

CHROM. 7469

DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ ET DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS D'HYDROCARBURES GAZEUX DANS LE SQUALANE DANS DES CONDITIONS SUBCRITIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

MOULAY-HASSANE GUERMOUCHE

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Alger (Algérie)

et

JEAN-MAURICE VERGNAUD

U.E.R. de Sciences, Université de Saint-Étienne, 23 Rue du Dr P. Michelon, 42100 Saint-Étienne (France)

(Reçu le 12 mars 1974)

SUMMARY

Gas chromatographic determination of activity coefficients and thermodynamic parameters of solutions of gaseous hydrocarbons in squalane under subcritical conditions

At a temperature beyond the critical one, vaporization of the solvent does not take place any more and of the phenomenon of chromatography nothing remains but the formation of a solution. By the theory presented it is shown to be possible to determine the thermodynamic parameters of these solutions, making use of the experimentally determined retention times. The thermodynamic parameters of vaporization of pure solvents, in a temperature region somewhat below the critical temperature, have been expressed by modifying the empirical equation of Watson-Theisen. By means of this equation the activity coefficients of the solutions can be determined at temperatures beyond the critical temperature of the solvent, and it has been found that the variation in the activity coefficient relative to the temperature did not discontinue at the critical temperature.

INTRODUCTION

Nous avons pu précédemment¹ déterminer la valeur du coefficient d'activité des solutions constituées par les alcanes normaux dans le squalane, dans un domaine de température assez large, mais néanmoins situé au dessous de la température critique des solutés. Nous avons utilisé, pour cela, les valeurs expérimentales du temps de rétention des solutés, et l'équation empirique de Watson-Theisen^{2,3} représentant la variation de l'enthalpie standard de vaporisation des solutés purs en fonction de la température.

Nous nous proposons dans ce travail de prolonger l'étude précédente¹, en

explorant le domaine des températures supérieures à la température critique. Les résultats obtenus nous permettront alors de confirmer l'allure de la variation avec la température du coefficient d'activité et des grandeurs thermodynamiques de solution, et de la préciser. En effet, lorsque la température est inférieure à la température critique, le phénomène de la chromatographie est complexe puisqu'il apparaît simultanément la liquéfaction et la solution. Ce problème se simplifie considérablement lorsque la température d'élution est supérieure à la température critique du soluté, puisque seule intervient la solution.

Nous avons utilisé des solutés très volatils dont la température critique peut être aisément dépassée par la température de la chromatographie, comme l'éthylène, le propylène, le propane, le butane et l'isobutane. Pour obtenir des résultats suffisamment précis, nous avons dû déterminer une relation entre l'enthalpie standard de vaporisation des solutés purs avec la température, plus perfectionnée que la relation de Watson-Theisen.

PARTIE THÉORIQUE

Détermination du coefficient d'activité lorsque la température est inférieure à la température critique

Rappelons tout d'abord les équations établies précédemment^{1,2}, exprimant la valeur du temps de rétention du soluté et du coefficient d'activité de la solution fermée, lorsque la température de l'élution est inférieure à la température critique du soluté. Deux phénomènes sont superposés: la liquéfaction du soluté pur et la formation de la solution. On peut distinguer deux temps de rétention: le temps de rétention hypothétique du soluté lorsque la solution est idéale, $(t_r - t_u)_{\text{idéal}}$, et le temps de rétention lorsque la solution est réelle, $(t_r - t_u)_{\text{réel}}$.

$$(t_r - t_u)_{\text{idéal}} = t_u \frac{N_l}{N_g^0} \cdot \exp \frac{IG_r^0}{R \cdot T} \quad (1)$$

$$(t_r - t_u)_{\text{réel}} = t_u \frac{N_l}{N_g^0} \cdot \exp \frac{IG_r^0}{R \cdot T} = t_u \frac{N_l}{N_g^0} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \exp \frac{IG_r^0}{R \cdot T} \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{(t_r - t_u)_{\text{idéal}}}{(t_r - t_u)_{\text{réel}}} \quad (3)$$

où

t_u est le temps de séjour du gaz vecteur dans la colonne

N_l est le nombre de moles de solvant situé dans la colonne

N_g^0 est le nombre de moles de gaz vecteur situé dans la colonne à la pression atmosphérique

IG_r^0 et IG_r^0 représentent l'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté pur, et du soluté situé dans la solution, à la température absolue T

R est la constante des gaz parfaits

Le coefficient d'activité γ en solution très diluée ne peut être évidemment calculé en utilisant la relation 3 que dans le cas où la température de la solution est inférieure à la température critique du soluté.

