

10/85

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
BIBLIOTHEQUE

1 ex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR

**S U J E T**

CONCEPTION ET REALISATION  
D'UN APPAREIL DE MESURE DE  
TENSION DE VAPEUR

Proposé par :

- Pr. S.E. CHITOUR

Etudié par :

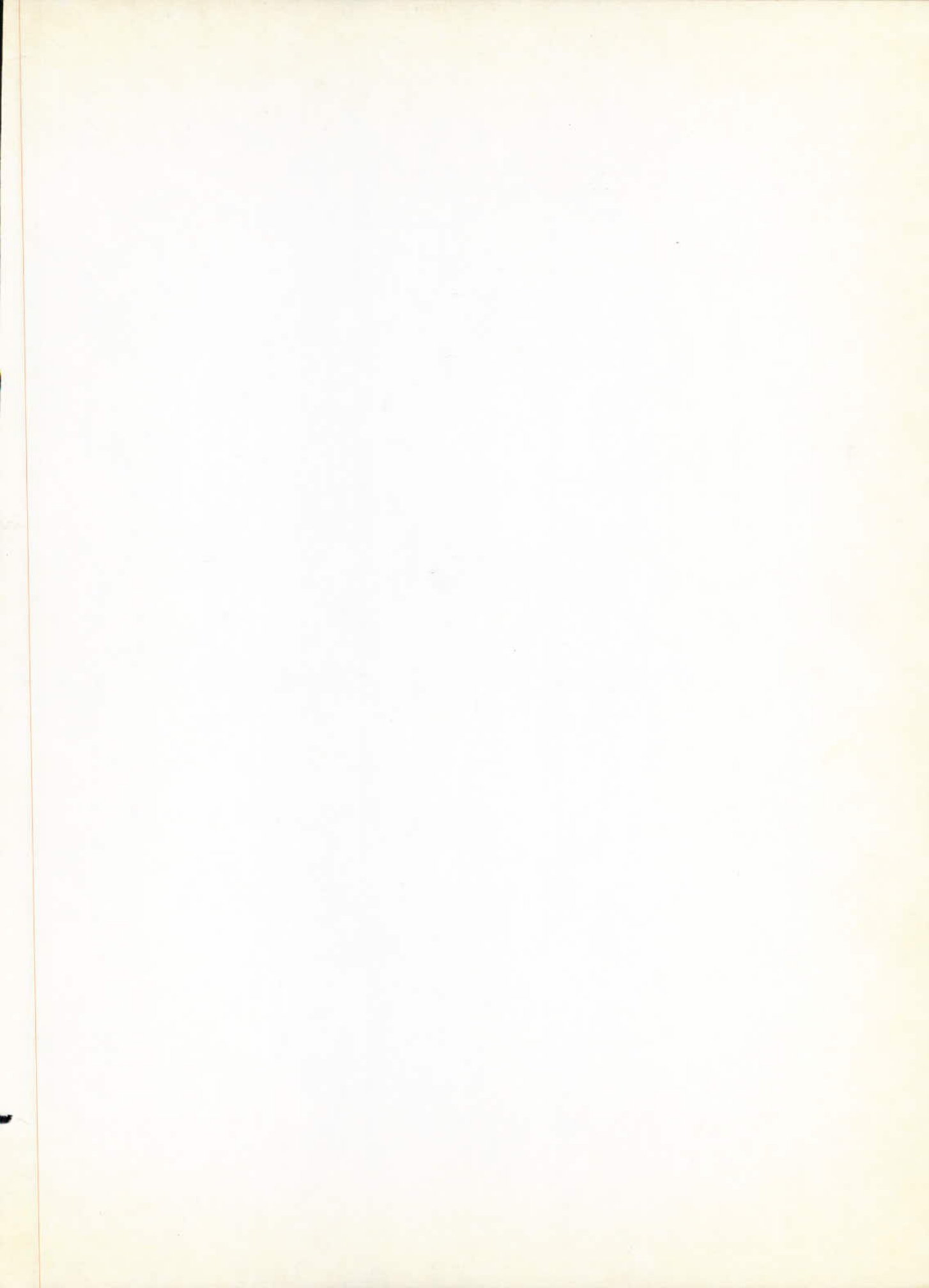
D.E. LEGHERABA

Dirigé par :

- Pr. S.E. CHITOUR

- Mme A.MEFTI

PROMOTION : JUIN 85



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

---

---

وزارة التعليم و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

---

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

---

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

---

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR

**S U J E T**

CONCEPTION ET REALISATION  
D'UN APPAREIL DE MESURE DE  
TENSION DE VAPEUR

Proposé par :

- Pr. S.E. CHITOUR

Etudié par :

D.E. LEGHERABA

Dirigé par :

- Pr. S.E. CHITOUR

- Mme AMEFTI

PROMOTION : JUIN 85

Departement : GENIE CHIMIQUE

Professeur : Monsieur CHITOUR - Mme MEFTI

Ingénieur : LEGHERABA Djamel Eddine

ملاحظة : الهندسة الكيميائية

موجه : السيد شيتور والسيدة مفتي

تلميذ : مهندس : لغرابة جمال الدين

الموضوع : دراسة وانجاز جهاز يسمح بقياس الضغط الهوائى

المخلص : يمثل البحث فى دراسة وانجاز جهاز يسمح بقياس دقيق لضغط الهوائى

للاجسام الصافية ومجموعة الاجسام الصافية والأجزاء البترولية

فى المرحلة الثانية نقارن نتائجها متحصل عليها بالتجربة تطابقها مع النتائج

النظرية وبوسائل تجريبية أخرى ،

وقد قيمنا ايضا حرارة التبخر لمختلف الاجسام الصافية ومجموعة الاجسام

الصافية والأجزاء البترولية ،

Objet : Conception et Réalisation d'un appareil de mesure de tension de vapeur

Résumé : Il s'agit de concevoir et de construire un appareil permettant de mesurer les tensions de vapeurs de corps purs, de corps purs en mélange et des fractions pétrolières.

Dans un second temps nous avons comparé les résultats obtenues expérimentalement avec ceux calculés par différentes corrélations et par d'autres méthodes cités dans la littérature, nous avons aussi calculé les chaleurs de vaporisation pour les différentes familles de corps purs, de mélange de corps purs et des fractions pétrolières.

Object : Conceiving and Making an apparatus which measure the vapor pressure

Abstract : It's about conceiving and making an apparatus which may help to accurately measure tensions of vapor, pure corps and combined pure corps and petroleum fragments.

Then we have checked the experimentally obtained measures are théorically proved, and by means of other experimental methods and correlations we have also calculated heats of vaporization of the different rangel of pure corps, and combined pure corps and petroleum fragments.

## DEDICACE

Je dédie ce modeste et sérieux travail

à :

- mes parents
- ma famille
- tous mes camarades et Amis(es)

LEGHERABA Djamel Eddine

*Legheraba*

## REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au département de génie chimique de l'école nationale polytechnique.

Au terme de ce travail qu'il me soit permis d'adresser mes vifs remerciements à Monsieur S.E. CHITOUR professeur et directeur de l'école nationale polytechnique, pour m'avoir suggéré un tel sujet et m'avoir guidé durant ce projet.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame A. MEFTI - maître assistante à l'ENP pour m'avoir guidé tout au long de cette étude.

Je remercie Monsieur R. BELABBES - professeur et directeur de la post-graduation à l'ENP pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués et pour avoir bien voulu accepter de faire partie de mon jury.

J'exprime mes remerciements à Madame R. DERRICHE chargée de cours à l'ENP d'avoir accepté de présider le Jury.

Je remercie M<sup>me</sup> H. GUERMOUCHE Professeur à l'USTHB de l'honneur qu'il me fait en participant au Jury.

Mes remerciements vont en fin à M<sup>e</sup> KHETIB menuisier de l'ENP pour l'aide précieuse dans la réalisation du support et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

M. Belabbes - directeur de la post-graduation à l'ENP pour l'aide

- MEMBRES DU JURY -

Président : - Madame R. DERRICHE  
chargée de cours à l'ENP.

Examineurs : - Monsieur S.E. CHITOUR  
professeur à l'ENP

- Monsieur R. BELABBES  
professeur à l'ENP .

- Madame A. MEFTI  
maître assistante à l'ENP

Invité : - Monsieur M.H. GUERMOUCHE  
professeur à l'U.S.T.H.B.

## INTRODUCTION

Ce travail a pour objet la conception et la construction d'un appareil, réalisé au laboratoire à partir d'éléments simples, permettant la mesure avec précision des tensions de vapeur de corps purs, de corps purs en mélange et des fractions pétrolières.

Dans une première partie bibliographique et théorique le point sera fait sur l'étude des tensions de vapeur et la comparaison des différentes corrélations proposées.

Ensuite nous procéderons à la mesure expérimentale des tensions de vapeur des corps purs, des mélanges de corps pur et des fractions pétrolières. Après avoir élaboré un appareil de mesure des tensions de vapeur.

Après cela, il s'agira pour nous d'utiliser nos résultats expérimentaux, afin d'une part de les comparer avec ceux de la théorie et d'autre part de calculer les chaleurs de vaporisation pour les différentes familles de corps purs, Mélanges et fractions pétrolières.

Enfin; nous utiliserons les valeurs de la tension de vapeur pour accéder à d'autres paramètres ( $M, d, T_e \dots$ ) par la méthode de construction de Nomogramme, ainsi que le calcul de la contribution dans la chaleur de vaporisation du groupement  $(-CH_2)$  pour les différentes familles d'hydrocarbures.



## Chapitre : 1

# ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA TENSION DE VAPEUR

### I-INTRODUCTION :

L'industrie du raffinage met en oeuvre des Techniques de séparation et de transformation permettant de produire à partir du pétrole brut l'éventail complet de produits commerciaux allant des gaz jusqu'au coke. Chaque produit répond à des spécifications bien définies pour pouvoir être commercialisé.

Parmi ces spécifications, la tension de vapeur joue un rôle important. Les spécifications de tension de vapeur imposent un maximum à ne pas dépasser ( $800\text{g/cm}^2$  en hiver -  $650\text{g/cm}^2$  en été) pour les essences les éléments volatils favorisent le démarrage à froid en hiver, mais risquent de provoquer le givrage du carburateur pendant la mise en température du moteur, par suite de l'humidité atmosphérique. On remédie à cet inconvénient en limitant la tension de vapeur et en ajoutant des additifs antigivres; de même en été, une trop forte proportion d'hydrocarbures légers peut provoquer l'arrêt du moteur par formation d'un "bouchon de vapeur". La tension de vapeur conditionne directement les pertes au cours du stockage et de la manutention. Les ennuis causés par la variation anarchique de la tension de vapeur, nous impose son étude afin de délimiter le domaine dans lequel doit se situer la tension de vapeur des Produits pétroliers.

Plusieurs raffineurs du pétrole prévoient que la qualité des essences à l'horizon 1990 doit subir une variation de la pression Reid à  $37,8^\circ\text{C}$ . Cette variation au futur est due à l'élargissement de la coupe de distillation ce qui entraîne une élévation de la tension de vapeur afin d'avoir un rendement plus élevé en essences sur les bruts. Il ne faut pas exclure un relèvement de la pression

la vapeur jusqu'à 0,9 bar en hiver et 0,7 bar en été. Cela supposerait l'harmonisation de la législation sur le transport des carburants. Un tel relèvement favoriserait l'incorporation des composés oxygénés aux essences

- Phénomène de saturation - Expérience de Toricelli.

On sait que si l'on verse une longue éprouvette remplie de mercure au dessus d'une cuve à mercure, le niveau du liquide se stabilise dans l'éprouvette à une hauteur  $H$  qui correspond à la pression atmosphérique s'exerçant sur la surface libre du mercure contenu dans la cuve, au sommet de l'éprouvette au dessus du Hg (l), se trouve de la vapeur de Hg dont la pression à température ambiante est très faible et peut être négligée. A l'aide d'une pipette incurvée introduisons une goutte d'un liquide très volatil, de l'éther par exemple (Expérience de Toricelli) dans l'éprouvette. Elle se vaporise rapidement et le niveau de mercure descend d'une hauteur  $h$ . La pression qui règne donc à l'intérieur de ce volume de vapeur est:

$$P = h$$

si  $P$  est exprimée en torr et  $h$  en mm

$$\text{ou } P = \rho \cdot g \cdot h.$$

avec  $P$  en Pascal ;  $\rho$  : masse volumique en  $\text{kg}/\text{m}^3$

$g$  : la pesanteur en  $\text{m s}^{-2}$  et  $h$  : en m.

Lorsqu'il ne reste plus de liquide on dit que la vapeur est sèche. Continuons d'introduire d'autres gouttes d'éther, la pression de vapeur augmente et le niveau de mercure diminue. Il arrive au moment où la nouvelle goutte d'éther ne se vaporise plus et reste à l'état liquide au dessus du mercure. la pression se stabilise. Alors à la valeur atteinte  $P^s$ , si on ajoute encore du liquide il ne vaporise plus et la pression garde la même valeur  $P^s$ . Il y a équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur. La vapeur est dite satur-

ante et la pression  $P^s$  est la pression de vapeur saturante ou pression maximale de la vapeur ou encore tension de vapeur.

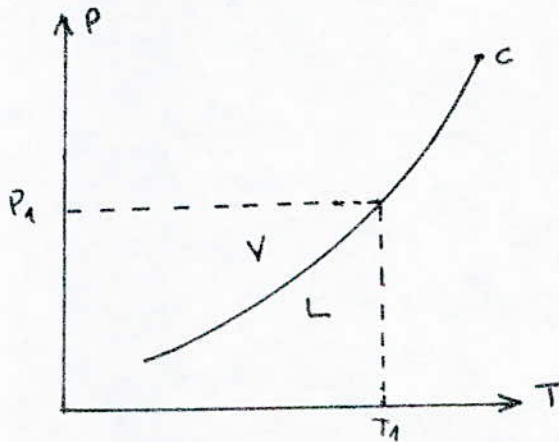
Donc la tension de vapeur est la pression maximale que peut avoir la vapeur d'un liquide à une température donnée.

## II ETUDE DE LA TENSION DE VAPEUR D'UN CORPS PUR :

### II-1- Définition

La tension de vapeur mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamiquement avec l'air.

C'est une fonction croissante de la température et spécifique de chaque corps pur.



### - Courbe $P = f(T)$ de la Tension de vapeur -

L'équilibre d'un liquide et de sa vapeur n'est possible que sous une pression  $P$  qui est sa tension de vapeur à la température  $T$ . La courbe  $P = f(T)$  s'arrête au point critique  $c$  elle y admet une tangente dont la pente n'est pas infinie.

Il existe de nombreux diagrammes représentant les courbes de tension de vapeur des hydrocarbures jusqu'à 8 ou 10 atomes de carbone dans la molécule. (Voir annexe - 1-).

Pour un corps pur expérimentalement il est facile de déduire sa valeur, comme il est possible de la déterminer à partir des relations suivantes :

## II-2. Equation de Clapeyron :

Si on considère un corps pur à la pression  $P$ , à la température  $T$  et à l'équilibre liquide-vapeur, la vaporisation de  $dN$  moles se fait à pression et température constantes et puisqu'il y'a équilibre sans variation d'enthalpie libre.

Designant par  $g_v$  et  $g_L$  l'enthalpie libre molaire du corps pur à l'état vapeur, et liquide on peut écrire que :

$$dG_v = g_v dN$$

$$dG_L = -g_L dN$$

$$dG = dG_v + dG_L = (g_v - g_L) dN = 0$$

$$\Rightarrow g_v = g_L \quad (1)$$

L'enthalpie libre molaire d'un corps pur à l'équilibre liquide-vapeur est donc la même dans les deux phases.

Cette relation est vraie quelles que soient la pression et la température, pourvu qu'on reste à l'équilibre de sorte que le long de la courbe de tension de vapeur :

$$dg_v = dg_L \quad (2)$$

De plus on sait que :

$$dG = V dP + S dT \quad (3)$$

En définissant  $P$  la tension de vapeur on écrit alors :

$$V_v dP - S_v dT = V_L dP - S_L dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_v - S_L}{V_v - V_L} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (4)$$

Où l'opérateur  $\Delta$  correspond aux variations des fonctions thermodynamiques au cours du phénomène de vaporisation. Mais selon la relation (1) définissant l'enthalpie libre :

$$g_v - g_L = (h_v - h_L) - T(S_v - S_L) = 0$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

et reportant cette dernière dans (4) on aboutit à l'équation de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (5)$$

Dans cette relation:

$P$  : la tension de vapeur en Atm.

$T$  : la température en  $^{\circ}K$

$\Delta H$  : la chaleur de vaporisation moléculaire en Cal/mol

$\Delta V = V_V - V_L$  : variation de volume en l

Equation de tension de vapeur:

Si on admet que le volume molaire du liquide est négligeable devant celui de la vapeur et que la vapeur peut-être assimilée à un gaz parfait:

$$V_L \ll V_V$$

$$V_V = \frac{RT}{P}$$

l'équation (5) se met sous la forme:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} P$$

On aboutit alors à l'équation de Clausius-Clapeyron (1850)

$$\frac{d}{dT} \log P = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

On a aussi:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$d \ln P = - \frac{\Delta H}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (6)$$

Remarque:

Dans la rigueur des Relations thermodynamiques, on applique la définition du facteur de compressibilité:

$$z = \frac{PV}{RT}$$

l'expression (5) devient alors:

$$d \ln P = \frac{\Delta H}{(z_V - z_L) RT^2} (dT)$$

Qui ne peut être intégrée que si la relation de  $T$  fonction de  $\frac{\Delta H}{z_V - z_L}$  est connue. Reid et Sherwood en 1966 ont montré que

le ratio a une valeur finie au point critique, montrant ainsi que aussi bien  $\Delta H$  et  $z_v - z_L$  tendaient vers zéro.

Si on outre on admet que la chaleur de vaporisation reste constante dans un intervalle étroit de température la relation (6) peut être intégrée

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7)$$

Ces approximations ne sont, une par une, acceptables que si on se trouve loin du point critique: la Tension de vapeur augmentant avec la température, les écarts aux lois du gaz parfait deviennent rapidement importantes et si  $T \rightarrow T_c$  Alors

$$\Delta H_v \rightarrow 0$$

$$V_v - V_L \rightarrow 0$$

Cependant, par effet de compensation la relation (7) conduit à une bonne approximation, par là à une bonne représentation de la courbe de tension de vapeur dans un très vaste domaine de Pression et de température.

