

DÉTERMINATION D'ÉQUATIONS REPRÉSENTANT LES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE VAPORISATION DES PARAFFINES VALABLES POUR TOUTE TEMPÉRATURE. APPLICATION AU CALCUL DU COEFFICIENT D'ACTIVITÉ

C. CHELGHOUM, Y. HADDAD, K. ABDEDDAIM et M.H. GUERMOUCHE

*Laboratoire de chromatographie, Institut de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie
Houari Boumediène, B.P. No. 32 El Alia, Bab Ezzouar, Alger (Algerie)*

ABSTRACT

By six equations, showing the variations of standard enthalpy of vaporisation versus temperature, the standard free enthalpies of vaporisation of different normal and branched paraffins have been calculated. The temperature range studied is relatively large and runs into the critical temperature region. The free enthalpy values obtained are compared to those given in the literature; their deviations are discussed according to the equation used and the nature of the paraffin.

Calculation of the activity coefficients of these paraffins is achieved in squalane solution.

RESUME

Les enthalpies libres standards de vaporisation de différentes paraffines normales et ramifiées sont calculées à l'aide de six équations exprimant les variations de l'enthalpie standard de vaporisation en fonction de la température. Le domaine de température étudié est assez grand et s'étend jusqu'à la température critique. Les valeurs des enthalpies libres obtenues sont comparées à celles de l'expérience et leurs variations sont discutées selon la nature de la paraffine et de l'équation utilisée. Une application au calcul du coefficient d'activité est réalisée en utilisant le squalane comme solvant.

INTRODUCTION

En cherchant à déterminer par chromatographie en phase gazeuse (CPG) les coefficients d'activité des paraffines normales et ramifiées en solution dans le squalane, nous nous sommes aperçus que les variations des enthalpies libres standards de vaporisation en fonction de la température sont mal connues.

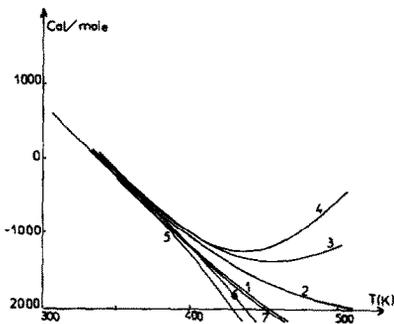


Fig. 1. Equation de Theisen: $AG_{vT}^0 = f(T)$: (1) $n = 0,38$; (2) $n = A + Bt_r$; (3) $n = A + Bt_r + Ct_r^2$; (4) $n = A + Bt_r + Ct_r^2 + D \log(t_r)$; (5) $n = A + B \log(t_r) + C \exp(T_r)$. (6) Équation de Carruth et Kobayashi. (7) Variation expérimentale.

Dans un précédent travail [1] nous avons proposé quelques équations dérivées de celle de Theisen [2] pour représenter les variations de l'enthalpie standard de vaporisation du corps pur en fonction de la température. Nous nous proposons à présent d'examiner les valeurs de l'enthalpie libre standard de vaporisation du corps pur obtenues à partir d'équations déjà proposées [1], de celle de Watson–Theisen [2] et enfin de Carruth et Kobayashi [3], en les comparant aux valeurs expérimentales.

L'enthalpie libre standard de vaporisation peut être calculée à partir des tensions de vapeur du corps pur en considérant l'équilibre liquide–vapeur qui est régi par la loi:

$$\Delta G_{vT}^0 = -RT \log(P_{0T}) \quad (1)$$

où R est la constante des gaz parfaits, P_{0T} est la tension de vapeur du corps pur à la température T .

Les valeurs des tensions de vapeur, P_{0T} , du soluté pur ont été prises dans l'A.P.I. [4].

Afin de préciser les résultats que nous avons obtenus par rapport à ceux de l'expérience et donc d'apprécier les possibilités offertes par l'ensemble des équations déjà citées [1], nous avons indiqué à titre d'exemple sur la Fig. 1 les variations de ΔG_{vT}^0 en fonction de la température pour l'hexane normal.

Pour les différentes paraffines normales et ramifiées étudiées au cours de ce travail, les résultats sont consignés dans Tableau 1 avec les écarts moyens (en pourcentage) correspondants. Ces écarts sont évalués à l'aide de la relation classique:

$$E\% = \frac{1}{NP} \sum \frac{\Delta G_{\text{exp}}^0 - \Delta G_{\text{calc}}^0}{\Delta G_{\text{exp}}^0} \times 100 \quad (2)$$

où NP représente le nombre de points, ΔG_{exp}^0 représente la valeur expérimentale de l'enthalpie libre standard de vaporisation à la température T , ΔG_{calc}^0 représente la valeur calculée de l'enthalpie libre standard de vaporisation à la même température T .