Dans un domaine de température bien inférieur à la température critique du soluté, nous avons pu¹ utiliser l'équation empirique de Watson-Theisen représentant la variation de l'enthalpie standard de vaporisation du soluté pur avec la température. Cette loi représente mal les valeurs expérimentales lorsque la température d'élution s'approche de la température critique. Nous avons donc dû perfectionner cette équation en remplaçant l'exposant constant 0.38 par un polynôme exprimé en fonction de la température:

$$\Delta H_{rT}^0 = \Delta H_{rT_c}^0 \cdot \left[\frac{T_c - T}{T_c - T_c} \right]^{P(T/T_c)} \quad (4)$$

avec ΔH_{rT}^0 et $\Delta H_{rT_c}^0$ représentant l'enthalpie standard de vaporisation du soluté pur à la température T et à la température d'ébullition T_c . T_c est la température critique du soluté. $P(T/T_c)$ est un polynôme en fonction de la température. Les termes de ce polynôme dépendent du soluté choisi, et la degré peut ne pas excéder 2, avec une précision suffisante.

Les autres grandeurs thermodynamiques peuvent être calculées aisément avec les relations connues 5 et 6.

$$\Delta S_{rT}^0 = \Delta S_{rT_c}^0 - \int_{T_c}^T \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right) dT \quad (5)$$

$$\Delta G_{rT}^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0 \quad (6)$$

dans lesquelles ΔS_{rT}^0 et $\Delta S_{rT_c}^0$ sont l'entropie standard de vaporisation du soluté pur à la température T et à la température d'ébullition du soluté T_c . ΔG_{rT}^0 est l'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté à la température T .

Ainsi, il est possible de calculer le temps de rétention du soluté élué en solution idéale avec la relation 1, en utilisant l'enthalpie libre standard ΔG_{rT}^0 calculée à l'aide des relations 4, 5 et 6 pour une colonne dont on connaît les caractéristiques N_t , N_s^0 et t_r .

La valeur du coefficient d'activité γ calculée à l'aide de la relation 3 permet de calculer les grandeurs thermodynamiques d'excès en utilisant les relations suivantes:

$$\Delta G_{excès}^0 = \Delta G_r^0 - \Delta G_r^0 \quad (7)$$

$$\Delta G_{excès}^0 = -R \cdot T \cdot \log_e \gamma \quad (8)$$

$$\Delta H_{excès}^0 = R \cdot T^2 \cdot \frac{d \log_e \gamma}{dT} \quad (9)$$

$$\Delta H_{excès}^0 = \Delta H_r^0 - \Delta H_r^0 \quad (10)$$

Détermination du coefficient d'activité quand la température d'élution est supérieure à la température critique du soluté

Lorsque la température d'élution est égale ou supérieure à la température critique du soluté, le temps de rétention corrigé idéal est nul, et la grandeur thermodyna-

mique d'excès est égale à la grandeur correspondante de vaporisation du soluté situé dans la solution. Les équations 1 et 2 deviennent donc

$$(t_r - t_g)_{\text{idéal}} = 0 \quad (11)$$

$$(t_r - t_g)_{\text{réel}} = t_g \cdot \frac{N_l}{N_g^0} \cdot \exp \frac{\Delta G_{\text{excès}}^0}{R \cdot T} \quad (12)$$

L'équation 12 permet donc de calculer la valeur de $\Delta G_{\text{excès}}^0$, en utilisant les valeurs expérimentales. La relation de Gibbs-Helmholtz permet ensuite de déterminer la valeur de l'enthalpie d'excès, $\Delta H_{\text{excès}}$:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_{\text{excès}}}{T} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{excès}}}{T^2} = -R \frac{d \log_e \gamma}{dT} \quad (13)$$

L'intégration de l'équation différentielle 13 entre les bornes T_0 et T permet de calculer la valeur du coefficient d'activité de la solution à une température T supérieure ou égale à la température critique. Évidemment il est nécessaire de choisir une température T_0 inférieure à la température critique, pour laquelle nous pouvons déterminer la valeur du coefficient d'activité en utilisant la relation 3.