On voit ainsi que pour le pentane, et dans le système de coordonnées  $(1/T; \log P_s)$  Les points expérimentaux sont à la précision graphique près, alignés et ce depuis la température d'ébullition sous pression atmosphérique ( $T_b$ ) jusqu'au point critique la droite d'interpolation.

$$\int_P^{P_a} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v}{R} \int_T^{T_b} \left( \frac{dT}{T^2} \right)$$

$$\ln P_a - \ln P = \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right)$$

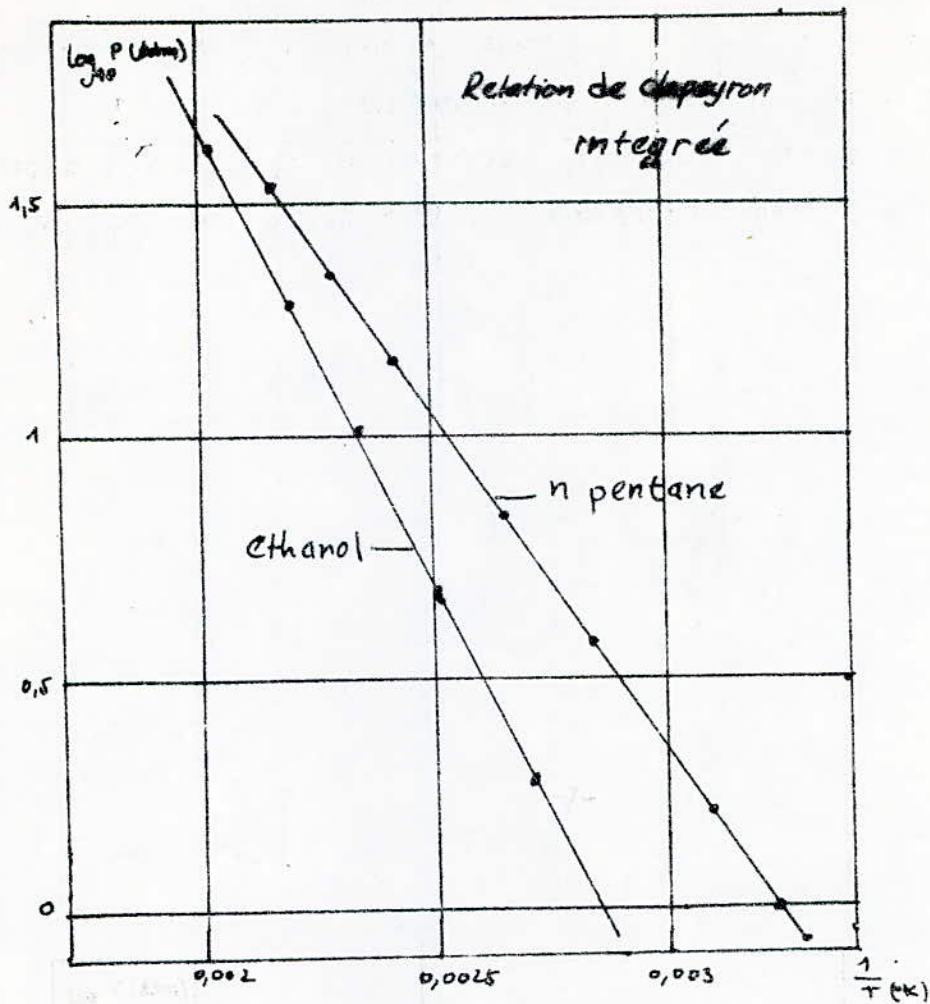
Comme  $P_a = P_{atm} = 1 \text{ atm}$

$$-\ln P = \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right)$$

$$\ln P = \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T} \right) \quad (a)$$

et

$$\int_{P_a}^{P_c} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v}{R} \int_{T_b}^{T_c} \left( \frac{dT}{T^2} \right)$$



$$\ln P_c - \ln P_a = \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_c} \right)$$

puisque  $\ln P_a = 0$

$$\text{il vient alors } \ln P_c = \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_c} \right) \quad (6)$$

En faisant  $\frac{(a)}{(b)}$  on obtient :

$$\log_{10} P = \frac{\log P_c}{\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_b}} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right) \quad (8)$$

Elle permet un calcul approximatif de la Tension de vapeur, l'erreur relative n'excedent pas 2%.

On outre si T n'est pas trop près du point critique ( $v_L \ll v_v$ ) on integre l'equation (6) en prenant en consideration que  $\Delta H_v$  varie avec T. Empiriquement on trouve que :

$$\Delta H_v = \Delta H_0 + \alpha T$$

$$\Rightarrow \log P = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \log T + c$$

Pour cela on trouve les équations empiriques proposées sous la forme :  $\log P = \frac{A}{T} + B \log T + c$ .

### II-3. Equation d'Antoine :

On peut chercher à conserver l'équation (7) sous sa forme :

$$\ln P = \frac{-\Delta H/R}{t_c + 273,16} + C_{ste} \quad (9)$$

en substituant à l'enthalpie de vaporisation et à l'échelle de température absolue des constantes par ajustement aux résultats expérimentaux. On aboutit ainsi à l'équation d'Antoine. Dans laquelle les tensions de vapeur sont ordinairement exprimées en millimètres de mercure et les températures en degrés Celsius :

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C+t} \quad (10)$$

Cette équation permet de représenter la courbe de tension de vapeur avec une excellente précision, dans le domaine de faibles pressions de 10 à 1500 mm de mercure.

Remarque :

Connaissant 3 valeurs de la températures d'ébullition et leur pression correspondante, il est possible de calculer les paramètres A, B et C pour n'importe quel hydrocarbure.

(Voir Annexe -2- TABLEAU des constantes d'Antoine)

### II-4- Equation de Calingart-Davis :

On a proposé de simplifier l'équation d'Antoine en imposant à C une valeur constante différente de 273,16 l'équation obtenue est alors :

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{t + 230} \quad (11)$$



elle est appelée équation de Calingaert-Davis. Elle donne d'excellents résultats dans un intervalle étroit de température.

Remarque:

Les constantes A et B sont les mêmes que celles de l'équation d'Antoine.

### II - 5 - Utilisation d'un corps de référence : Abaque de "Cox-athmer":

Si on écrit l'équation de Clapeyron pour le corps étudié et pour un corps de référence dont la tension de vapeur et l'enthalpie de vaporisation sont désignées par P' et  $\Delta H_v'$  :

$$d \ln P = - \frac{\Delta H_v}{R} d \left( \frac{1}{T} \right) \quad (12)$$

$$d \ln P' = - \frac{\Delta H_v'}{R} d \left( \frac{1}{T} \right) \quad (13)$$

Alors

$$d \ln P = \frac{\Delta H_v}{\Delta H_v'} d \ln P'$$

que l'on peut intégrer en admettant que le rapport des enthalpies reste constant avec la température :

$$\ln P = \frac{\Delta H_v}{\Delta H_v'} \ln P' + Cste$$

Ainsi, les courbes de tensions de vapeur seront en fonction de la tension de vapeur du composé de référence, représentées par un faisceau de droites de pente  $\frac{\Delta H_v}{\Delta H_v'}$ , ce réseau de droites est connu sous le nom de "Cox-chart". Le corps de référence est "hexane (voir Annexe-3).

Cette représentation universelle a été établie pour les hydrocarbures paraffiniques (Kuop = 12) dont les courbes de tension de vapeur sont limitées au points critiques.

En réalité, dans le domaine des Pressions usuelles, cet abaque est également valable pour les hydrocarbures naphthéniques ou aromatiques qui sont représentés par des courbes se plaçant régulièrement à l'intérieur du réseau paraffinique, mais

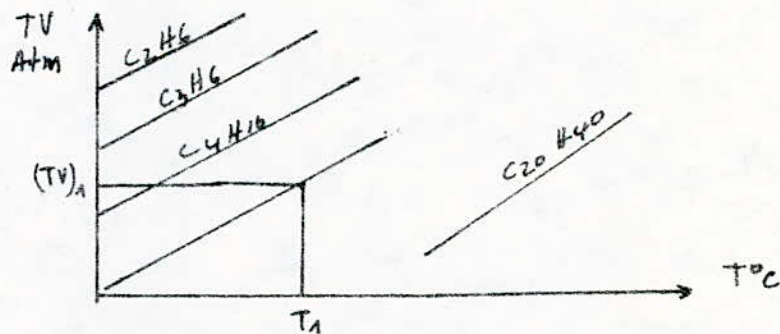
dépassant le lieu des points critiques la formule de correction proposée par Maxwell pour les hydrocarbures ayant un  $K_{uo}$  différent de 12:

$$\Delta t_c = 1,39 (K - 12) \log \frac{P_2}{P_1}$$

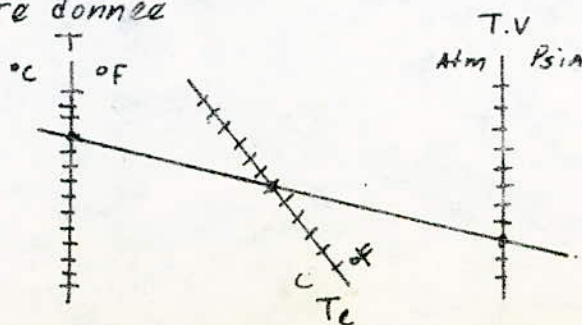
montre que dans le cas le plus favorable, la correction de température apportée aux paraffines ne dépasse pas  $10^\circ\text{C}$  pour  $K_{uo} = 10$  et  $P_2/P_1 = 10000$ .

Comme d'autre part, cette représentation Universelle conserve de par sa définition, un caractère approximatif. On préfère quelque fois tracer non pas les courbes de tension de vapeur des hydrocarbures purs, mais des courbes repérées par des points d'ébullition normaux fictifs régulièrement échelonnés, en établissant la notion de continuité entre les hydrocarbures comme le montre l'annexe 3; l'annexe 4 présente les mêmes données dans un système de représentation par points alignés.

L'abaque de "cox-chart" permet de lire directement la tension de vapeur à la température désirée



Connaissant la température d'ébullition d'un corps on peut au moyen de l'abaque 4 déterminer sa tension de vapeur à une température donnée



## II - 6 - Equations Empiriques:

Diverses formes empiriques ont été utilisées.

On peut citer :

### II - 6. 1. Expression de Rankine (1851):

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad (14)$$

Les coefficients A, B, C sont des constantes de Rankine.

### II - 6. 2. Expression de Kirchoff (1858):

L'expression de Kirchoff est basée sur l'intégration de  $\ln P = \Delta H_v / (Z_v - Z_L) RT^2$  on supposant que  $\Delta H_v / (Z_v - Z_L)$  varie linéairement avec la température.

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (15)$$

Où A, B, C constantes de Kirchoff.

### II - 6. 3. Expression d'Unwin (1886):

L'expression d'Unwin modifie l'équation de  $\ln P = A + B/T$  en donnant un exposant à T

$$\ln P = A + \frac{B}{T^n} \quad (16)$$

Où A, B, n constantes d'Unwin.

### II - 6. 4. Expression proposée par Riedel :

$$\ln P = A_1 - \frac{A_2}{T} + A_3 \ln T + DT^6 \quad (17)$$

à laquelle on peut appliquer la loi des états correspondants  $A_1, A_2, A_3$  et D constantes de Riedel.

### II - 6. 5. Expression de Frost-Kalkwarf:

Si l'on admet que l'enthalpie de vaporisation

est fonction linéaire de la Température, et que l'équation d'état de Van der Waals représente le comportement de la vapeur. Le volume du liquide étant pris égal au co-volume on aboutit à l'équation de Frost - Kalkwarf :

$$\text{Log } P = A + \frac{B}{T} + C \text{Log } T + \frac{D P}{T^2} \quad (18)$$

Après détermination des constantes A, B, C et D à partir des valeurs expérimentales dont on dispose, cette équation permet de représenter la courbe de tension de vapeur avec une excellente précision et dans toute son étendue, On notera cependant qu'elle n'est pas explicite ni en pression ni en température.

#### II-6.6. Les équations de Thodos (1950):

En étudiant la région complète d'existence de la vapeur le long de la courbe  $\text{Ln } P = f(1/T)$ , le renversement brusque de courbure amena Thodos à ajouter le terme  $DT^n$  dans l'expression de Rantine et proposer les équations suivantes :

$$\text{Ln } P_r = \alpha + \frac{\beta}{T_r} + \frac{\gamma}{T_r^2} + \delta T_r^3 \quad (19)$$

$$\text{Ln } P_r = \varepsilon + \frac{\zeta}{T_r} + \eta \text{Ln } T_r + \nu T_r^k \quad (20)$$

$$\text{Ln } P_r = a + \frac{b}{T_r^m} + d T_r^n \quad (21)$$

$$\text{et } \text{Ln } P_r = c + \frac{f}{T_r - g} + h T_r^k \quad (22)$$

la détermination des constantes de Thodos se fait expérimentalement.

#### II-6.7. Corrélation de Richard A. Wilsak and et de Georges Thodos (1984):

Cette corrélation permet de décrire les pressions de vapeur de l'Argon et du n-heptane dans la région complète

d'existence de l'équilibre liquide-vapeur.

Se basant sur les 4 équations de Thodos qui décrivent le comportement de  $P$  en incluant le point triple et le point critique, Wilsakand choisi pour son étude le modèle de l'Argon et du n-heptane. Du fait que l'argon est monoatomique ayant un seul degré de translation; la chaîne du n-heptane est en plus caractérisée par la rotation et la vibration; leurs tensions de vapeur sont différentes. Alors on choisi le système de représentation suivant :

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\ln P_r}{\frac{1}{T_r} - 1}$$

Ce qui donne:  $x = \sin \varphi \ln P_r + \cos \varphi \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right)$

$$y = \cos \varphi \ln P_r - \sin \varphi \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right)$$

En éliminant les valeurs négatives de  $x$  et  $y$ , on représente uniquement dans le 1<sup>er</sup> cadran, on obtient alors les coordonnées suivantes:

$$X = \frac{\sin \varphi \ln P_r + \cos \varphi \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right) - x_1}{x_3 - x_1} \quad (23)$$

$$Y = \frac{\cos \varphi \ln P_r - \sin \varphi \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right) - y_1}{y_4 - y_1} \quad (24)$$

en prenant:

$$\varphi = -79,38^\circ \text{C}$$

$$x_1 = -0,0046305$$

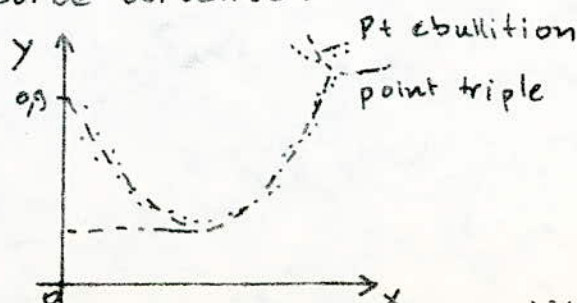
$$x_3 = 433,67$$

$$y_2 = -0,0060822$$

$$y_4 = 0,008579$$

	$t_c$ (K)	$\frac{\ln P_c}{P_c}$	$T_c$ (K)	$P_c$ (atm)
argon	83,76	516,44	150,65	48,02
n-heptane	299,189	48,19	540,21	27,09

Il obtient la courbe suivante:



le point d'inflexion est calculé par:  $\frac{d^2(\ln P)}{d(1/T)^2} = 0$  avec un facteur de correction  $s$  défini par:

$$s = \frac{T_b \ln P_c}{T_c - T_b} \quad \text{avec } T \text{ en } ^\circ\text{K} \text{ et } P \text{ en Atm.}$$

et le facteur acentrique  $w$ :

$$w = -\log P_r \quad (T_r = 0,7) - 1,00$$

Wilsakand calcule alors  $P_r$  pour l'argon et le n-heptane. Sachant que le paramètre critique de Reidel est défini par:

$$d_c = \left( \frac{d \ln P_r}{d \ln T_r} \right)_c \quad \text{et } \bar{a} T = T_c \quad \frac{d d_c}{d T_r} = 0$$

ainsi il a pu déterminer les constantes de Thodos pour les équations de l'Argon et du n-heptane.

### II-6.8. Corrélation de J. Cordon Hanna (1984):

Cette corrélation caractérise l'entropie de vaporisation de l'équation  $\log P = f(T/P)$ ;  $\Delta S_v$  à la température qui caractérise  $(\log T/P) = 0,5$  est directement lié au terme  $C$  de la série de Hanna:

$$(25) \quad \log P = A [\log T/P]^3 + B [\log P/T]^2 + C [\log T/P] + D$$

Hidebrand (1915) montra que  $\Delta S_v$  reste constante pour les liquides normaux à la  $T$  qui donne à ces liquides la même concentration de vapeur, à la température qui donne  $P_s$ , la même donnée par la relation de Trouton. Il définit alors  $C$  la constante de la concentration vapeur par:

$$C = \log (T/P)$$

Hanna (1981) proposa la série (25) dans laquelle  $D$  est lié au point d'ébullition.  $\Delta H_v$  est donnée alors par:

$$\log \frac{\Delta H_{v1}}{\Delta H_{v2}} = w \log \frac{T_c - T_1}{T_c - T_2} + y$$

Ainsi  $\Delta S_v$  est:

$$\Delta S_v = 268,82 C + 320,25$$

C'est calculé de l'équation 25 au point  $(\log T/P) = 0,5$

Notant que Jones (1958) proposa que:

$$\frac{\Delta H_{v1}}{\Delta H_{v2}} = m \log \frac{T_c - T_1}{T_c - T_2} \quad \text{avec } m = \frac{T_c}{T_c}$$

## II.7. Expression de la tension de vapeur en coordonnées critiques:

La tension de vapeur est aussi définie en fonction des propriétés critiques:

II.7.1 En fonction du facteur de compressibilité:

$$\log \frac{P}{P_c} = -A \frac{(1 - T_r)}{T_r} - 10^{-8,68} (T_r - b)^2 \quad (26)$$

Avec :  $T_r = T/T_c$  : température réduite

$P_c$  : Pression critique

$$A = 16,25 - 73,85 Z_c + 90 Z_c^2$$

$Z_c$  : facteur de compressibilité ou facteur de taille défini par une valeur de référence pour tous les corps : 0,27

La valeur exacte est calculée par la relation de Watson-Hougon:

$$Z = [Z(P_r, T_r)]_{0,27} + [(Z - 0,27) \Delta Z(P_r, T_r)]$$

à condition que  $0 < P_r < 30$  et  $0 < T_r < 15$

## II.7.2 En fonction du facteur acentrique :

le facteur acentrique  $w$  est le facteur de forme qui tient compte des forces de cohésion dans l'équilibre liquide-vapeur. Défini par Pitzer par :

$$w = -\log \frac{P_s}{P_c} - 1$$

autres expressions de calcul :

$$w = \frac{3}{7} \left( \frac{\log P_c}{T_c/T_0 - 1} - 1 \right)$$

$$\text{à } T_r = 0,7 \quad w = -\log P_r (T_r = 0,7) - 1$$

$Z_c$  et  $w$  sont liés par :  $Z_c = 0,291 - 0,08 w$

On trouve ainsi des corrélations faisant intervenir  $w$  pour les phases liquides et vapeurs :

$$(27) \quad \log (P/P_c) = -\log P_r - w \left( \partial \log P_r / \partial w \right) \frac{1}{T}$$

ou :  $\log \frac{P}{P_c} = \left[ 3,029 - \frac{4,318}{T_r} + \frac{1,454}{T_r^2} - \frac{0,3456}{T_r^3} \right] + w \left[ 0,1175 + \frac{2,008}{T_r} - \frac{2,524}{T_r^2} + \frac{0,3981}{T_r^3} \right]$

en l'absence de données propres à la substance étudiée, la formule

ci dessous permet de calculer la tension de vapeur par une précision de 2 à 3% (Voir Annexe - 8 -) :

$$(28) \log \frac{P^S}{P_c} = -\frac{7}{3} (1+w) \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right)$$