TABLEAU 1

Produit	Eqn. (1) ^a		Eqn. (2) ^a		Eqn. (3) ^a		Eqn. (4) ^a		Eqn. (5) ^a		Eqn. (6) ^a	
	V _F	V _I										
Méthane	13,2	11,1	11,1	21,4	21,4	20,0	20,0	8,3	8,3	25,2	25,2	25,2
Ethane	11,6	18,3	18,3	10,9	10,9	11,0	11,0	7,3	7,3	12,8	12,8	12,8
Propane	9,9	9,1	9,1	9,8	9,8	11,2	11,2	7,3	7,3	12,7	12,7	12,7
<i>n</i> -Butane	10,2	14,2	14,2	17,7	17,7	15,7	15,7	7,1	7,1	10,1	10,1	10,1
<i>n</i> -Pentane	13,3	13,6	13,6	21,5	21,5	27,7	27,7	12,4	12,4	14,7	14,7	14,7
<i>n</i> -Héxane	18,7	21,3	21,3	31,7	31,7	36,3	36,3	12,5	12,5	19,6	19,6	19,6
<i>n</i> -Héptane	12,0	12,9	12,9			7,7	7,7	5,5	5,5	21,8	21,8	21,8
<i>n</i> -Octane	12,2	13,3	13,3			9,6	9,6	8,5	8,5	18,5	18,5	18,5
<i>n</i> -Nonane	10,9	10,2	10,2			7,6	7,6	8,7	8,7	21,6	21,6	21,6
Méthyl-2-propane	17,6	19,3	19,3	28,5	28,5			14,2	14,2			
Méthyl-2-butane	28,7	30,1	30,1	46,6	46,6							
Méthyl-2-pentane	18,6	36,0	36,0	23,8	23,8			12,3	12,3	30,7	30,7	30,7
Méthyl-2-héxane	19,7	16,1	16,1	15,1	15,1			14,8	14,8			
Méthyl-2-héptane	16,3	11,4	11,4	11,9	11,9					11,2	11,2	11,2
Méthyl-3-pentane	12,0	17,7	17,7	17,5	17,5					13,0	13,0	13,0
Diméthyl-2,2-propane	14,7	49,2	49,2			12,8	12,8	13,5	13,5	51,2	51,2	51,2
Diméthyl-2,2-butane	11,0	18,1	18,1	17,6	17,6							
Diméthyl-2,3-butane	13,2	11,0	11,0	12,9	12,9					8,4	8,4	8,4
												8,9

^a Voir Fig. 1.

Au voisinage de la température critique, T_C , les courbes théoriques et la courbe expérimentales montrent des écarts variables suivant l'équation envisagée.

Nous avons opté pour le choix de la meilleure équation exprimant la variation de $\Delta G_{vT}^0 = f(T)$ en nous basant sur la constatation suivante: quand T tend vers T_C , ΔH_{vT}^0 tend vers zéro et ΔG_{vT}^0 tend vers moins l'infini; autrement dit ΔG_{vT}^0 doit avoir une valeur limite infinie au voisinage de T_C .

Nous pouvons conclure en ce qui concerne l'hexane normal que seule l'équation (5) (cf. Fig. 1) conduit à des valeurs de ΔG_{vT}^0 proches de celles obtenues par l'expérience.

Dans la Tableau 1 nous avons indiqué aussi pour chaque paraffine la valeur limite vers laquelle tend la fonction $\Delta G_{vT}^0 = f(T)$ quand T tend vers T_C à l'aide des abréviations V_F (valeur finie) et V_I (valeur infinie).

Il ressort de ce tableau que seules les équations (3), (4) et (5) conduisent à des valeurs proches des valeurs expérimentales et à des variations comparables à l'expérience.

Nous pouvons cependant noter que l'équation (5) donne un faible écart par rapport aux autres équations pour les paraffines normales légères allant du C_1 au C_6 . Les équations (3) et (4) conduisent toutes les deux à des écarts et variations comparables pour les C_7 , C_8 et C_9 .

Le plus, petit écart est tantôt donné par l'équation (4) tantôt par l'équation (5) pour les paraffines monoramifiées et par l'équation (5) pour les paraffines diramifiées.

Ces différentes équations nous permettent à présent de calculer le coefficient d'activité des hydrocarbures paraffiniques en solution dans le squalane.

Dans une étude antérieure Guermouche et Vergnaud [5] ont donné l'expression du coefficient d'activité du soluté en solution en prenant le soluté pur comme état de référence, déterminé par chromatographie en phase gazeuse à partir du temps de rétention et des valeurs de l'enthalpie libre standard de vaporisation de soluté:

$$\gamma^\infty = \frac{t_g}{t_r - t_g} \frac{N_1}{N_{gT}} \exp\left(\frac{\Delta G_{vT}^0}{RT}\right) \quad (3)$$

où t_g et t_r désignent respectivement les temps de séjour du gaz vecteur et du soluté dans la colonne, N_1 et N_{gT}^0 sont les nombres de moles de solvant dans la colonne et de gaz vecteur dans la colonne lorsque la pression est égale à une atmosphère, ΔG_{vT}^0 représente l'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté pur à la température T , R est la constante des gaz parfaits.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Nous avons élué les différents solutés sur une colonne contenant 10% de squalane déposé sur du chromosorb PAWDMCS 60-80 mesh.