$$\log_e \frac{\gamma_T}{\gamma_{T_0}} = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{\text{excès}}}{R \cdot T^2} \cdot dT \quad (14)$$

L'intégrale 14 est transcendante, mais elle peut être résolue de façon numérique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les conditions opératoires sont: Chromatographe, Perkin-Elmer F7 (Norwalk, Conn., U.S.A.). Pression à l'entrée de la colonne, 1.5 atm; à la sortie, 1 atm. Gaz vecteur, hélium (Air Liquide, St-Étienne, France) avec $N_g^0 = 3.431 \cdot 10^{-2}$ moles à 80 °C. Colonne, 2 m \times 3 mm I.D. Support, Célite P AW, HMDS, 60-80 mesh (Touzart et Matignon, Paris, France). Solvant, squalane (Touzart et Matignon). Température d'élution inférieure ou égale à 150°. Pour les solutés employés (Air Liquide, Paris, France)^{5,6} voir le Tableau I.

TABLEAU I
CARACTERISTIQUES DES SOLUTÉS EMPLOYÉS

Soluté	T_c (°C)	T_c (°C)
Éthane	32.4	-88.63
Éthylène	9.9	-103.71
Propane	96.81	-42.07
Propylène	91.9	-47.70
Butane	152.01	-0.5
Isobutane	134.98	-11.73

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Valeurs des grandeurs thermodynamiques standard de vaporisation

Nous avons représenté sur la Fig. 1 la variation avec la température de l'enthalpie molaire standard de vaporisation (exprimée en calories) des solutés purs.

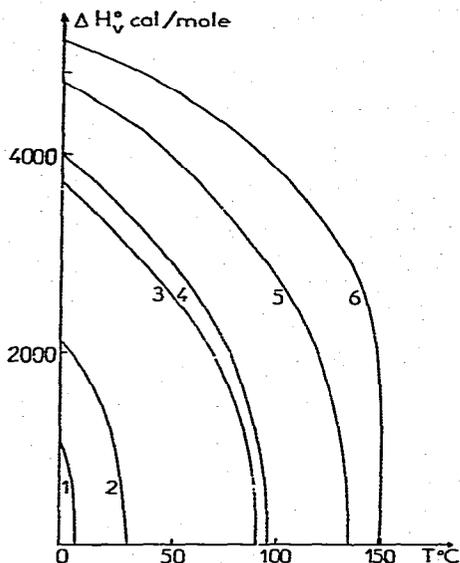


Fig. 1. Variation de l'enthalpie standard de vaporisation du soluté pur avec la température (déterminée avec notre méthode), 1 = éthylène: 2 = éthane: 3 = propylène: 4 = propane: 5 = isobutane: 6 = butane.

Ces enthalpies de vaporisation ont été calculées en utilisant l'équation de Watson-Theisen^{2,3}, dont l'exposant 0.38 habituel a été remplacé par un polynôme $P(T/T_c)$ variant avec la température.

Comme nous l'avons dit précédemment, le degré de ce polynôme est égal ou inférieur à 2. Voir le Tableau II.

TABLEAU II
COEFFICIENTS DU POLYNÔME

Soluté	A	B	C
Éthane	0.195	0.356	-0.192
Propane	0.979	-1.70	1.12
Butane	0.302	-0.052	0
Isobutane	0.396	-0.002	0
Éthylène	1.80	-3.565	2.217
Propylène	0.325	0.057	0

Le calcul précis de l'enthalpie standard de vaporisation du soluté pur nous a permis de déterminer une valeur convenable de l'enthalpie libre standard de vaporisa-

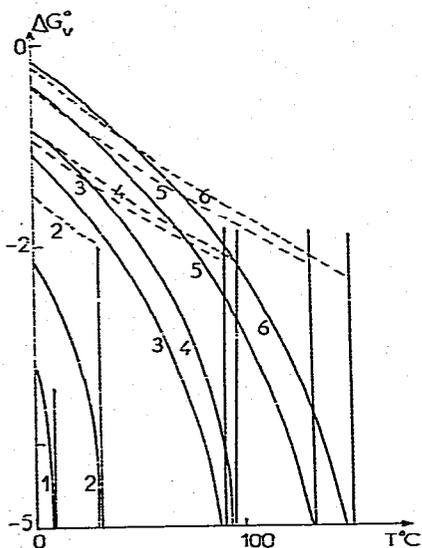


Fig. 2. Variation de l'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté pur avec la température. 1 = Éthylène; 2 = éthane; 3 = propylène; 4 = propane; 5 = isobutane; 6 = butane. —, déterminée avec notre méthode; - - -, déterminée avec l'équation de Watson-Theisen.

