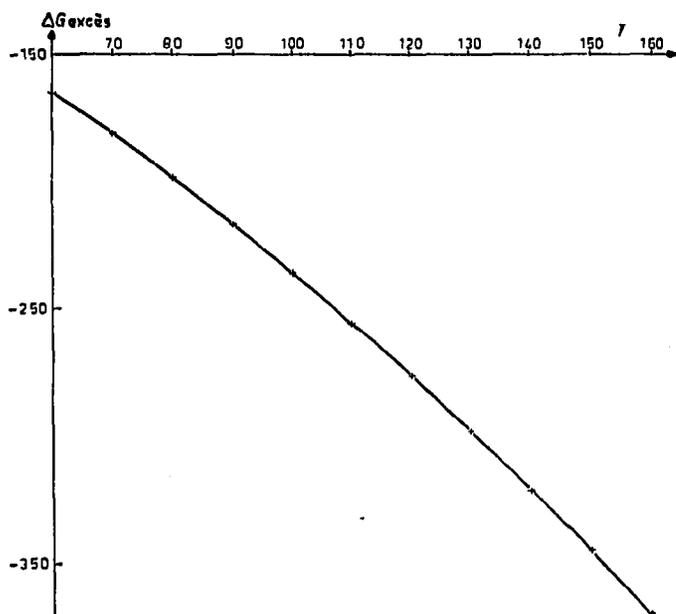


Fig. 7. Variation de l'enthalpie libre d'excès de vaporisation du *n*-décane dans le squalane avec la température (°C).

Cependant, l'hypothèse de la variation de l'entropie de vaporisation du soluté de façon linéaire avec la température est plus simple, mais aussi plus hardie que l'hypothèse faite précédemment. Nous avons cru pouvoir la faire eu égard au fait que le rôle de l'entropie est moins important dans les équations que celui de l'enthalpie. Evidemment, les valeurs obtenus pour le coefficient d'activité calculés même dans le *Cas général* (c) peuvent être ainsi perfectibles, en améliorant notamment la loi de variation de l'entropie de vaporisation avec la température.

## RÉSUMÉ

Les valeurs du coefficient d'activité des solutions d'alcane normaux dans le squalane sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse. Contrairement aux auteurs précédents, nous avons utilisé des grandeurs thermodynamiques de vaporisation des solutés en solution idéale, qui ne sont pas trop approximatives. Ainsi, les valeurs choisies de l'enthalpie de vaporisation des alcanes normaux sont, soit les valeurs expérimentales, soit les valeurs définies par la relation empirique de Theisen qui exprime  $\Delta H_{\text{vapeur}}$  dans un domaine très large de température, jusqu'à la température critique. Nous avons pu ainsi préciser dans un domaine plus large de température, les valeurs des coefficients d'activité et toutes les grandeurs thermodynamiques des solutions.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 Y. B. Tewari, D. E. Martire et J. P. Sheridan, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 2345.
- 2 M.-H. Guermouche et J.-M. Vergnaud, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 273 (1971) 866.
- 3 J. C. Giddings, *J. Chromatogr.*, 4 (1960) 11.
- 4 M.-H. Guermouche et J.-M. Vergnaud, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 274 (1972) 1724.
- 5 D. J. Graue, V. Berry et D. M. Sage, *Hydrocarbon Proc.*, 45 (1966) 392.
- 6 M.-H. Guermouche et J.-M. Vergnaud, *J. Chromatogr.*, 58 (1971) 169.
- 7 G. N. Lewis et M. Randall, *Thermodynamics*, McGraw-Hill Co., 1961, p. 392.
- 8 A. I. M. Keulemans, dans C. G. Verver (Éditeur), *Gas Chromatography*, 2ème éd., Reinhold, New York, 1959, p. 185.