II-7-3 En fonction du paramètre de Ridel :

On cite les études de Ridel qui adopta un autre paramètre défini par :  $\alpha = \left( \frac{d \ln P}{d \ln T} \right)_{T=T_c}$

$$\text{ou } \alpha = 5,8008 + 4,93 w \text{ donc } Z_c = \frac{1}{0,26\alpha + 1,90}$$

Alors la courbe de Tension de Vapeur de Ridel s'exprime par :

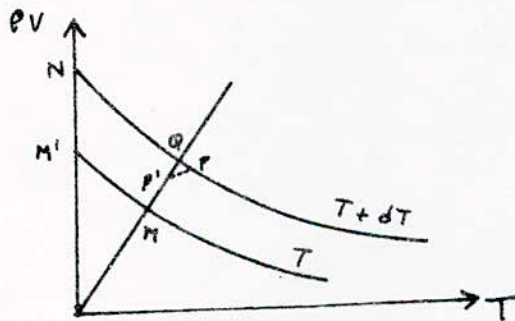
$$(29) \ln P = \alpha \ln T_r - 0,00838 T_r (\alpha - 3,75) \left( \frac{36}{T_r} + 35 T_r^6 + 42 \ln T_r \right)$$

II-7-4 Calcul de la Tension de vapeur d'un liquide de Van der Waals Dans le cas ou elle est petite:

Dans le cas particulier ou  $P^S \rightarrow 0$  On considère la phase vapeur qui obéit sensiblement à la loi des gaz parfaits:

$$v_1 = \frac{RT}{P^S}$$

faisant tendre  $P^S \rightarrow 0$  dans l'équation de Van der Waals.



au point N ;  $v \approx b$  puisqu'il est voisin de l'asymptote :

$$\frac{RT}{v-b} = \frac{a}{b^2} \Rightarrow v = b + b^2 \frac{RT}{a}$$

le palier MN, étant proche de l'axe des abscisses on calcule l'intégrale de Maxwell:

$$\int_{v_3}^{v_1} \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} dv = 0$$

$$RT \ln \frac{v_1-b}{v_3-b} + \frac{a}{v_1^2} - \frac{a}{v_3^2} = 0$$

$$\text{alors : } RT \ln \frac{a}{P^S b^2} \approx \frac{a}{b}$$

$$\ln P^S \approx \ln \frac{a}{b^2} - \frac{a}{bRT}$$

$$\text{on sait que } P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \text{ et } T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$$

$$\text{Il vient alors que } \ln \frac{P^S}{P_c} = \ln 27 - \frac{27}{8} \frac{T_c}{T}$$



soit :

$$\ln \frac{p^s}{p_c} = 3,29 - 3,38 \frac{T_c}{T} \quad (30)$$

Il existe une formule empirique du même genre :

$$\ln \frac{p^s}{p_c} = 7,4 \left(1 - \frac{T_c}{T}\right) \quad (31)$$

On voit que l'équation de van der Waals fournit des valeurs correctes de la pression de vapeur saturante.

## II-8. Autres formules et méthodes :

### II-8.1 formule de Dupperay :

Pour les calculs rapides et si l'on désire qu'un ordre de grandeur, on peut utiliser dans le cas de l'eau entre 100°C et 200°C la formule de Dupperay :

$$p = \left(\frac{t}{100}\right)^4 \quad (32)$$

p : pression de vapeur en atm.

t : température en °C

### II-8.2 Relation de Regnault :

$$\ln P = C_{ste} + \frac{A}{T} + \ln T + CT + DT^2 + \dots \quad (33)$$

### II-8.3 Relation du Dupré

Utilisée dans le cas de l'eau :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) - \frac{b}{R} \ln \frac{T}{T_0} \quad (34)$$

Expérimentalement on a :  $\ln P = -\frac{\Delta H_v}{TR} + C_{ste}$   
avec  $C_{ste} \approx 10,5$

### II-8.4. Nomogramme de Zanker (1977) :

En partant de la corrélation de Ridel, le calcul de la tension de vapeur nécessite la solution des 3 équations suivantes :

$$(35) \log \left( \frac{P_c}{P_v} \right) = 0,118 B - 7 \log Tr (1-7) (0,0364 B - \log Tr)$$

$$B = \frac{36}{T_p} - 35 - (T_p)^6 + 42 \ln Tr$$

$$a = 0,9076 \left( 1 - \frac{T_{br} \cdot \ln P_c}{1 - T_{br}} \right)$$

Avec :

$P_v$  : tension de vapeur en Atm.

$P_c$  : pression critique en Atm.

$Tr = \frac{T}{T_c}$  température réduite

$T_{br} = \frac{T_b}{T_r}$  Température réduite au point d'ébullition.

$T$  : Température °K et  $T_b$  : Température d'ébullition

Zanker proposa un nomogramme à 4 paramètres  $T_{br}$ ,  $P_c$ ,  $Tr$  et  $P_v$ . Connaissant  $T_{br}$  et  $P_c$  on peut déterminer la tension de vapeur (voir annexe-6-)

### III - LA TENSION DE VAPEUR DES MELANGES DE CORPS PURS :

#### III-1- Loi des solutions idéales - Loi de Raoult :

Pour un système idéal, la pression partielle de chaque constituant est égale à sa pression de vapeur à l'état pur à la température du mélange, multipliée par la fraction molaire dans la phase liquide :

$$P_i = P_i^0 x_i$$

avec :  $P_i$  : pression partielle du constituant  $i$  dans le mélange  
 $P_i^0$  : pression de vapeur à l'état pur

et la pression totale est égale à la somme des pressions partielles soit :

$$P = \sum x_i P_i^0$$

#### III-2- Tension de vapeur pour un mélange de corps pur :

De même dans un mélange de corps purs, la pression de la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide donnée définit la tension de vapeur de cette dernière. Elle dépend de la tempé-

-rature et de la composition de la phase liquide. Mais on ne peut représenter cette dépendance par une relation simple que dans le cas où la vapeur peut être assimilée à un gaz parfait si de plus la phase liquide est une solution idéale, on écrira que sa tension de vapeur vraie (T.V.V.) varie linéairement avec le % moléculaire de chaque constituant comme le prévoit la loi de Raoult pour les solutions idéales:

$$(T.V.V.)_m = \sum (T.V.V.)_i x_i$$

avec :  $(T.V.V.)_m$  : tension de vapeur vraie du mélange  
 $(T.V.V.)_i$  : tension de vapeur vraie du constituant  $i$   
 $x_i$  : fraction molaire de  $i$  dans le mélange

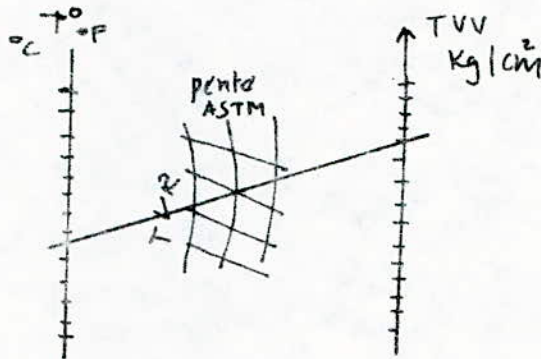
Donc la tensions de vapeur pour un mélange d'hydrocarbures est additive. Cette additivité des T.V.V. met en cause des molécules. Etait entendu que tous les termes de T.V. sont mesurés à la même température et suffisamment éloignés du point critique.

#### IV. TENSION DE VAPEUR DES FRACTIONS PETROLIERES :

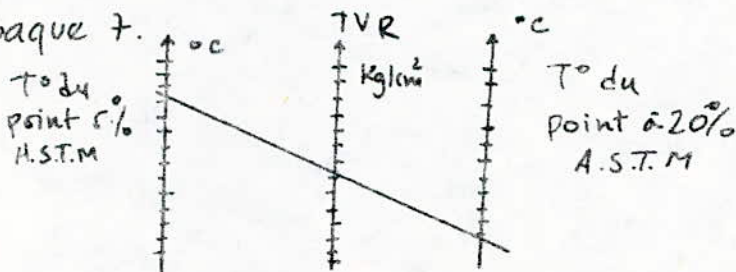
La tension de vapeur d'une fraction pétrolière comme celle d'un corps pur. L'étude des équilibres liquide-vapeur d'un mélange complexe comme étant la pression de bulle de ce mélange à une température donnée. Dans la réalité, on mesure cette tendance des molécules à s'échapper par un essai simple et qui donne la tension de vapeur Reid ou T.V.R. La valeur de la T.V.R. à 37,8°C (100°F) est la somme de la tension de vapeur partielle des hydrocarbures et de la pression partielle de l'air comme le volume de la chambre à air est normalisée, il est donc possible d'établir une corrélation entre la T.V.R. et la Tension de vapeur vraie du mélange (T.V.V.) voir Annexe -S- il comporte une figure présentant une corrélation entre la tension de vapeur Reid et la T.V.V. pour les essences en fonction de la pente A.S.T.M. (15% - 5%) et le rapport  $1 < T.V.V. / T.V.R. < 1,5$ .

en l'absence des données de la T.V.R. l'Annexe 7 permet son estimation à partir de la connaissance des points A.S.T.M 5% et 20% distillés. Enfin les hydrocarbures qui constituent une fraction pétrolière ont un comportement sensiblement idéal en mélange; il en résulte que ces courbes de tension de vapeur des fractions sont représentées par des droites appartenant au Réseau de Cox-chart (voir II-5).

Connaissant la T.V.R. et la perte A.S.T.M on peut au moyen de l'abaque 5 connaître la T.V.V. de la fraction pétrolière



De même connaissant la température du point à 20% et 5% A.S.T.M. d'une fraction pétrolière déterminer sa TVR avec l'abaque 7.



### VI - 1. Influence de la Pression totale sur les Pressions de Vapeur:

Supposons un liquide se vaporisant dans le vide on atteint une tension de vapeur  $P$  bien définie pour chaque  $T$ . Il est possible de changer la pression totale  $P$  au dessus du liquide, en introduisant un gaz inerte, c'est à dire ne participant pas à l'équilibre air par exemple. On montre alors que  $P$  ne varie que très peu avec la pression Totale  $P$  appliquée. Ce fait est très important dans

l'étude des solutions et des équilibres hétérogènes, car dans le calcul des variations de la tension de vapeur partielle des constituants en fonction des facteurs extérieurs on peut négliger alors l'influence de la pression extérieure.

### VI-2 - Calcul de la T.V.V. de l'essence:

La T.V.R mesure en réalité la tension de vapeur partielle à  $T = 100^\circ\text{F}$ . Mais il existe une corrélation entre la T.V.V de l'essence et sa T.V.R. fonction de la pente ASTM - Abaque 5.

$$\text{pente} = \frac{t_{15} - t_5}{10} = \frac{54 - 50}{10} = -0,4$$

$$T.V.R = 0,585 \text{ Kg/cm}^2 \text{ à } 100^\circ\text{F}$$

l'abaque donne la T.V.V =  $0,6 \text{ Kg/cm}^2$

Exemple de calcul:

mélange d'essence et de butane calcul de la fraction butane à ajouter:

$$\text{La T.V.V} = 0,6 \text{ Kg/cm}^2$$

la T.V.R du mélange est fixée à  $0,7 \text{ Kg/cm}^2$

$$\text{pour le butane } T.V.R = 0,45 \text{ Kg/cm}^2$$

$$x = 10^{-4} \left( \frac{d}{n} \right)_{\text{ess}} \frac{T.V.V.m - T.V.V.\text{sec}}{T.V.V.\text{ess} - T.V.V.m}$$

$$= 10^{-4} \times 0,675 \frac{0,77 - 0,60}{0,45 - 0,77} = 3,49$$

$x = 3,49\%$  fraction du butane à ajouter.

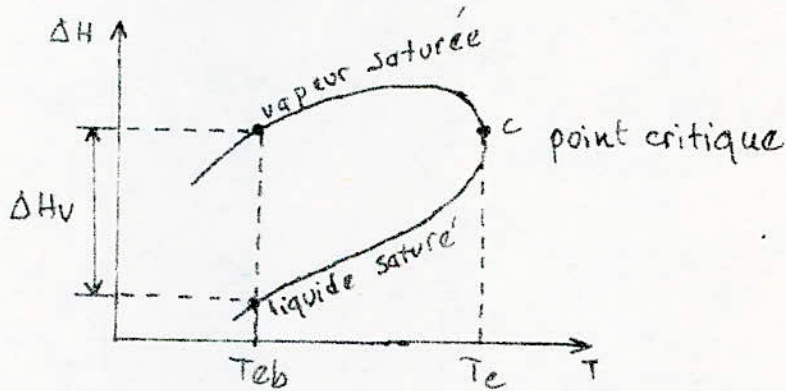
## Chapitre : 2

### LA CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION

#### I. DEFINITION:

La chaleur latente de vaporisation est la quantité de chaleur fournie à l'unité de poids pour passer de l'état liquide à l'état gazeux à température et pression constantes.

On la définit aussi comme étant la différence d'enthalpie entre la vapeur et le liquide saturé du composé entre la vapeur et le liquide saturé du composé considéré à température constante.



Elle s'exprime en cal/Kg ou en cal/mol.

On admet d'une façon générale que si le domaine de température est faible la chaleur de vaporisation est constante.

#### II - CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION DU CORPS PUR :

Dans le cas des hydrocarbures purs, la transformation du liquide en vapeur s'effectue à pression et température constantes, alors que pour les mélanges elle peut se réaliser selon deux voies :

- soit à Pression constante et température variable. Ce qui est le cas le plus fréquent.
- soit à température constante et pression variable.

La chaleur latente de vaporisation des hydrocarbures purs est fonction de la température ou encore de la pression, c'est à dire de la tension de vapeur à la température considérée.

## II - 1. Règle de Maxwell:

Pour les hydrocarbures non paraffiniques, Maxwell propose une règle basée sur l'équivalence des chaleurs latentes de vaporisation molaires.

"La chaleur latente de vaporisation est calculée en utilisant la proportionnalité entre les chaleurs latentes de vaporisation de deux hydrocarbures à la même pression réduite"

Pour des composés à bas point d'ébullition on prend comme référence des composés tels que l'éthane, le propane, etc...

Donc la méthode de Maxwell consiste à prendre la paraffine normale ayant la même température d'ébullition que le composé inconnu relever son poids moléculaire et sa pression critique; puis calculer sa tension de vapeur à la température considérée en multipliant la pression réduite de la paraffine.

La même méthode peut être appliquée aux fractions pétrolières ayant un  $K_{uo} \neq 12$  (non paraffiniques) en prenant la température moyenne pondérée ( $T_{mav}$ ) comme point d'ébullition et la pression pseudo-critique comme pression réduite.

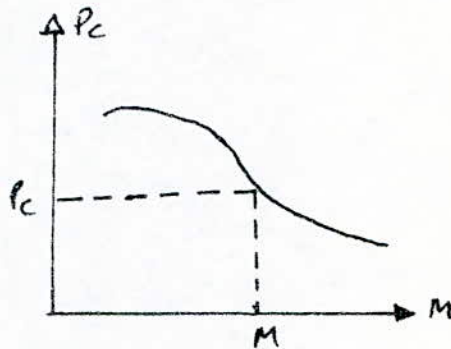
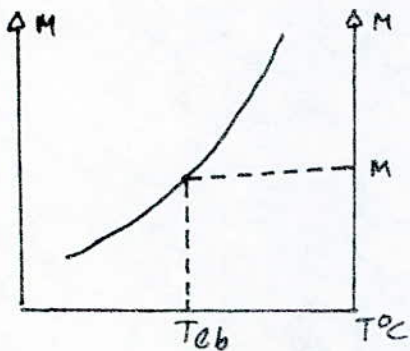
## II-2. Méthode de calcul:

Hypothèse : connaissance de  $T_{eb}$ ,  $P$  et  $P_c$  ainsi que  $M$  du corps considéré:

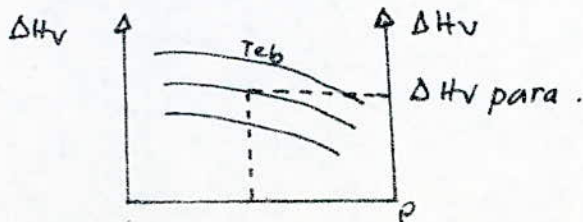
Conclusion: Calcul de  $\Delta H_{vap}$ ?

Le diagramme de  $M = f(T_{eb})$  donne le poids moléculaire  $M$  de la paraffine normale ayant une température d'ébullition  $T_{eb}$  (voir Annexe-9).

On calcul  $P_r = \frac{P}{P_c}$  et on se réfère à l'abaque "critique pressure of normale paraffine - Annexe-10".  $P_r$  doit être la même que celle de la paraffine. Donc la pression de la paraffine sera:  $P = P_r \cdot P_c$ .



L'abaque "latent heat of vaporisation of paraffin of hydrocarbons" Annexe-13 nous donne la chaleur de vaporisation pour  $P$  de la paraffine soit  $\Delta H_{v para}$ .



Cette chaleur latente molaire de vaporisation sera la même pour le corps considéré soit  $\Delta H_{vc} = \frac{\Delta H_{v para}}{M_c}$



L'approximation faite donne des résultats satisfaisants.