tion du soluté pur, en utilisant les équations 5 et 6. Nous avons représenté sur la Fig. 2 la variation de l'enthalpie libre standard de vaporisation (exprimée en kcal/mole) des différents solutés, en fonction de la température. Les traits pleins sont utilisés pour l'enthalpie libre calculée avec notre méthode, et les traits pointillés pour l'enthalpie libre calculée avec l'équation de Watson-Theisen. Nous constatons ainsi que l'enthalpie libre de vaporisation déterminée avec notre méthode tend vers une valeur asymptotique verticale lorsque la température est voisine de la température critique. Ce fait est conforme à l'expérience. Par contre, l'utilisation de l'équation classique de Watson-Theisen se révèle inutilisable pour calculer la valeur de l'enthalpie libre dans le domaine voisin de la température critique.

Valeurs des grandeurs thermodynamiques de solution

La valeur du coefficient d'activité γ de la solution peut être déterminée en utilisant la relation 3, lorsque la température est notablement inférieure à la température critique du soluté.

La valeur des coefficients d'activité des différents solutés en solution dans le squalane déterminés¹ à la température de 50°C est: propane, 0.704; butane, 0.706; isobutane, 0.707; propylène, 0.650.

L'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté situé dans la solution, appelé $\overline{IG}_{v,sp}$, a été calculée avec la relation 12 en utilisant les valeurs expérimentales des temps de rétention des solutés.

Nous avons représenté sur la Fig. 3 la variation avec la température, de l'enthalpie libre de vaporisation de l'éthane dans la solution avec le squalane.

L'enthalpie standard de vaporisation du soluté situé dans la solution, \overline{IH}_p^0 , est

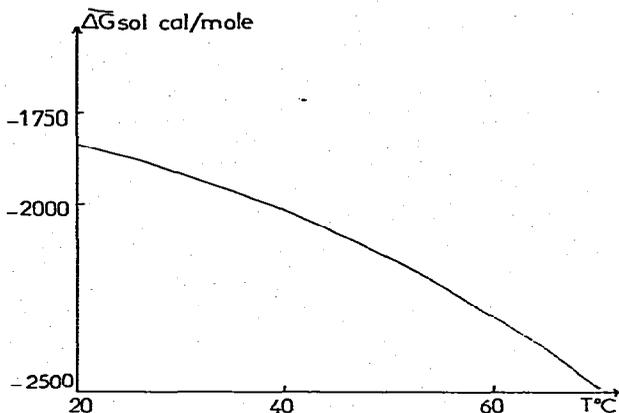


Fig. 3. Variation de l'enthalpie libre standard de vaporisation de l'éthane en solution dans le squalane en fonction de la température.

égal à la valeur de la pente de la droite représentative de la variation du logarithme de $(t_r - t_q)$ en fonction de l'inverse de la température exprimée en °K.

L'enthalpie standard d'excès est déterminée en utilisant la relation 10 et les valeurs calculées de l'enthalpie de vaporisation du soluté pur. Sur la Fig. 4 est représentée la variation de l'enthalpie d'excès de l'éthane (en kcal/mole) en fonction de la température.

Le coefficient d'activité des solutions, dans un domaine de température voisin de la température critique, est calculé en utilisant l'équation 14. La température T_0 de cette équation est choisie égale à 50 °C, et les valeurs de l'enthalpie d'excès ont été déterminées précédemment. Les valeurs ainsi calculées du coefficient d'activité sont réunies dans le Tableau III pour les solutés considérés, à différentes températures.

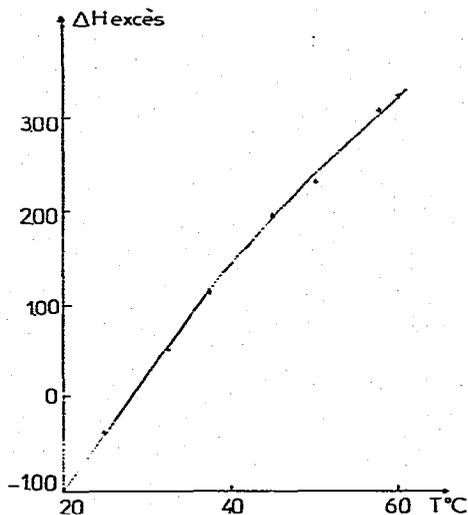


Fig. 4. Variation de l'enthalpie molaire d'excès en kcal/mole de l'éthane en fonction de la température.