TABLEAU 2

Soluté	Température (°C)										
	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	
<i>n</i> -Pentane	0,679	0,705	0,694	0,682	0,682	0,697	0,600	0,580	0,554	0,530	
<i>n</i> -Hexane	0,696	0,667	0,745	0,773	0,746	0,704	0,731	0,659	0,606	0,576	
<i>n</i> -Héptane	0,796	0,685	0,722	0,752	0,741	0,788	0,804	0,794	0,847	—	
<i>n</i> -Octane	—	—	—	—	—	0,783	0,762	0,750	0,804	0,842	
<i>n</i> -Nonane	—	—	—	—	—	0,798	0,743	0,811	0,813	0,706	
Diméthyl-2,2-butane	0,729	0,807	0,833	0,780	0,719	0,781	0,729	0,630	0,550	0,461	
Diméthyl-2,3-butane	0,676	0,622	0,732	0,761	0,773	0,712	0,703	0,606	0,565	0,475	
Méthyl-2-pentane	0,741	0,734	0,755	0,762	0,729	0,765	0,733	0,775	0,736	0,720	
Méthyl-2-héxane	0,769	0,734	0,794	0,812	0,791	0,780	0,749	0,704	0,711	0,734	
Méthyl-2-héptane	0,669	0,600	0,673	0,748	0,757	0,764	0,831	0,812	0,853	0,878	
Méthyl-3-pentane	0,799	0,724	0,744	0,711	0,785	0,814	0,722	0,689	0,633	0,630	

Le chromatographe utilisé est du type Perkin-Elmer F11 équipé d'un catharomètre. La colonne utilisée mesure 10 mètres et possède un diamètre intérieur de 4 mm. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium U avec un débit égal à 40 ml par min. Tous les solutés proviennent de chez Merck Fluka ou Chrompack et portent la mention "for GC".

Nous avons opéré à différentes températures comprises entre 60 et 150°C (température maximale limite d'utilisation du squalane [7]).

Dans le Tableau 2 nous avons porté les valeurs du coefficient d'activité pour les solutés étudiés. Ces valeurs ont été calculées à l'aide de la relation (3) en utilisant les temps de rétention expérimentaux et les valeurs de ΔG_{VT}^0 obtenues à partir des équations précédemment sélectionnées.

L'examen de Tableau 2 permet les observations suivantes:

- (1) la température a une influence certaine sur le coefficient d'activité,
- (2) pour une température donnée, le coefficient d'activité augmente généralement avec le nombre d'atomes de carbone du soluté, en accord avec la théorie des solutions,
- (3) la nature et la position de la ramification ont une influence appréciable sur la valeur du coefficient d'activité.

CONCLUSIONS

Notre étude concerne le calcul et la variation de l'enthalpie libre standard de vaporisation de quelques paraffines normales et ramifiées en fonction de la température. Le domaine de température choisi est assez large et comprend notamment le voisinage immédiat de la température critique.

Une application des valeurs de l'enthalpie libre standard de vaporisation est présentée en considérant les coefficients d'activité des paraffines liquides en solution dans le squalane.

Les valeurs de ces coefficients d'activité permettent d'apprécier la validité de la méthode utilisée. En effet les valeurs des coefficients d'activité obtenues sont en accord avec les résultats cités dans la littérature [6,8,9].

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Chelghoum, Y. Haddad, K. Abdeddaim et M.H. Guermouche, C.R. Acad. Sci., 295 (1982) 933.
- 2 V.D. Theisen, Phys. Ges., 16 (1897) 80.
- 3 F.G. Carruth et R. Kobayashi, Ind. Eng. Chem. Fundam., 11 (1972) 509.
- 4 A.P.I. Technical Data Book, 1970 et 1976.
- 5 M.H. Guermouche et J.M. Vergnaud, J. Chromatogr., 58 (1971) 169.
- 6 M.H. Guermouche et J.M. Vergnaud, J. Chromatogr., 81 (1973) 19.
- 7 G.E. Baiulescu et V.A. Ilie, Stationary Phases in Gas Chromatography, Pergamon Press, Oxford, 1975, p. 21.
- 8 C.J. Chen et J.F. Parcher, Anal. Chem., 43 (1971) 1738.
- 9 A.J.B. Cruickshank, M.L. Windsor et C.L. Young, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 295 (1966) 27.