### III. LES CORRELATIONS:

#### III-1. Equation de Clapeyron:

La relation de Clapeyron, sous sa forme différentielle permet en principe le calcul de l'enthalpie de vaporisation si on dispose des données nécessaires: expressions représentantes de manière précise la tension de vapeur et les volumes des phases saturées, en fonction de la Température quand les approximations citées au chapitre 1-III-2 -Equation de tension de vapeur sont raisonnables c'est à dire que le volume gazeux est trop grand devant celui du liquide. L'expression (6) permet un calcul approché si on connaît la tension de vapeur pour deux températures:

$$\Delta H_V = R \frac{d \ln P}{d(1/T)}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{R} \Delta H_V d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\log \frac{P_1}{P_2} = \frac{-\Delta H_V}{2,3R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\Rightarrow \Delta H_V = 2,3.R. \log \frac{P_1}{P_2} \left( \frac{T_1.T_2}{T_2-T_1} \right) \quad (36)$$

#### III-2. Corrélation basée sur la loi des états correspondants:

Il est possible d'estimer l'enthalpie de vaporisation en faisant appel à la loi des états correspondants:

$$\frac{d \ln P_r}{d(1/T_r)} = - \frac{\Delta H_V}{RT_c} \cdot \frac{1}{\Delta Z_V}$$

ou  $P_r$ : est la pression de vapeur Réduite

$\Delta z_c$ : increment

L'enthalpie réduite -  $\frac{\Delta H_v}{RT_c}$  est une fonction de

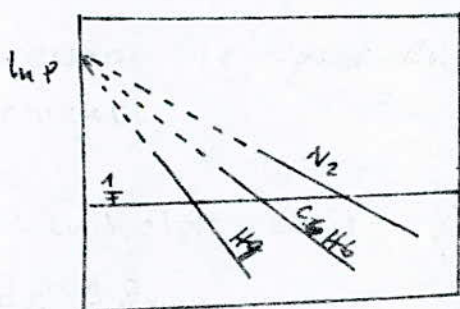
$$\frac{d \ln P_r}{d(1/T_r)} \text{ et de } \Delta z_r$$

### III - 3 - La regle de Trouton (1860) :

Trouton observa que la chaleur de vaporisation était généralement reliée à la température absolue d'ébullition par l'équation:

$$\Delta H_v^\circ = 21 T_b \text{ cal/mole. (37)}$$

Elle implique d'abord qu'un graphique comme la figure ci-dessus possède une même ordonnée à l'origine pour tous les liquides:



faisceau de droite de Trouton

Ceci permet souvent d'avoir une valeur assez exacte de la constante avec  $\ln P = 0 \Rightarrow cste = 21/R = 10,5$ .

Même lorsque la regle de Trouton ne s'applique pas exactement il est reconnu que pour les liquides de constitution voisine (homologues d'une même série organique par exemple) la cste reste sensiblement la même quoique pas nécessairement égal à 10,5 (voir Annexe - 11)

On a mesuré les chaleurs de vaporisation de très nombreuses substances à la température d'ébullition sous une atmosphère. De telles données permettent comme

on l'a vu de tracer au voisinage de ce point la courbe de tension de vapeur du corps étudié et d'améliorer la règle de Trouton :

$$\Delta H_v / T = 21 \text{ pour les corps non Associés}$$

$$\Delta H_v / T = 26 \text{ pour les corps Associés}$$

Cette équation empirique donne des écarts importants

Nerst a apporté des rectifications à cette formule :

$$\Delta H_v / T_e = 9,5 \log T_e - 9,01 T_e \quad (38)$$

### III - 4 - Règle de Kistiakowsky :

$$\frac{\Delta H_v}{T} = 8,25 + R \ln T_b \quad (39)$$

en cal/mol°K

En designant par  $T_b$  la Température d'ébullition sous pression atmosphérique.

Comme la règle de Trouton cette règle ne s'applique qu'aux substances apolaires

### III - 5 - Correlation de Pitzer :

Elle fait intervenir le facteur acentrique  $w$

$$\frac{\Delta H_v}{RT_e} = 7,08 (1 - T_r)^{0,354} + 10,95 w (1 - T_r)^{0,456} \quad (40)$$

### III - 6 - Correlation de Chen :

$$\Delta H_{rb} = \frac{(RT_c \cdot T_{br} \cdot 3,978) - 3,938 - 1,555 \ln P_c}{(1,07 - T_{br})} \quad (41)$$

$T_c$  et  $P_c$  : température et pression critique.

$T_{br}$  : Température réduite rapportée à la  $T$  d'ébullition normale

### III-7 - Corrélation de Ridet :

$$\Delta H_{vb} = 1,093 RT_c \left[ T_{br} \frac{\ln P_c - 1}{0,930 - T_{br}} \right] \quad (42) \checkmark$$

$\Delta H_{vb}$  est prise à la  $T^\circ$  normale d'ébullition.

L'erreur varie de 1 à 4% selon la famille d'hydrocarbures considérée.

### III-8 - Relation de Watson - Theisson :

Elle décrit la variation de  $\Delta H_v$  avec la Température et La chaleur latente de vaporisation décroît avec la température et s'annule au point critique :

$$\Delta H_{v2} = \Delta H_{v1} \left[ \frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right]^n \quad (43)$$

Remarque	valeur de n	Auteur
—	0,333	Theisson
—	0,380	Watson
liquides normaux	0,386	Kandall
liquides non associés	0,393	Bowden et Jones
—	0,4	de Wijs
—	$A + B T_r + C T_r^2$	Guermouche et Vennaud

Sous sa forme générale

$$\Delta H^{\circ}_v = K (T_c - T)^n$$

ou  $K$  et  $n$  sont des constantes.

### III-9 - Equation de Bradford :

Elle permet d'obtenir de l'enthalpie de vap.

orisation à une température donnée :

$$\Delta H_{va} = \frac{800 M^{0,72}}{M} (1 - Tr)^{0,39} \quad (44)$$

III - 10 - Equation de Katinas :

La chaleur de vaporisation est donnée par :

$$\Delta H = \left[ \frac{\tilde{H}_0}{M} - \frac{RT_c}{M} \left( \frac{\tilde{H}_0 - \tilde{H}}{RT_c} \right) \right]_{\text{vap. saturée}} - \left[ \frac{\tilde{H}_0}{M} - \frac{RT_c}{M} \left( \frac{\tilde{H}_0 - \tilde{H}}{RT_c} \right) \right]_{\text{liq. saturée}} \quad (45)$$

Cette expression peut être simplifiée :

$$\Delta H = \frac{RT_c}{M} \left[ \left( \frac{\tilde{H}_0 - \tilde{H}}{RT_c} \right)_{\text{liq. saturée}} - \left( \frac{\tilde{H}_0 - \tilde{H}}{RT_c} \right)_{\text{vap. saturée}} \right]$$

avec  $\tilde{H}_0$  : enthalpie du gaz idéal.

Lee et Kister donnent un abaque de  $\frac{\Delta H_v \cdot M}{RT_c} = f(Tr, w)$

(Voir Annexe - 12)

Donc connaissant  $Tr$  et  $w$  on peut lire  $\frac{\Delta H_v \cdot M}{RT_c}$

$\Delta H_v$  sera alors directement déduite si on connaît la masse  $M$ .

III - 11 - Correlation de Landé et Wuthier :

$$L_v = \frac{0,29 \cdot T_b^{1,8} \cdot M^{0,9}}{N^{0,9} \rho^{0,13}} \quad (46)$$

$L_v$  : en cal / g. mol.

$M$  : poids moléculaire

$T_b$  : °K

$N$  : nombre d'atomes par molécule

$\rho$  : densité du liquide en g/cm<sup>3</sup> à 20°C

III - 12 - Equation de Haggmacher :

En combinant l'équation d'Antoine et de Clapeyron

Haggmacher propose

$$\Delta H_v^0 = \frac{4,576 \cdot B \cdot T^2 \Delta z}{(t+c)^2} \quad (47)$$

dans laquelle :  $T$  : en  $^{\circ}\text{K}$        $t$  : en  $^{\circ}\text{C}$

$B$  et  $C$  sont des constantes de l'équation d'Antoine.

Cette équation est applicable aux Composés polaires et non polaires

W.R. GAMBILL donne la valeur de  $230^{\circ}\text{C}$  et calcul  $B$  avec l'équation :

$$B = (t_1 + 230^{\circ}\text{C})(t_2 + 230) \log \frac{P_1}{P_2} - (t_1 - t_2)$$

III-13. Correlations sur le  $\Delta H_v$  pour les hydrocarbures légers :

Plusieurs correlations ont été proposées. celle qui donne les meilleurs résultats (erreur minimale) est :

$$\Delta H_v = \Delta = A (T_c - T)^{1/3} + B (T_c - T)^{2/3} + C (T_c - T) \quad (48)$$

Cette équation a été proposée par DJERANGE, BREDDY et BASAGE. Les constantes  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont tabulées :

hydrocarbure	A	B	C
propane	18,494	4,0778	-0,39275
n-butane	4,9739	6,5487	-0,53030
n-pentane	14,470	2,2980	-0,14569
n-hexane	14,945	1,5513	-0,084998
n-octane	26,600	-2,7427	0,24054
n-decane	27,836	-3,4800	0,28775
cyclohexane	12,555	2,0095	-0,10531
1-butène	18,324	2,1081	-0,14075
1-pentène	8,9282	3,6057	-0,22762

III-14. Correlation de Slavovizian - Joe Magré et Riki Kobayashi (1984).

Cette corrélation permet de calculer la chaleur de vaporisation des aromatiques du point de fusion au point critique :

$$L^* = L^*_{(0)} + \omega^* L^* \quad (49)$$

avec :

$$L^* = L / RT_c \quad ; \quad L^*_{(0)} = L(0) / RT_c \quad ; \quad L^*_1 = L(1) / RT_c$$

$$\omega^* = \frac{\omega - \omega_0}{\omega_1 - \omega_0} \quad \omega = -\log P_r (a_{tr} = 0,7)^{-1,0}$$

$\omega$  : facteur acentrique de la substance

$\omega_0$  : facteur acentrique du Benzène = 0,212

$\omega_1$  : facteur acentrique du Carbazole = 0,461

$$0,21 < \omega < 0,46$$

Taraquato et Stett ont proposés en 1982

Les expressions :

$$(50) \quad \begin{aligned} L^*(0) &= A_1 \varepsilon^\beta + A_2 \varepsilon^{\beta+\Delta} + A_3 \varepsilon^{1-\alpha+\beta} + B_1 \varepsilon + B_2 \varepsilon^2 + B_3 \varepsilon^3 \\ L^*(1) &= A_1^* \varepsilon^\beta + A_2^* \varepsilon^{\beta+\Delta} + A_3^* \varepsilon^{1-\alpha+\beta} + B_1^* \varepsilon + B_2^* \varepsilon^2 + B_3^* \varepsilon^3 \end{aligned}$$

Avec

$$\alpha = \frac{1}{8} \quad \beta = \frac{1}{3} \quad \text{et} \quad \Delta = \frac{1}{2}$$

Par un système d'équations on détermine les coefficients :

$A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$  et  $A_1^*, A_2^*, A_3^*, B_1^*, B_2^*, B_3^*$

et  $\varepsilon = (T_c - T) / T_c$

Alwarappa, Joe, et Riki proposent en 1984

l'expression suivante :

$$(51) \quad L = D_1 \varepsilon^{0,333} + D_2 \varepsilon^{0,833} + D_3 \varepsilon^{1,2083} + E_1 \varepsilon + E_2 \varepsilon^2 + E_3 \varepsilon^3$$

Aussi par un système d'équations on détermine les coefficients

L'erreur commise par cette expression est

calculée par :  $L_{rms} = \left( \left[ \sum (L_{exp} - L_{cal}) / L_{exp} \right]^2 / n \right)^{1/2}$

pour  $0 < \varepsilon < 0,64$  l'erreur commise pour les différents aromatiques est  $0,91 < L_{rms} < 2,89 \%$

### III-4 - formules des divers corps :

Pour l'eau Regnaut a proposé :

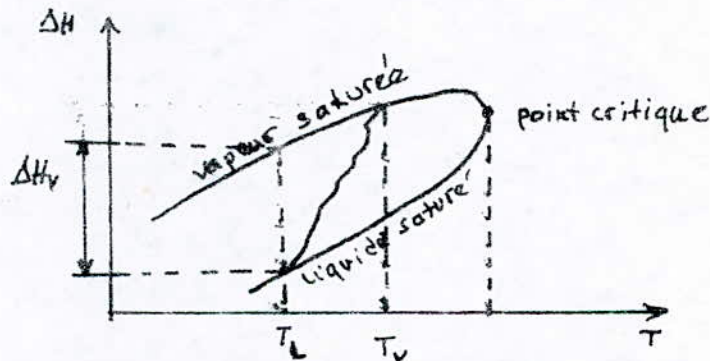
$$(52) \quad \Delta H_v = 606,5 - 0,695t \quad \begin{array}{l} \text{en cal/g} \\ t \text{ en } ^\circ\text{C} \end{array}$$

Pour le Benzène une formule a été proposée :

$$(53) \quad \Delta H_v = 109,0,135t$$

### IV LA CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION D'UNE FRACTION PETROLIÈRE :

Pour une fraction pétrolière, le changement de phase ne s'effectue pas à une température constante mais dans un intervalle de température ( $T_b - T_n$ )



Si l'on peut calculer ces températures  $T_b$  et  $T_n$  la chaleur de vaporisation est égale à :

$$\Delta H_v = H_{vap} - H_{liq} \quad (54)$$

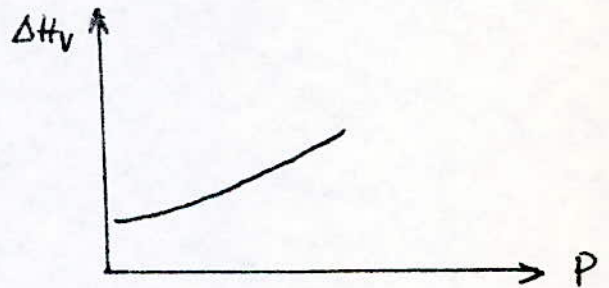
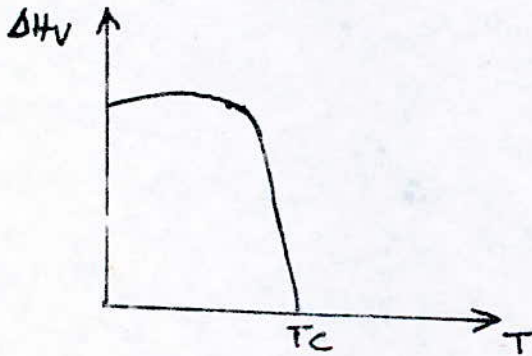
Une méthode de calcul plus simple consiste à dire que la chaleur de vaporisation d'une fraction pétrolière est égale à la chaleur de vaporisation d'un hydrocarbure pur de même poids moléculaire (ou de même  $T_{max}$ ) à vapeur égale à la pression considérée pour la fraction, et on opère de la même façon que pour le corps inconnu. (voir paragraphe II-2)



### V - VARIATION DE LA CHALEUR DE VAPORISATION AVEC LA TEMPERATURE :

La chaleur de vaporisation décroît avec la température et s'annule au point critique

$$\text{à } T=T_c \Rightarrow \Delta H_v = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial \Delta H_v}{\partial T}\right)_c = \infty \quad (55)$$



Par contre  $\Delta H_v$  varie légèrement avec la pression.

**PARTIE**

**EXPERIMENTALE**

## Chapitre 1

# ETUDE DE LA TENSION DE VAPEUR DES HYDROCARBURES

## I. Exposé du problème :

Notre travail, dans sa partie expérimentale a consisté en :

- La conception et la mise au point d'un appareil permettant de mesurer la tension de vapeur des différents Composés
- Utilisation de cet appareil pour la mesure avec précision des tensions de vapeur des:
  - corps purs.
  - mélanges de corps purs.
  - fractions pétrolières.

## II Description de l'appareillage: (Fig I-1)

L'appareillage mis au point se compose :

- d'un manomètre (7) : tube en U gradué et rempli d'une hauteur de 760 mm de mercure. Le mercure utilisé est de marque PROLABO d'une densité de 13,6 Kg/l.
- d'une pompe à vide (8) de marque SPEEDIVAC
- d'un ballon tricol de 250 ml (9) sur lequel on a placé un thermomètre gradué de 0 à 300°C, une ampoule à brome qui sert à contenir le corps 'étudié'.
- d'un piège (6) servant à éviter:
  - \* le retour du mercure quand on fait le vide
  - \* la condensation des hydrocarbures sur le tube en U.

- d'un chauffe ballon (5) adapté et réglable.
- d'une réserve à vide (8) de 10 l qui sert à éviter la montée brusque du mercure dans l'opération du vide.
- deux robinets à 2 voies (10)
- d'un robinet à 3 voies (9)

Le ballon, le chauffe ballon sont fixés au statif et le manomètre, le piège et le robinet à 3 voies à une planche fixe. Le tout est relié par des tubes en verre comme le montre la Fig. II. 1.

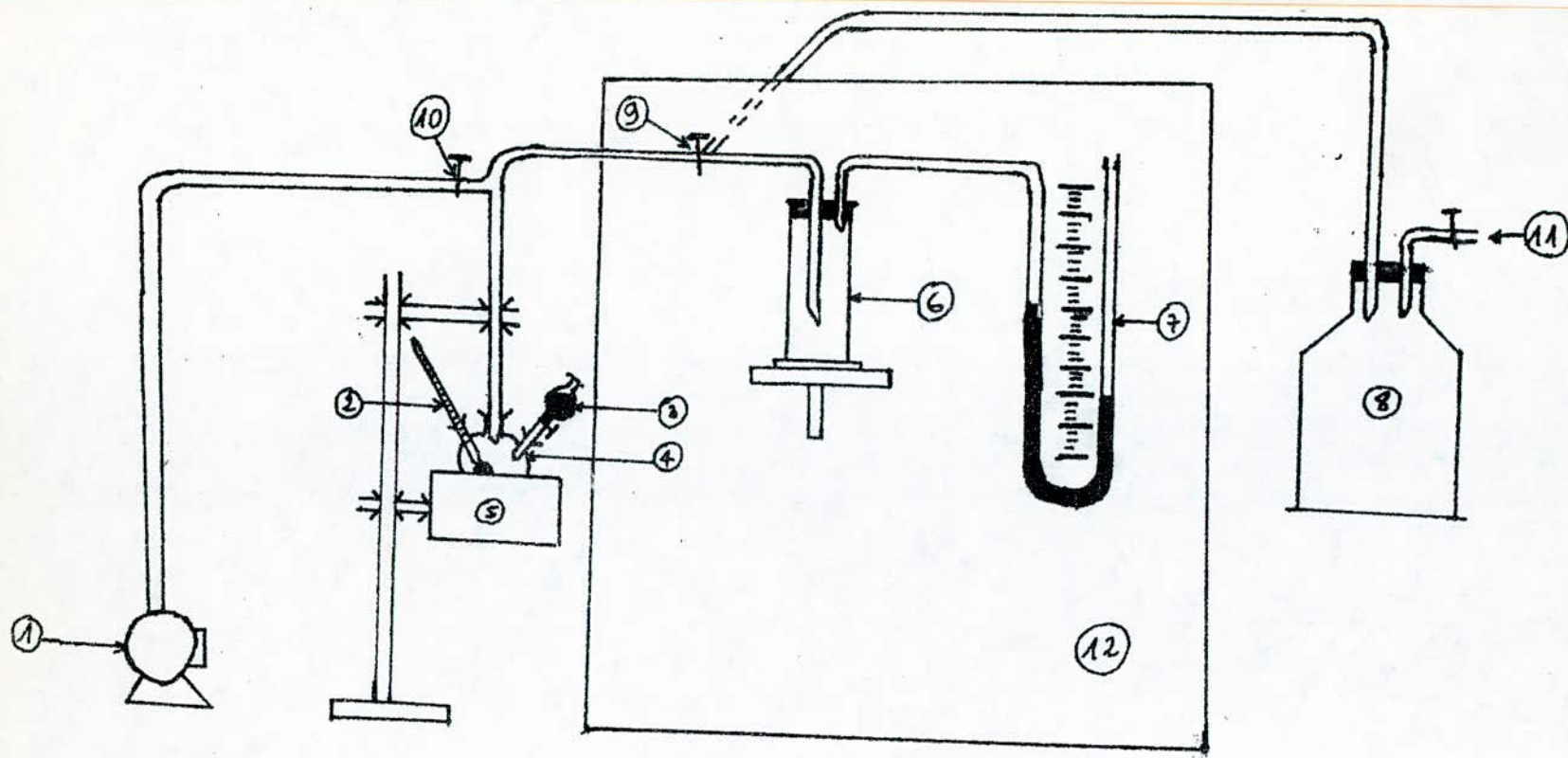
Pour éviter que le corps étudié ne condense dans le tube horizontal entre le robinet (10) et le robinet (9) on a recouvert cette partie jusqu'au ballon d'un ruban chauffant.