TABLEAU III

COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

Soluté	Température (°C)						
	40	60	80	100	120	140	150
Propane	0.70	0.71	0.68	0.64	0.59	0.54	0.54
Butane	0.71	0.71	0.69	0.69	0.60	0.54	0.51
Isobutane	0.71	0.69	0.64	0.64	0.63	0.62	0.62
Propylène	0.65	0.65	0.64	0.67	0.69	0.71	0.54

Nous avons représenté sur la Fig. 5, la variation avec la température, dans le cas de l'éthane, du rapport de $\gamma T/\gamma T_0$. La valeur choisie pour T_0 est égale à 27 °C. Nous constatons sur cette figure que la variation du coefficient d'activité avec la température est continue, et notamment au voisinage de la température critique.

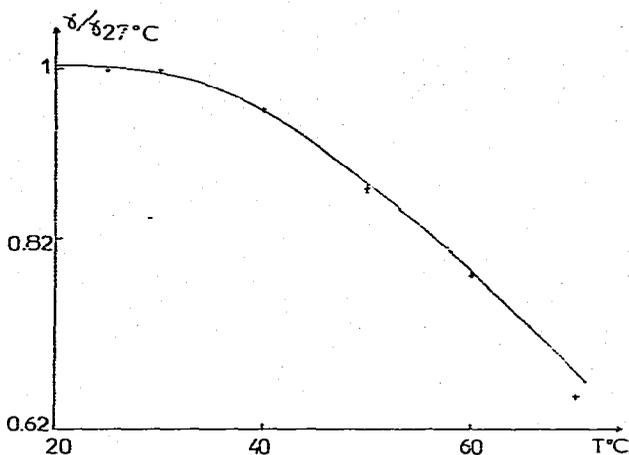


Fig. 5. Variation du rapport $\gamma T/\gamma T_0$ pour l'éthane, en fonction de la température.

CONCLUSIONS

Lors de l'étude précédente¹ concernant la variation du coefficient d'activité des solutions d'alcane normaux dans le squalane nous avons constaté que la valeur de ce coefficient décroissait avec la température. Mais ces mesures étaient particulièrement délicates, et la précision était faible, car au phénomène de la solution se superposait le phénomène de la vaporisation du soluté.

Dans cette présente étude, à une température voisine ou supérieure à la température critique du soluté, le phénomène de vaporisation du soluté disparaît. La variation du coefficient d'activité de la solution formée par le soluté dans le squalane, avec la température est donc beaucoup plus sensible et plus précise. Nous avons ainsi constaté pour plusieurs alcanes normaux et pour des hydrocarbures éthyléniques que le coefficient d'activité décroît de façon continue avec la température.

RÉSUMÉ

À une température supérieure à la température critique, la vaporisation du soluté n'existe plus et le phénomène de la chromatographie se réduit à la formation d'une solution. La théorie présentée montre qu'il est possible de déterminer les grandeurs thermodynamiques de ces solutions, en utilisant les temps de rétention expérimentaux. Les grandeurs thermodynamiques de vaporisation des solutés purs, dans le domaine de température un peu inférieur à la température critique, ont été exprimés en perfectionnant l'équation empirique de Watson-Theisen. Le coefficient d'activité des solutions a pu être déterminé à des températures supérieures à la température critique du soluté, et la variation de ces coefficients d'activité avec la température ne subit pas de discontinuité à la température critique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M.-H. Guermouche et J.-M. Vergnaud, *J. Chromatogr.*, 81 (1973) 19.
- 2 K. M. Watson, *J. Ind. Eng. Chem.*, 23 (1931) 360.
- 3 D. J. Graue, B. Berry et D. M. Sage, *Hydrocarbon Proc.*, 45 (1966) 392.
- 4 M.-H. Guermouche et J.-M. Vergnaud, *J. Chromatogr.*, 58 (1971) 169.
- 5 R. C. Weast (Editor), *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 52nd ed., 1972.
- 6 *Technical Data Book*, Petroleum Refining, American Petroleum Institute, 19, p. 1.