## II - Mode opératoire :

Pour mesurer la tension de vapeur du liquide étudié nous avons suivi le protocole opératoire suivant :

1. On démonte partiellement l'appareil et on élimine à l'aide d'un courant d'air toute trace du liquide précédent.
2. On met dans l'ampoule à brome le liquide à étudier
3. A l'aide de la pompe à vide on fait le vide dans le système le plus poussé possible (dans notre cas on atteint la valeur de 3 mm Hg). On isole le système en fermant le robinet (9) placé au dessus du ballon et on obture l'accès à la réserve par le robinet à 3 voies (9).  
S'il n'y a pas de fuites la pression est constante, dans le cas contraire, on détecte, on élimine les fuites et on refait le vide.

4. Une fois les fuites éliminées, on allume le chauffe ballon et on laisse le liquide tomber goutte à goutte sur



-SCHEMA DE L'APPAREILLAGE-

fig II-1

Nomenclature:

- |   |                         |
|---|-------------------------|
| ① pompe à vide  | ⑦ manomètre à mercure   |
| ② thermomètre avec aoute ( $0^{\circ}$ - $300^{\circ}$ C) | ⑧ reserve à vide de tol |
| ③ Ampoule à decanter                                      | ⑨ robinet à 3 voies     |
| ④ ballon tricol   | ⑩ robinet à 2 voies     |
| ⑤ chauffe ballon réglable                                 | ⑪ sortie                |
| ⑥ piège   | ⑫ support du dispositif |

l'aoute qui entoure le réservoir du thermomètre. Chaque goutte doit se vaporiser avant que la suivante tombe.

5. Dans un domaine de  $20^{\circ}\text{C}$  à la  $T_e$  Température d'ébullition du corps, pour chaque Température on note la pression (tension de vapeur saturante).

6. On refait un deuxième essai pour le même liquide, si les résultats sont reproductibles avec une marge de tolérance on passe à un autre liquide dans le cas contraire on refait l'expérience jusqu'à reproduction des résultats

#### IV Corps étudiés

Tous les produits étudiés sont de marque MERCK donnés avec une pureté de 99,5%

Dans un premier temps on a expérimenté notre dispositif sur les corps simples suivants:

- n-hexane
- Les paraffines :
  - n-pentane
  - m-heptane
- cyclohexane
- Les naphtés :
  - méthylcyclopentane
- les aromatiques :
  - Benzène
  - Toluène
  - xylène

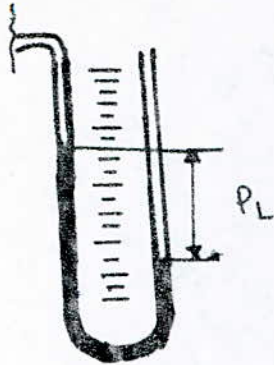
Dans un second temps on a étudié les mélanges de corps purs et un simulant de fraction pétrolière et une fraction pétrolière légère; on garde le même mode

et on s'arrête à la température d'ébullition du corps le plus volatil:

- Les mélanges paraffiniques
  - 50% n-pentane et 50% n-hexane en volume
  - 50% n-pentane et 50% n-heptane en volume
  - 50% n-hexane + 50% n-heptane en volume, en poids et en moles
  - $\frac{1}{3}$  m-pentane +  $\frac{1}{3}$  m-hexane +  $\frac{1}{3}$  n-heptane en volume
  
- Les mélanges naphéténiques :
  - 50% cyclohexane + 50% méthyl-cyclopentane en volume, en poids et en moles
  
- les mélanges aromatiques
  - 50% Benzène + 50% Toluène en volume, en poids et en moles
  - 50% Benzène + 50% xylène en volume
  - 50% toluène + 50% xylène en volume
  - $\frac{1}{3}$  Benzène +  $\frac{1}{3}$  toluène +  $\frac{1}{3}$  xylène en volume.
  
- le mélange simulant une fraction pétrolière :
  - $\frac{1}{3}$  m-hexane +  $\frac{1}{3}$  cyclohexane +  $\frac{1}{3}$  Benzène en volume, en poids et en moles.
  
- la fraction pétrolière : - Naphta.

#### ↓ Méthode de calcul:

La pression dans l'appareil est obtenue en soustrayant de la pression barométrique, la pression lue au manomètre.



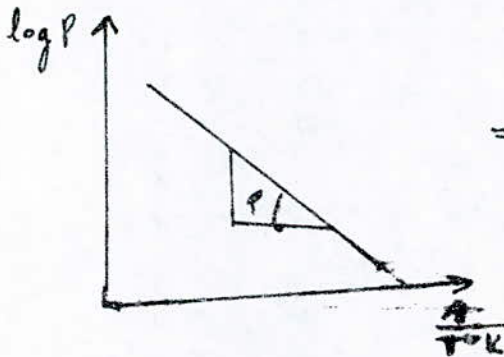
$$P = P_a - P_L$$

$P$ : pression dans l'appareil en mm Hg

$P_a$ : Pression atmosphérique  $\approx 760$  mm Hg

$P_L$ : pression lue au manomètre de l'appareil.

Après avoir calculé  $P$  on porte la tension de vapeur  $P$  en fonction de la Température  $T$ . En utilisant des points convenables sur la courbe, on porte  $\log P$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ . Selon la formule de Clapeyron on obtient une droite dont la pente est une fonction de la chaleur latente de vaporisation.



$$P = \frac{-\Delta H_v}{2,3 R}$$

$$\Rightarrow \Delta H_v = -2,3 \times 1,98 \times p$$

$$\Delta H_{v_{exp}} = -4,554 p. \quad (56)$$

Après cela, on compare  $\Delta H_{v_{exp}}$  avec  $\Delta H_{v_{th}}$  afin de déterminer l'erreur commise expérimentalement.

VI Tableaux et courbes des essais:



Les Paraffines

TABLEAU-1-

Variation de P fonction de T pour le n pentane

t°	1 <sup>re</sup> série	2 <sup>de</sup> série	mesure	log P	10 <sup>5</sup> $\frac{P}{P_{atm}}$
	P <sub>mm Hg</sub>	P <sub>mm Hg</sub>	P <sub>mm Hg</sub>		
20	454	456	455	2,65	3,41
25	504	498	501	2,69	3,35
30	610	624	612	2,79	3,50
35	740	736	738	2,86	3,74
36	755	761	758	2,87	3,23

Calcul de la chaleur de vaporisation :

$$p = \frac{-0,30}{0,25 \cdot 10^{-3}} = -1200$$

$$\Delta H_{v \text{ exp}} = 5464,8 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{v \text{ th}} = 6160 \text{ cal/mol}$$

ecart : 12%

Les Paraffines

TABLEAU-2-

Variation de P fonction de T pour le n-hexane

t°	1 <sup>re</sup> série	2 <sup>de</sup> série	mesure	log P	10 <sup>5</sup> $\frac{P}{P_{atm}}$
	P <sub>mm Hg</sub>	P <sub>mm Hg</sub>	P <sub>mm Hg</sub>		
20	185	183	187	2,23	3,41
30	196	204	200	2,30	3,30
40	290	292	291	2,46	3,71
50	395	401	398	2,58	3,03
60	532	534	533	2,72	3,00
65	620	630	625	2,79	2,75
69	754	756	755	2,87	2,72

Calcul de la chaleur de vaporisation :

$$p = \frac{-0,56}{0,14 \cdot 10^{-3}} = -1400$$

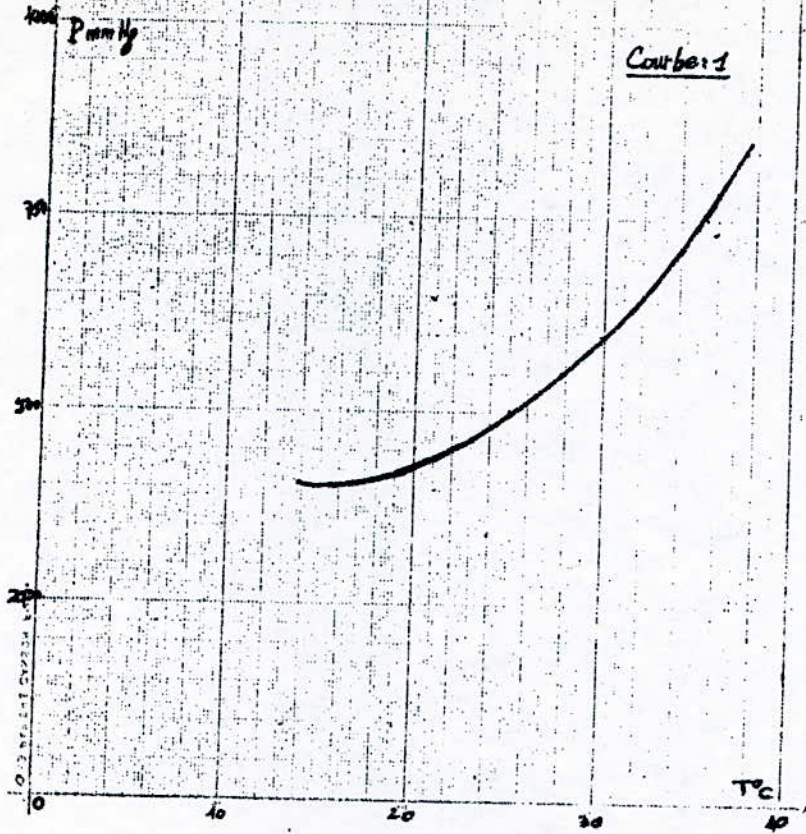
$$\Delta H_{v \text{ exp}} = 6375,6 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{v \text{ th}} = 6869 \text{ cal/mol}$$

ecart : 7%

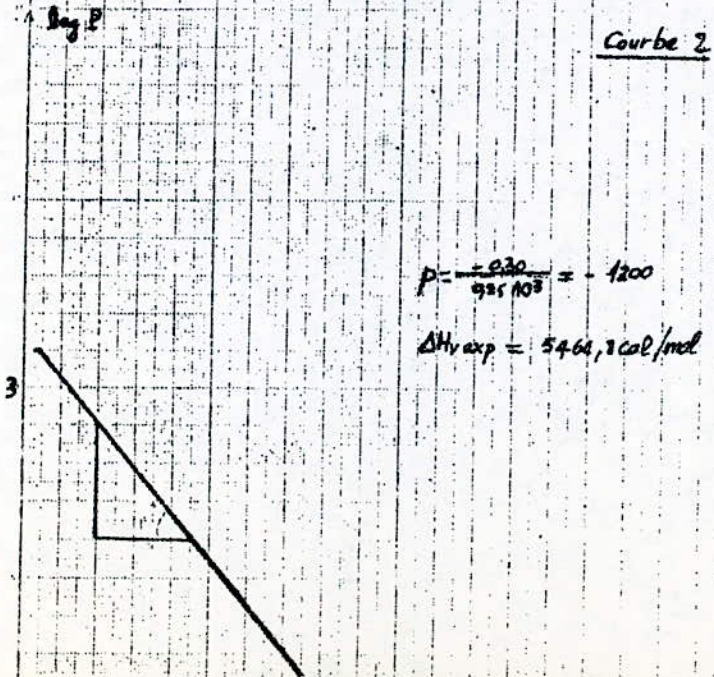
Les paraffines

$P = f(T)$  du n-pentane



LES Paraffines

$\log P = f(1/T)$  du n-pentane



$p = \frac{-0.30}{9.5 \cdot 10^3} = -1200$

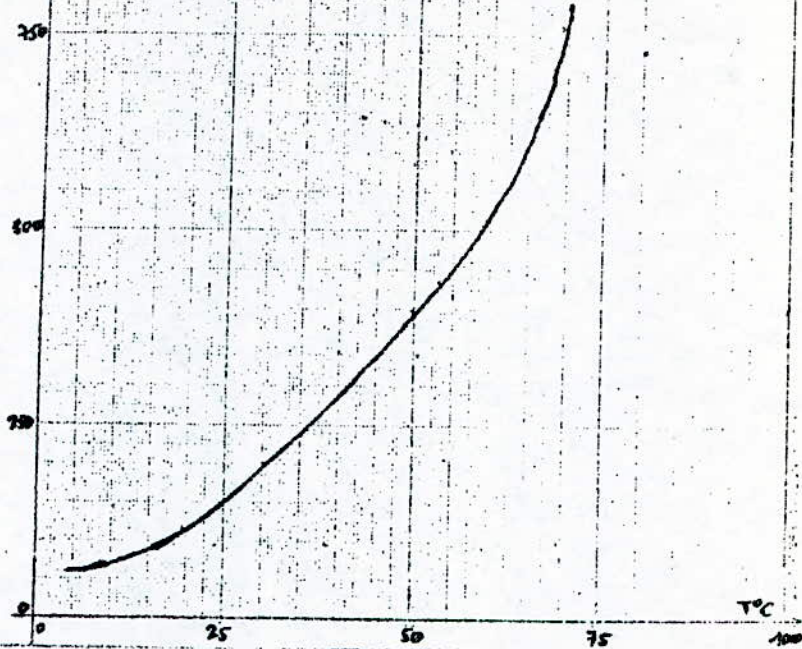
$\Delta H_{exp} = 5464,7 \text{ cal/mol}$

Les paraffines

$P = f(T)$  du n-héxane

mmHg

course: 3

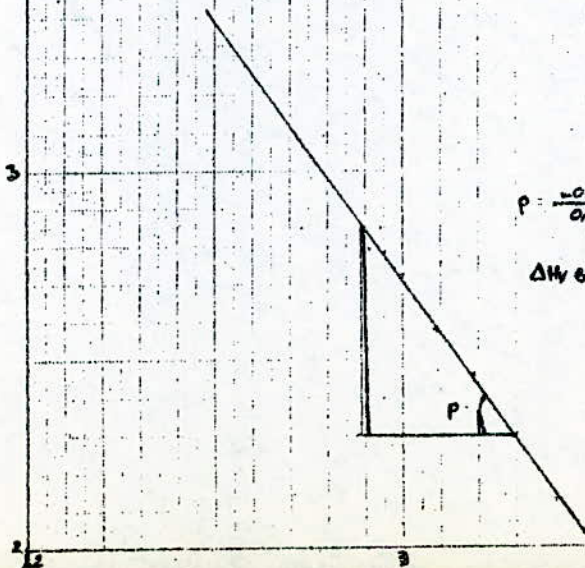


Les Paraffines

$\log P = f(\frac{1}{T})$  pour le n-hexane

Courbe: 4

$\log P$



$$P = \frac{-0,56}{0,4 \cdot 10^3} = -1400$$

$$\Delta H_{vap} = 6375,6 \text{ cal/mol}$$

## Les Paraffines

## TABLEAU-3-

Variation de P fonction de T pour le n. heptane

t°C	1 <sup>er</sup> essai P/mm Hg	2 <sup>em</sup> essai P/mm Hg	Moyenne P/mm Hg	log P'	$\log \frac{P'}{T^2}$
20	49	54	50	1,69	3,41
30	62	58	60	1,77	3,30
40	92	97	95	1,97	3,19
50	148	200	199	2,29	3,09
60	222	228	225	2,35	3,00
70	324	324	328	2,51	2,92
80	530	530	540	2,72	2,83
90	604	607	604	2,78	2,75
95	650	650	650	2,81	2,74
98,5	750	754	752	2,87	2,69

Calcul de la chaleur de vaporisation :

$$P = \frac{-0,70}{0,395 \cdot 10^{-3}} = -1772$$

$$\Delta H_v \text{ exp} = 8070 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_v \text{ th} = 7575 \text{ cal/mol}$$

## Les Paraffines

## TABLEAU-4-

Variation de P fonction de T du mélange

50% du n-pentane + 50% du n-hexane en volume

t°C	1 <sup>er</sup> essai P/mm Hg	2 <sup>em</sup> essai P/mm Hg	Moyenne P/mm Hg	log P'	$\log \frac{P'}{T^2}$
20	264	299	280	2,44	3,41
25	252	368	360	2,55	3,45
30	380	380	380	2,57	3,30
35	435	437	436	2,63	3,20
36	437	443	440	2,64	3,23

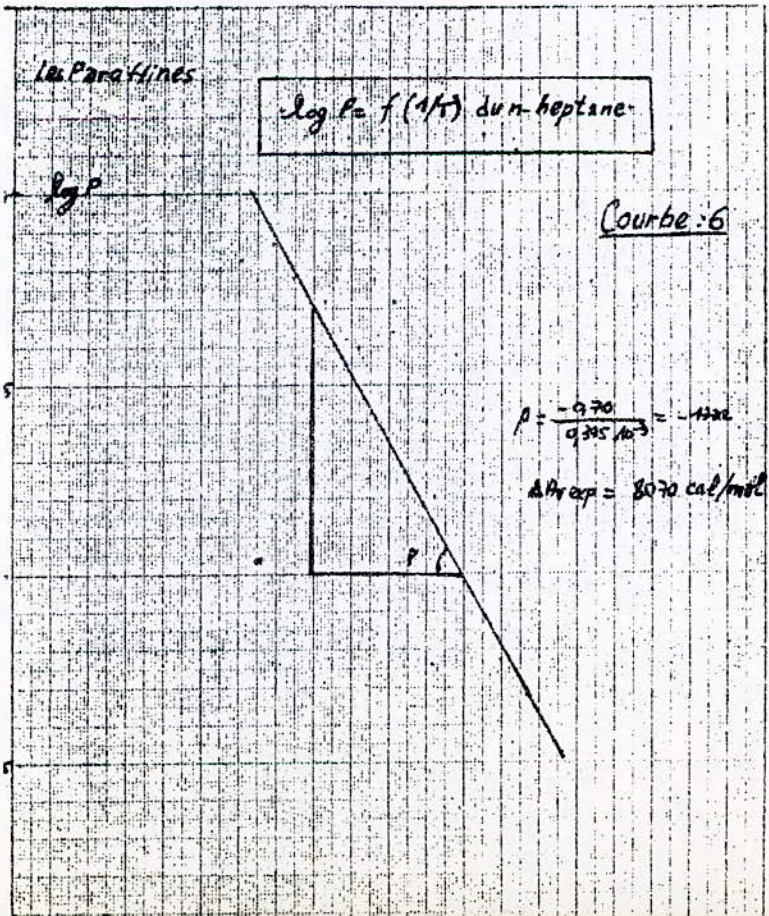
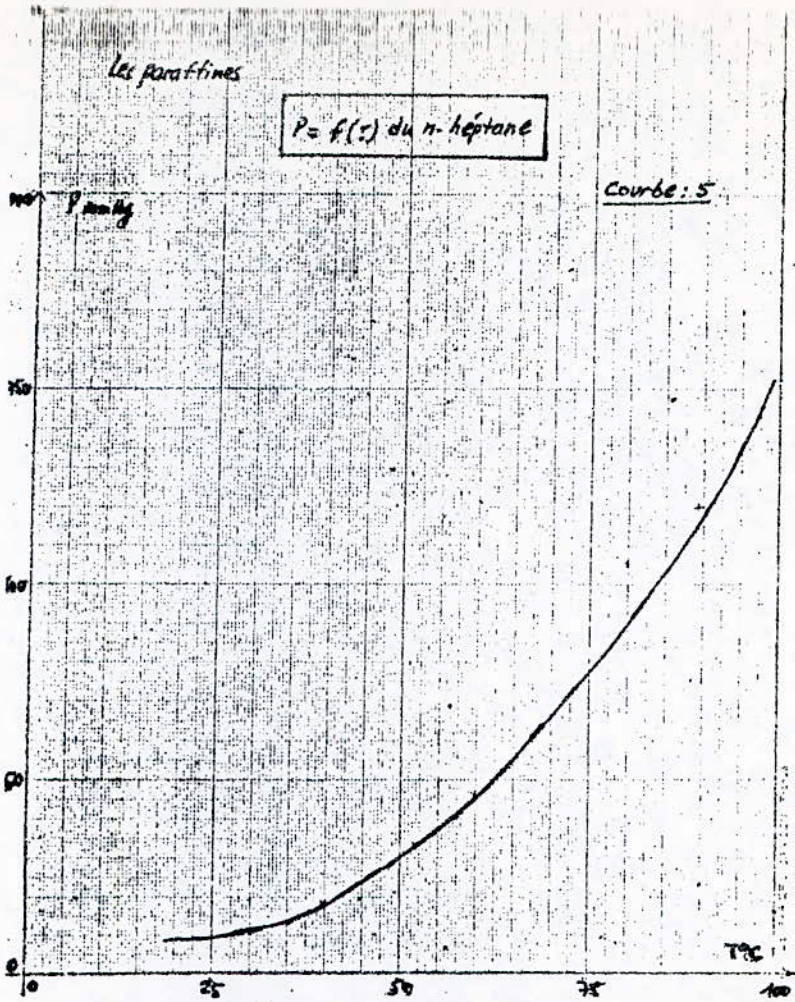
Calcul de la chaleur de vaporisation :

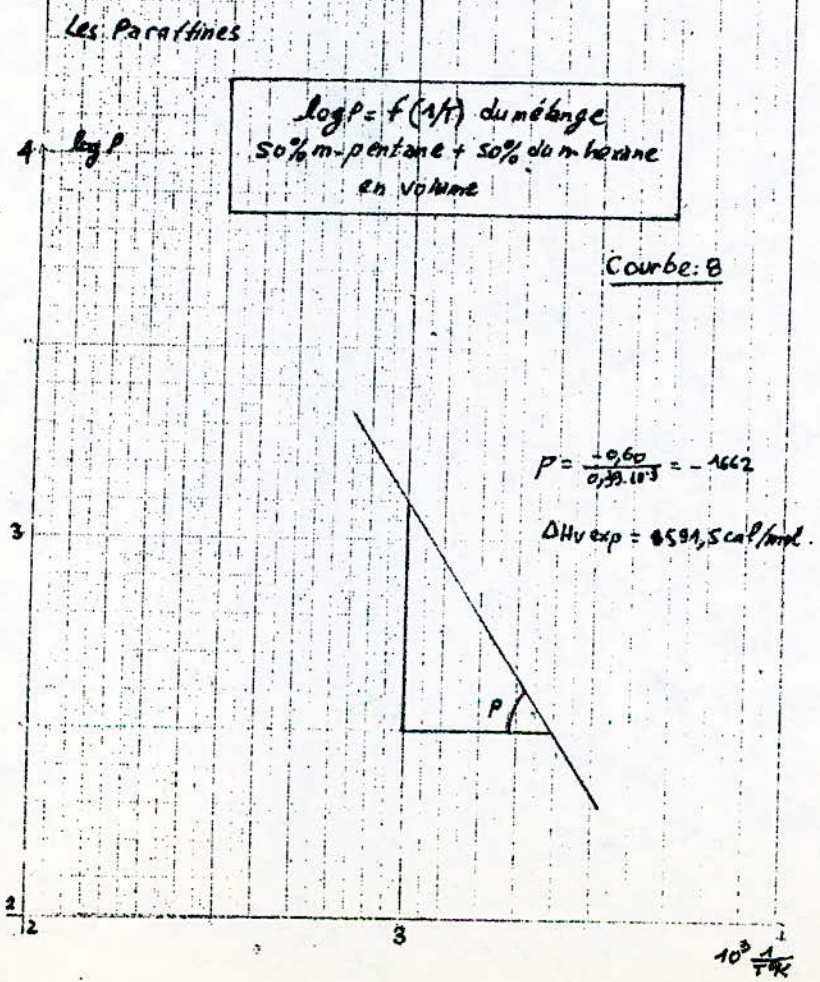
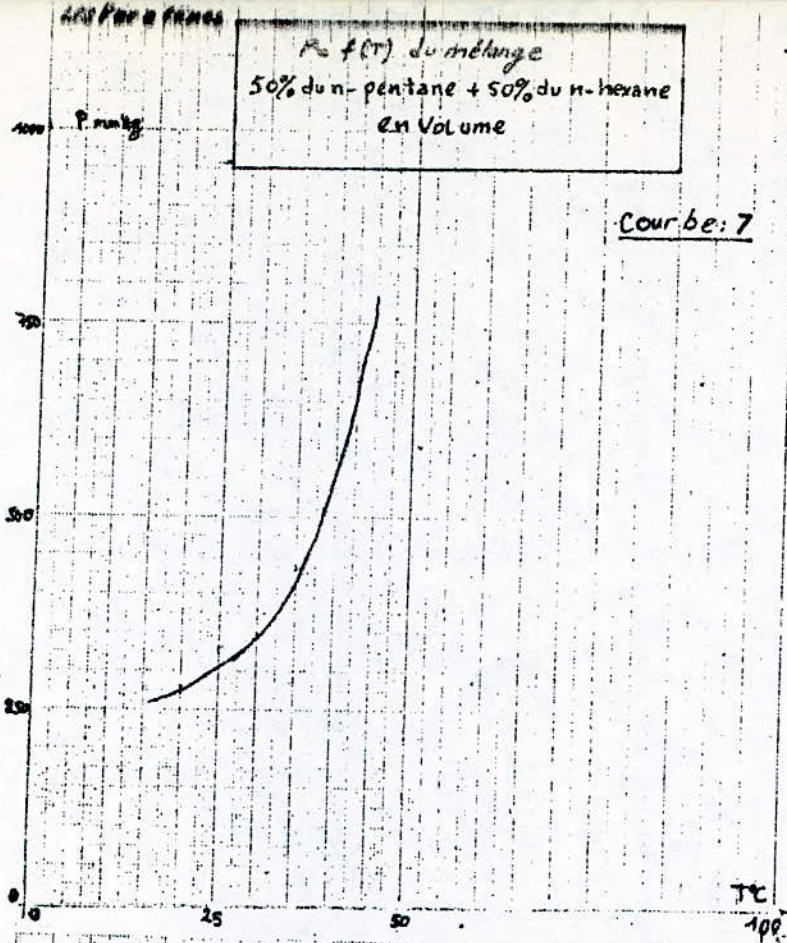
$$P = \frac{-0,60}{0,39 \cdot 10^{-3}} = -1667$$

$$\Delta H_v \text{ exp} = 7595 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_v \text{ th} = \frac{6160 + 6896}{2} = 6528 \text{ cal/mol}$$

ecart : 16%





Les Paraffines

TABLEAU-5-

Variation de P fonction de T du mélange  
50% de n-pentane + 50% de n-heptane en volume

t°C	1 <sup>ère</sup> essai P mm Hg	2 <sup>ème</sup> essai P mm Hg	moyenne P mm Hg	Log P	$10^{\frac{A}{T(K)}}$
20	241	235	240	2,38	3,41
25	299	293	296	2,47	3,55
30	249	321	320	2,50	3,30
35	358	362	360	2,55	3,74
36	370	374	372	2,57	3,73

calcul de la chaleur de vaporisation :

$$P = \frac{-0,162}{0,30 \cdot 10^{-3}} = -1400$$

$$\Delta H_v \text{ exp} = 6375,60 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_v \text{ th} = \frac{6160 + 7575}{2} = 6867,5 \text{ cal/mol}$$

ecart : 7%

Les Paraffines

TABLEAU-6-

Variation de P fonction de T du mélange  
50% de n-hexane + 50% de n-heptane en volume

t°C	1 <sup>ère</sup> essai P mm Hg	2 <sup>ème</sup> essai P mm Hg	moyenne P mm Hg	Log P	$10^{\frac{A}{T(K)}}$
20	102	98	100	2,00	3,14
30	150	154	152	2,18	3,30
40	242	258	240	2,38	3,41
50	300	300	300	2,47	3,09
60	368	362	360	2,55	3,00
65	457	443	440	2,64	2,92

calcul de la chaleur de vaporisation

$$P = \frac{-0,58}{0,40 \cdot 10^{-3}} = -1450$$

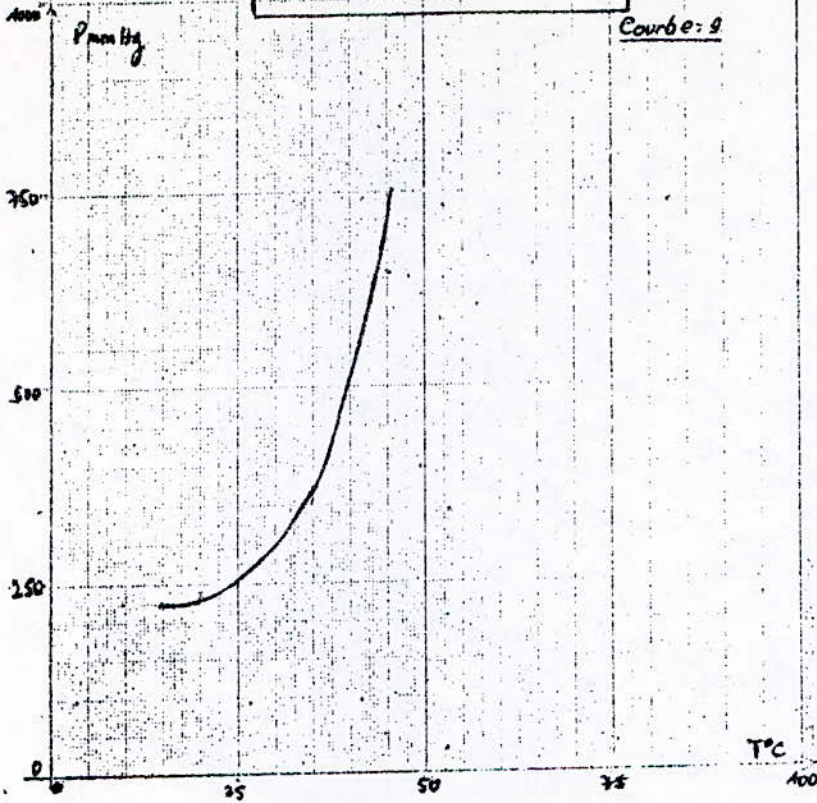
$$\Delta H_v \text{ exp} = 6604 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_v \text{ th} = \frac{6896 + 7575}{2} = 7235,5 \text{ cal/mol}$$

ecart : 9%

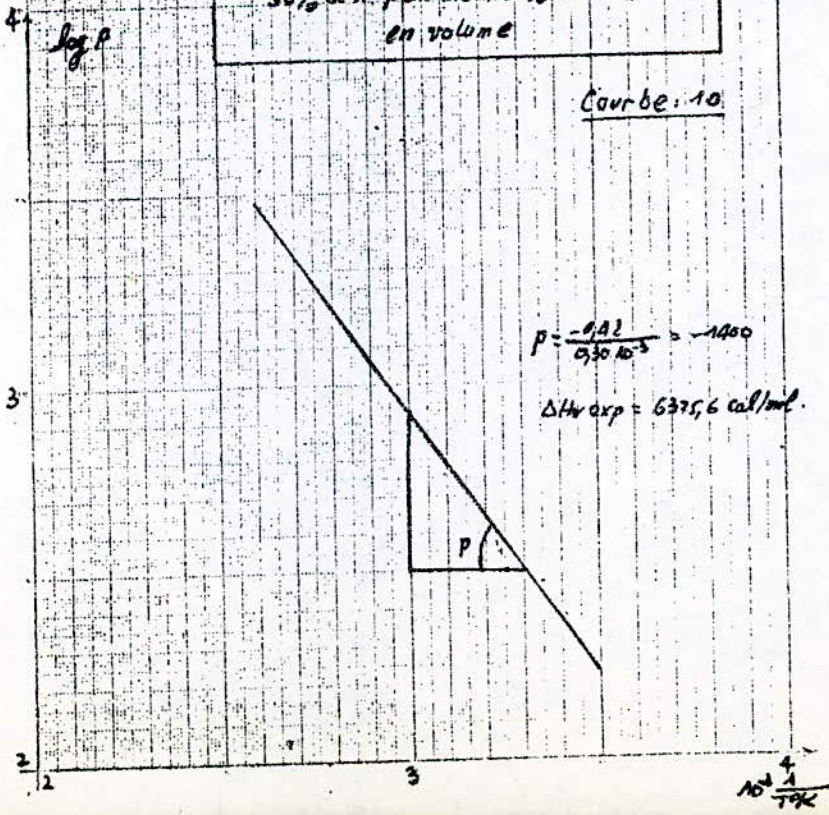
LES paraffines

$P = f(T)$  du mélange.  
50% n-pentane + 50% n-heptane  
en volume



LES Paraffines

$\lg P = f(1/T)$  du mélange  
50% de n-pentane + 50% de n-heptane  
en volume



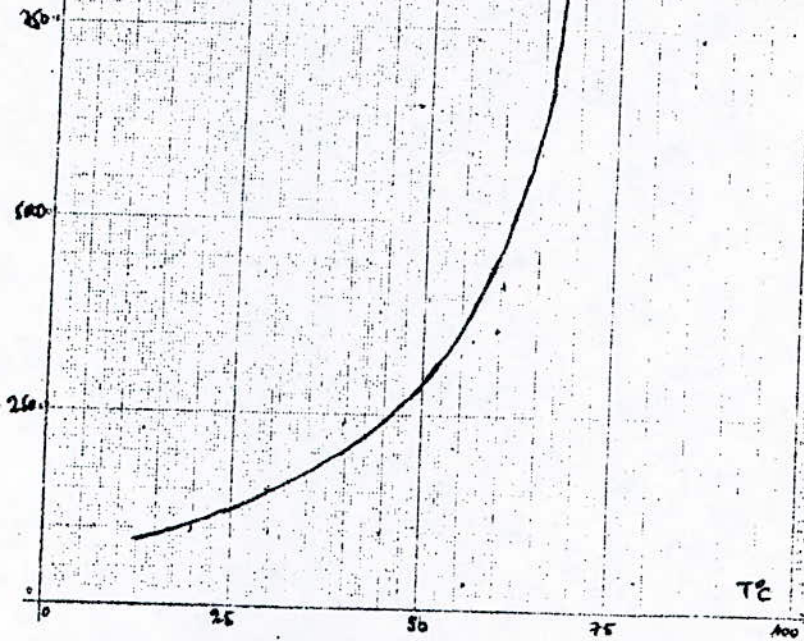


Les paraffines

1000 P mm Hg

$P = f(T)$  du mélange  
50% n-heptane + 50% m-heptane  
En volume

Courbe: 11

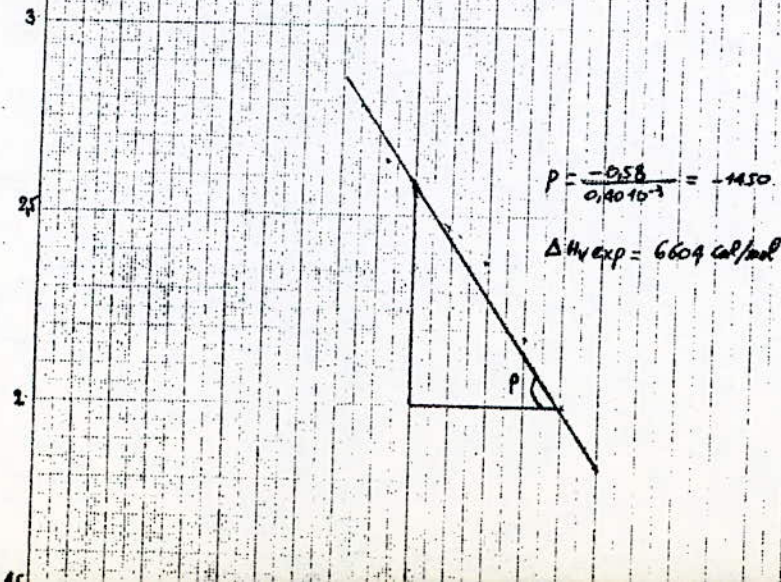


Les paraffines

3,8 log P

$\log P = f(1/T)$  du mélange  
50% de n. heptane + 50% de m. heptane  
en volume.

Courbe: 12



Variation de P fonction de T du mélange  
50% de n-hexane + 50% de n-heptane en poids

t°C	15° essai	15° essai	15° essai	log P	10 <sup>4</sup> / P <sub>sat</sub>
	P <sub>sat</sub> Hg	P <sub>sat</sub> Hg	P <sub>sat</sub> Hg		
20	100	104	102	2,00	3,14
30	138	140	139	2,14	3,30
40	180	176	178	2,25	3,19
50	240	234	237	2,37	3,19
60	320	316	318	2,50	3,00
69	350	340	345	2,53	2,97

Calcul de la chaleur de vaporisation :

$$P = \frac{-0,43}{0,44 \cdot 10^{-3}} = -1170$$

$$\Delta H_{\text{exp}} = 5329 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{th}} = 7235,5 \text{ cal/mol}$$

$$\text{ecart} : 26\%$$

Variation de P fonction de T du mélange  
50% n-hexane + 50% de n-heptane en moles

t°C	15° essai	15° essai	15° essai	log P	10 <sup>4</sup> / P <sub>sat</sub>
	P <sub>sat</sub> Hg	P <sub>sat</sub> Hg	P <sub>sat</sub> Hg		
20	84	88	86	1,93	3,41
30	120	122	121	2,08	3,30
40	156	160	158	2,19	3,19
50	294	298	296	2,47	3,19
60	302	310	306	2,48	3,00
69	304	314	309	2,49	2,97

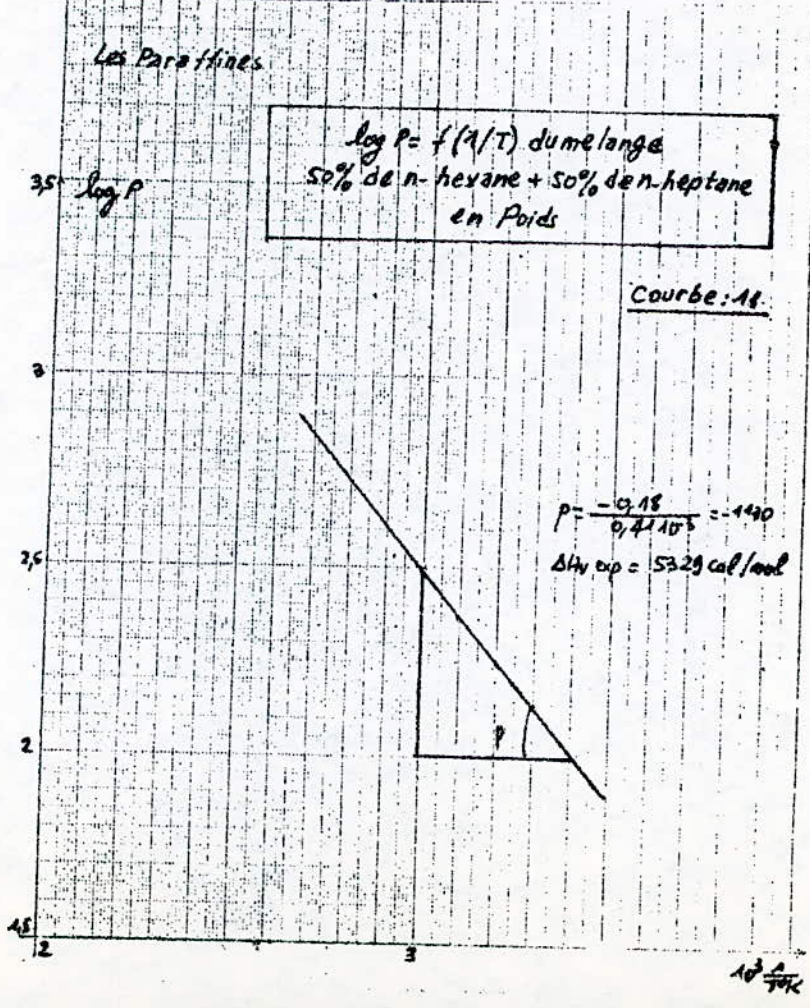
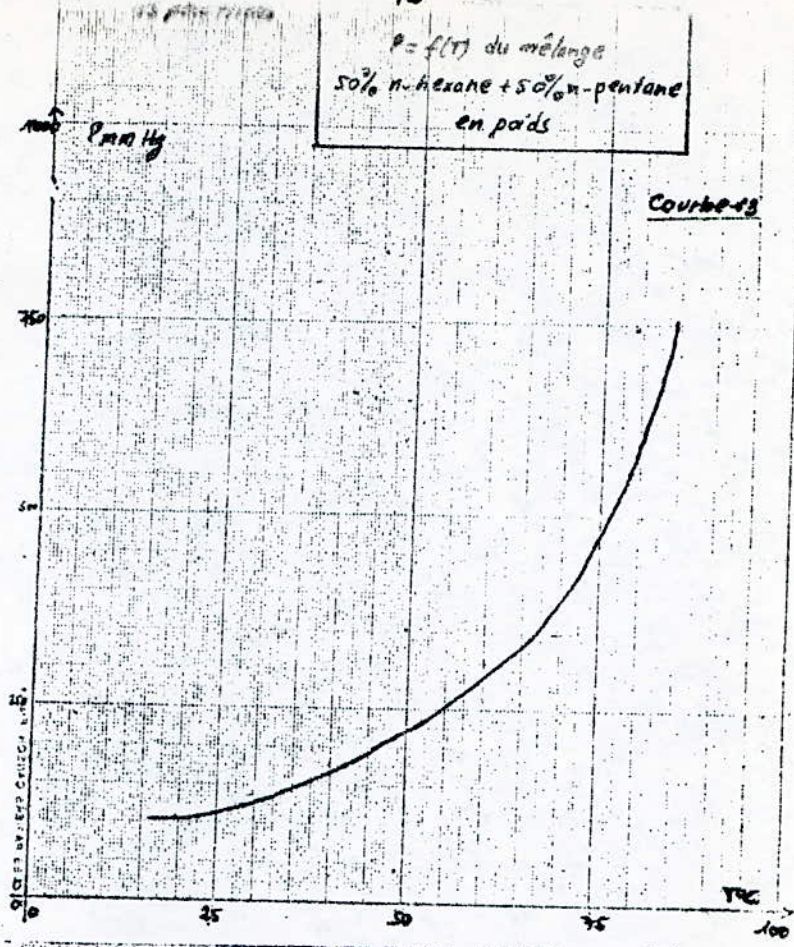
Calcul de la chaleur de vaporisation :

$$P = \frac{-0,419}{0,57 \cdot 10^{-3}} = -735$$

$$\Delta H_{\text{exp}} = 6034 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{th}} = 7235,5 \text{ cal/mol}$$

$$\text{ecart} : 16\%$$



les paraffines

$P = f(T)$  du mélange  
50% n-hexane + 50% n-heptane  
en moles

1000 hPa mm Hg

Courbe 15

750

500

250

0

T°C

100

Les Paraffines  
 $\log P = f(1/T)$  pour le mélange  
50% n-hexane + 50% n-heptane  
en moles

3 log P

Courbe 16

$$P = \frac{0.49}{0.52 \cdot 10^{-3}} = 942$$

$$\Delta H_{vap} = 6031 \text{ cal/mole}$$

P

2

Les Paraffines

TABLEAU - 9 -

VARIATION DE P FONCTION DE T DU MELANGE

$\frac{1}{3}$  du n-pentane +  $\frac{1}{3}$  du n-hexane +  $\frac{1}{3}$  du n-heptane  
en volume

t°C	P <sup>o</sup> totale P mm Hg	P <sup>o</sup> n-pentane P mm Hg	P <sup>o</sup> n-hexane P mm Hg	Exp P	$\log \frac{P}{P^o}$
20	148	472	1410	2,4	3,14
25	189	499	194	2,15	3,25
30	227	727	224	2,35	3,30
35	232	236	234	2,36	3,24
36	239	244	240	2,38	3,24

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION :

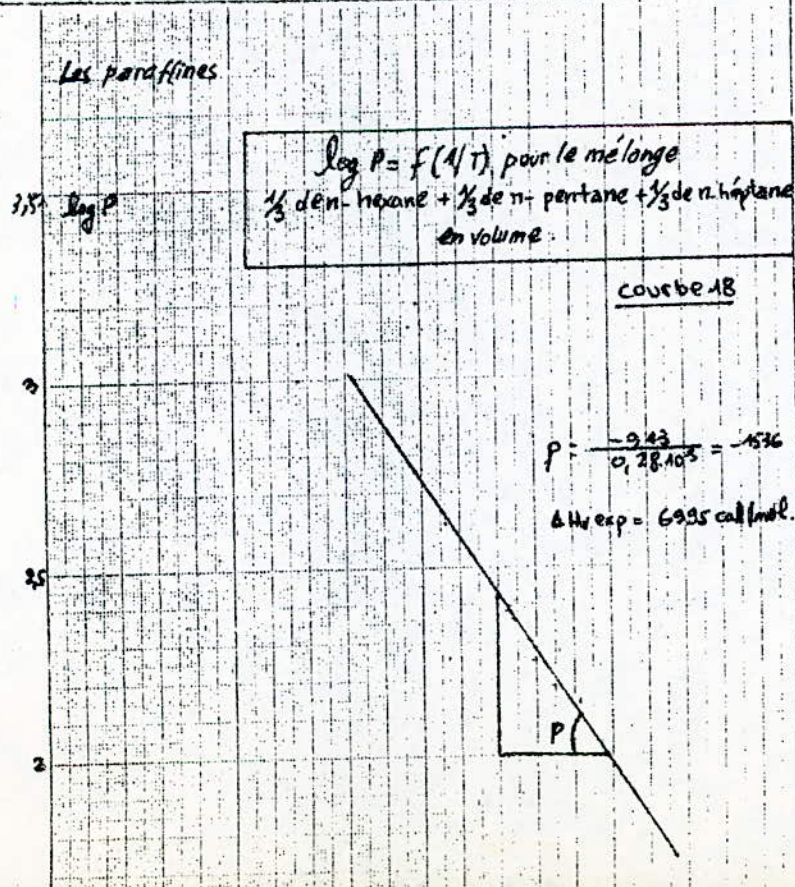
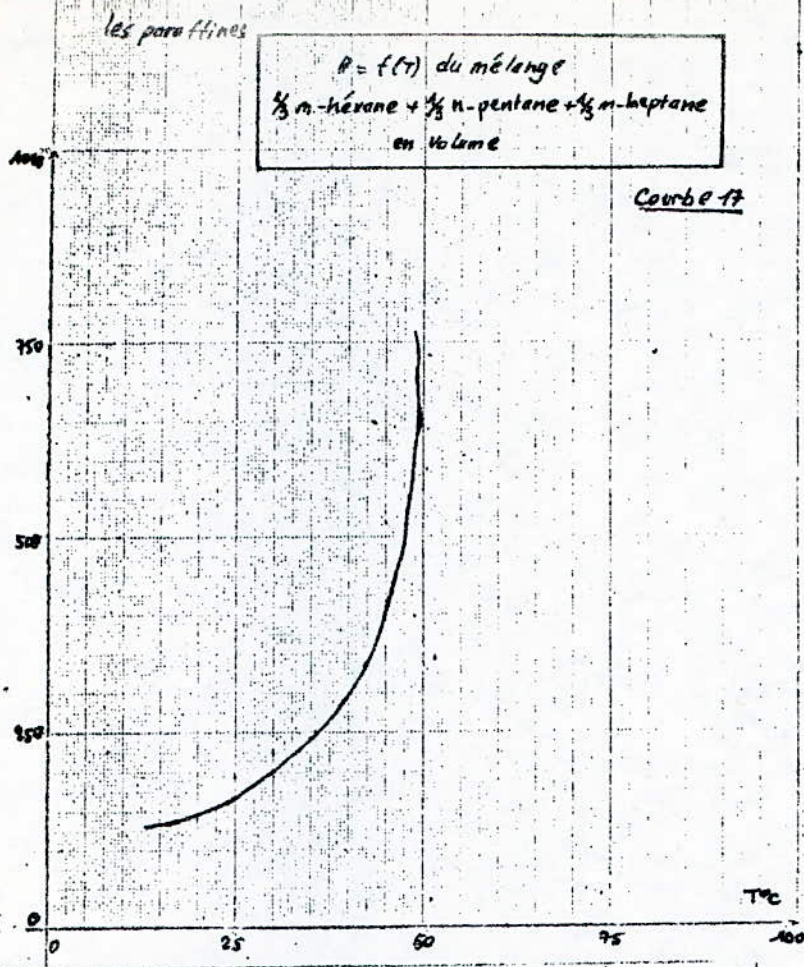
$$p = \frac{-0,43}{0,28 \cdot 10^{-3}} = -1536$$

$$\Delta H_{v \text{ exp}} = 6998 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{v \text{ th}} = \frac{6460 + 4 \cdot 8,96 + 75,33}{3}$$

$$\Delta H_{v \text{ th}} = 6877 \text{ cal/mol}$$

erreur : 1,2%



LES IMPÉNETES

TABEAU - 11 -

Variation de P fonction de T pour  
Le méthylcyclopentane

t°C	1 <sup>ère</sup> série P mm Hg	2 <sup>ème</sup> série P mm Hg	MOYENNE P mm Hg	log P	10 <sup>3</sup> $\frac{d}{T^2}$
20	81	89	90	1,95	3,41
30	170	178	174	2,24	3,30
40	267	265	266	2,42	3,19
50	380	380	380	2,57	3,09
60	530	534	532	2,72	3,00
70	692	706	699	2,84	2,92
72	742	758	750	2,87	2,89

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION :

$$P = \frac{-0,170}{0,45 \cdot 10^{-5}} = -1555$$

$$\Delta H_{\text{v exp}} = 7082 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{v th}} = 7031 \text{ cal/mol}$$

ecart : 1%

Les naphtés

TABEAU - 10 -

Variation de T fonction P pour le cyclohexane

t°C	1 <sup>ère</sup> série P mm Hg	2 <sup>ème</sup> série P mm Hg	MOYENNE P mm Hg	log P	10 <sup>3</sup> $\frac{d}{T^2}$
20	84	80	82	1,91	3,41
30	115	115	120	2,07	3,30
40	170	188	179	2,25	3,19
50	250	250	250	2,39	3,09
60	378	382	380	2,58	3,00
70	528	534	528,5	2,72	2,92
80	684	694	689	2,83	2,83
85	710	710	710	2,85	2,79
88	749	753	751	2,87	2,77

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION :

$$P = \frac{-0,35}{0,22 \cdot 10^{-5}} = -1591$$

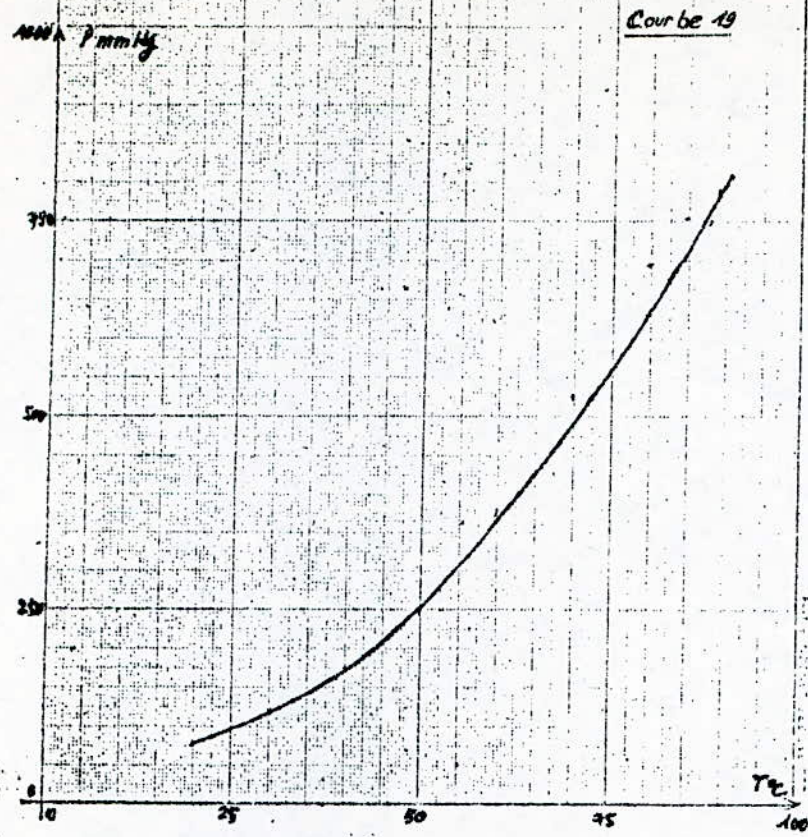
$$\Delta H_{\text{v exp}} = 7245 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{v th}} = 7204 \text{ cal/mol}$$

ecart : 1%

Les naphthalènes

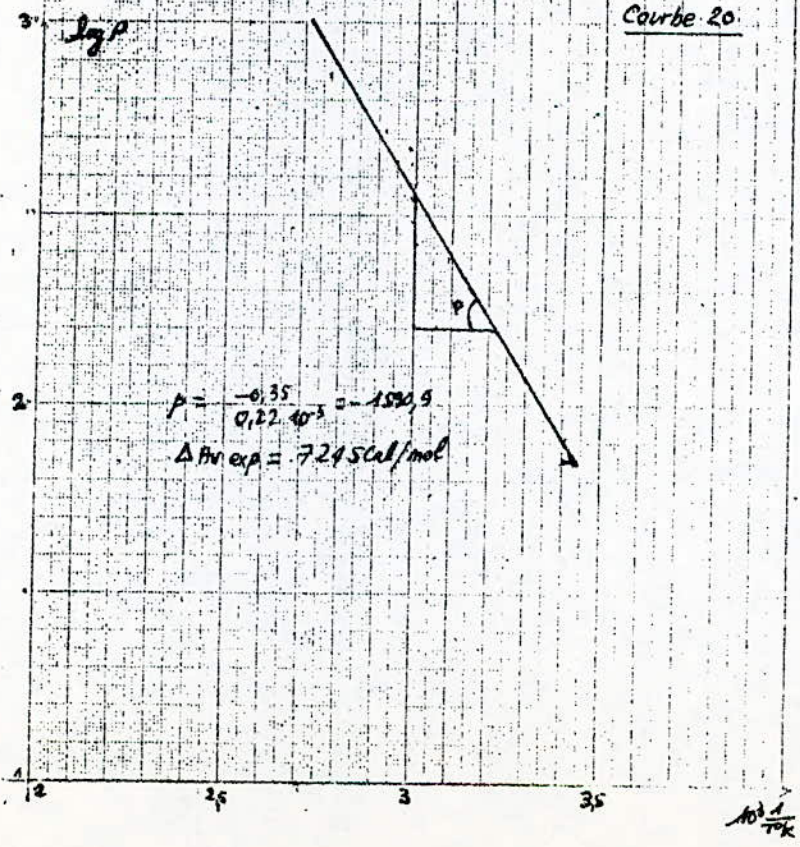
$P = f(T)$  du cyclohexane



Les naphthalènes

$\log P = f(1/T)$  du cyclohexane

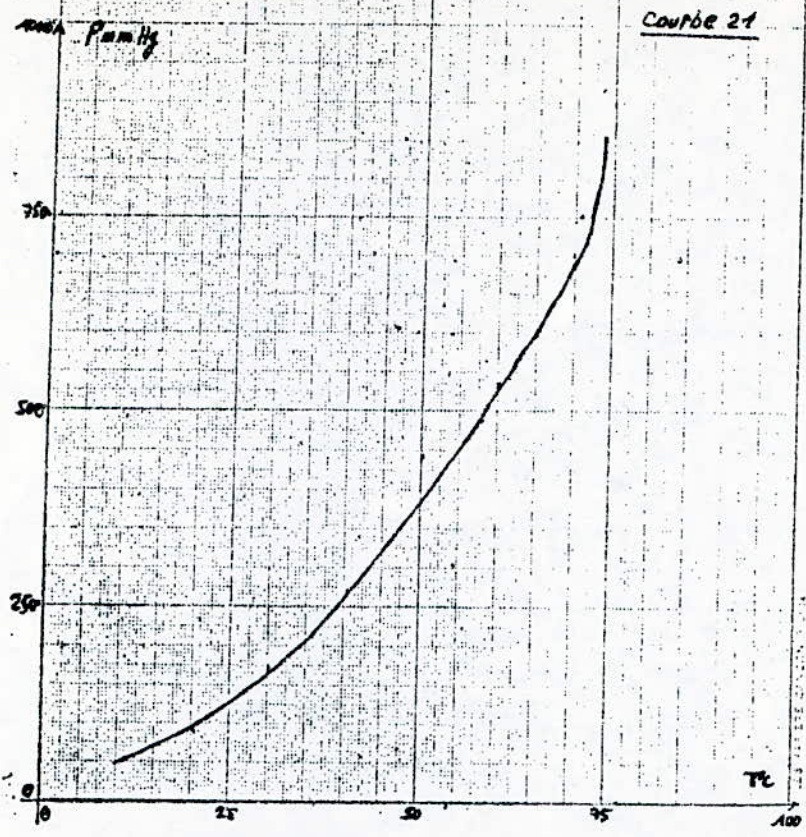
Courbe 20





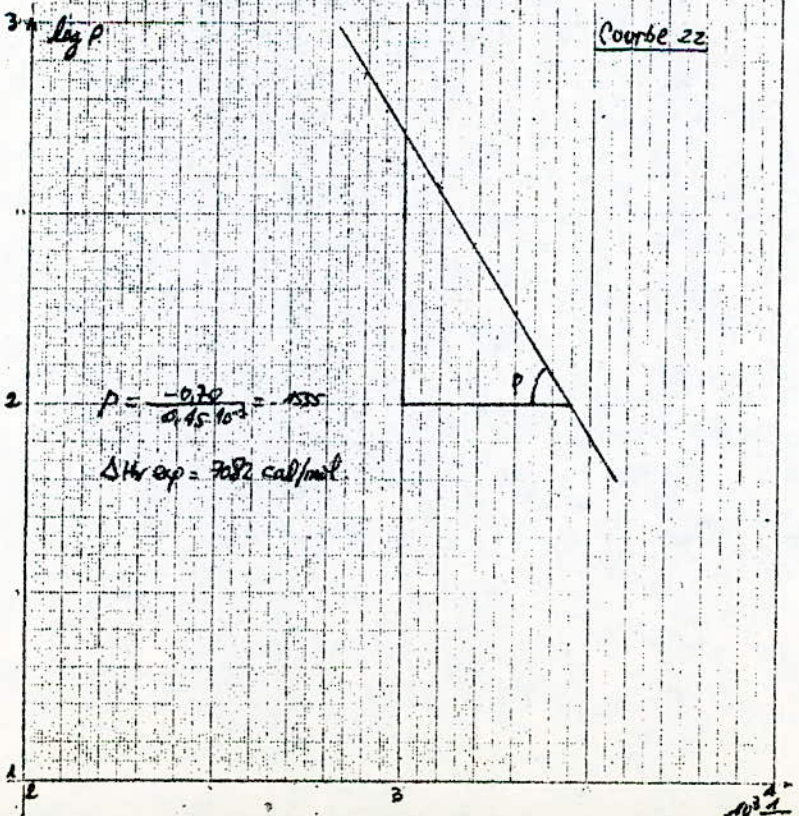
Les naphténes

$P = f(T)$  du méthylcyclopentane



Les naphténes

$-\log P = f(1/T)$  du méthylcyclopentane



LES NAPHTHÈNES

TABLEAU - 13 -

Variation de P fonction de T pour le mélange:  
50% de méthylcyclopentane + 50% cyclohexane  
en Poids

t°C	Précal Pmm Hg	50% cyclo Pmm Hg	moyenne Pmm Hg	Log P	10 <sup>3</sup> · A T(K)
20	106	100	103	2,01	3,41
30	150	152	151	2,17	3,30
40	186	190	188	2,27	3,19
50	240	211	242	2,38	3,09
60	274	250	277	2,44	3,00
70	300	312	306	2,48	2,92
72	310	320	315	2,49	2,89

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION :

$$p = \frac{-0,48}{0,41 \cdot 10^{-3}} = -1195$$

$$\Delta H_{v \text{ exp}} = 5442 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{v \text{ th}} = 7117,5 \text{ cal/mol}$$

ecart : 27%

LES NAPHTHÈNES

TABLEAU - 12 -

Variation de P fonction de T pour  
le mélange : 50% cyclohexane + 50% méthylcyclopentane  
en Volume

t°C	Précal Pmm Hg	50% cyclo Pmm Hg	moyenne Pmm Hg	Log P	10 <sup>3</sup> · A T(K)
20	40	44	42	1,62	3,41
30	60	68	64	1,80	3,30
40	76	84	82	1,91	3,19
50	84	88	86	1,93	3,09
60	96	104	100	2,00	3,00
70	100	118	109	2,03	2,92
72	110	114	117	2,06	2,89

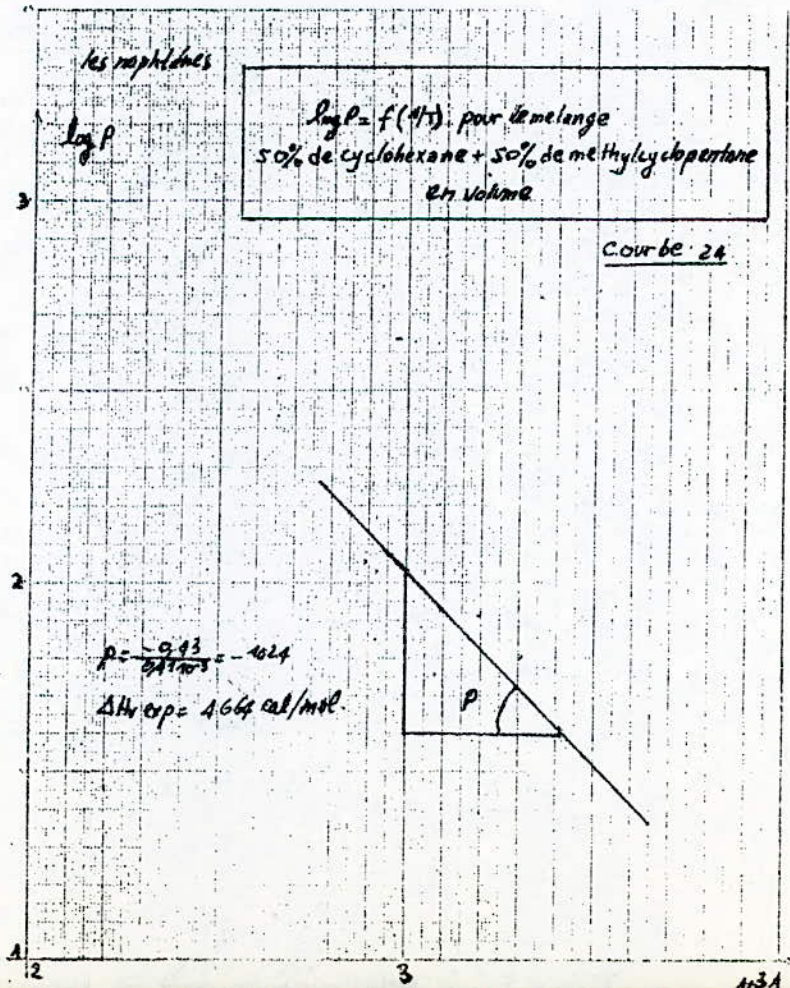
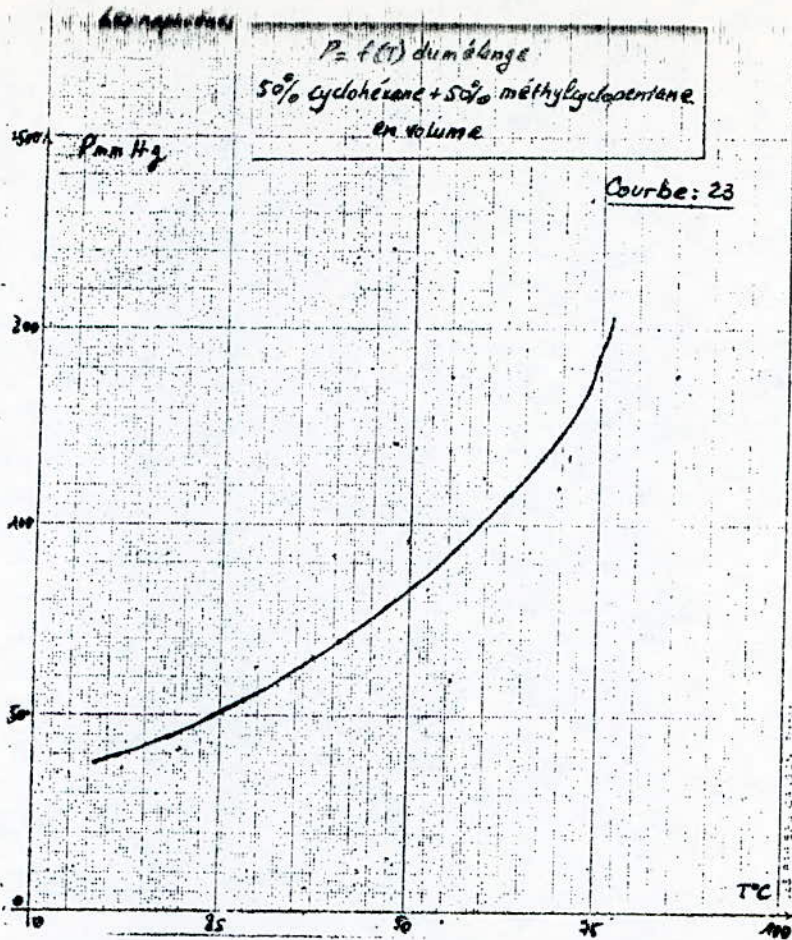
CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION

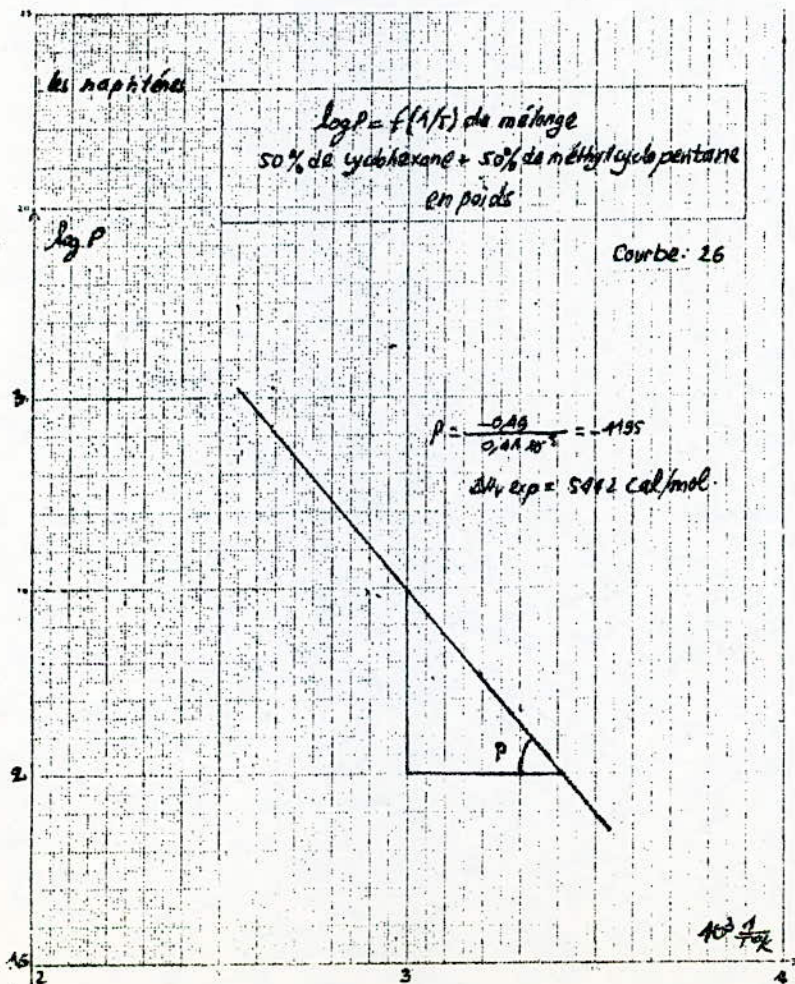
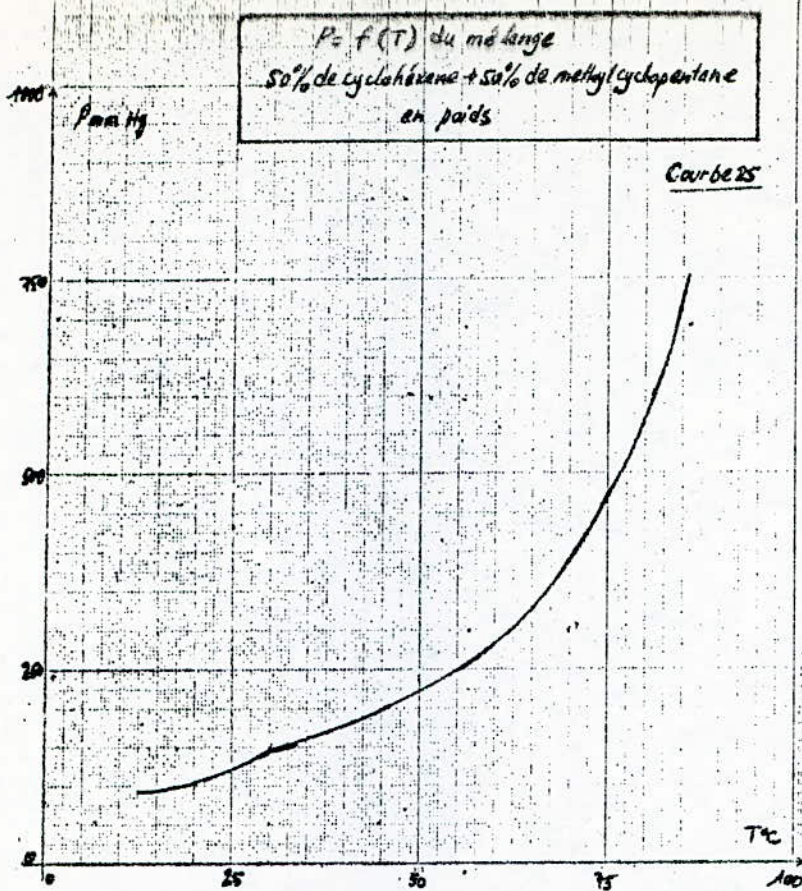
$$p = \frac{-0,43}{0,42 \cdot 10^{-3}} = -1024$$

$$\Delta H_{v \text{ exp}} = 4664 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{v \text{ th}} = \frac{7204 + 7031}{2} = 7117,5 \text{ cal/mol}$$

ecart : 35%





LES NAPHTENES

TABEAU-14-

Variation de P fonction de T pour le mélange:  
50% de méthylcyclopentane + 50% cyclohexane  
en moles

t°C	réessai Pmm Hg	2 <sup>ème</sup> essai Pmm Hg	moyenne Pmm Hg	log P	10 <sup>3</sup> $\frac{1}{T(K)}$
20	98	102	100	2,00	3,11
30	118	132	130	2,11	3,37
40	182	186	184	2,26	3,49
50	234	240	237	2,37	3,09
60	296	294	295	2,46	3,00
70	320	330	325	2,51	2,97
72	330	340	335	2,52	2,89

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION:

$$p = \frac{-0,47}{0,40 \cdot 10^{-3}} = -1,175$$

$$\Delta H_{v \text{ exp}} = 5357 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{v \text{ th}} = 7117,5 \text{ cal/mol}$$

ecart : 25%

LES AROMATIQUES

TABEAU-15-

Variation de P fonction de T pour Le Benzene

t°C	réessai Pmm Hg	2 <sup>ème</sup> essai Pmm Hg	moyenne Pmm Hg	log P	10 <sup>3</sup> $\frac{1}{T(K)}$
20	77	83	80	1,90	3,41
30	104	110	107	2,05	3,30
40	144	202	173	2,24	3,19
50	210	314	262	2,42	3,09
60	360	380	370	2,57	3,00
70	570	574	572	2,76	2,91
80	748	560	754	2,87	2,83

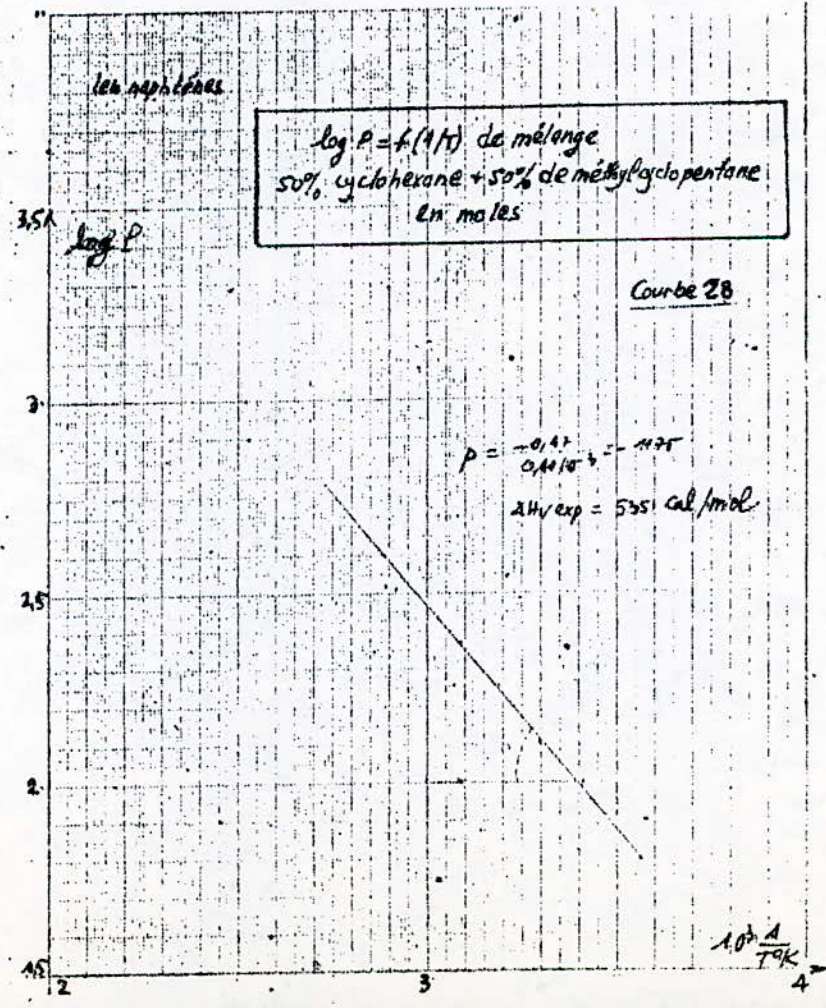
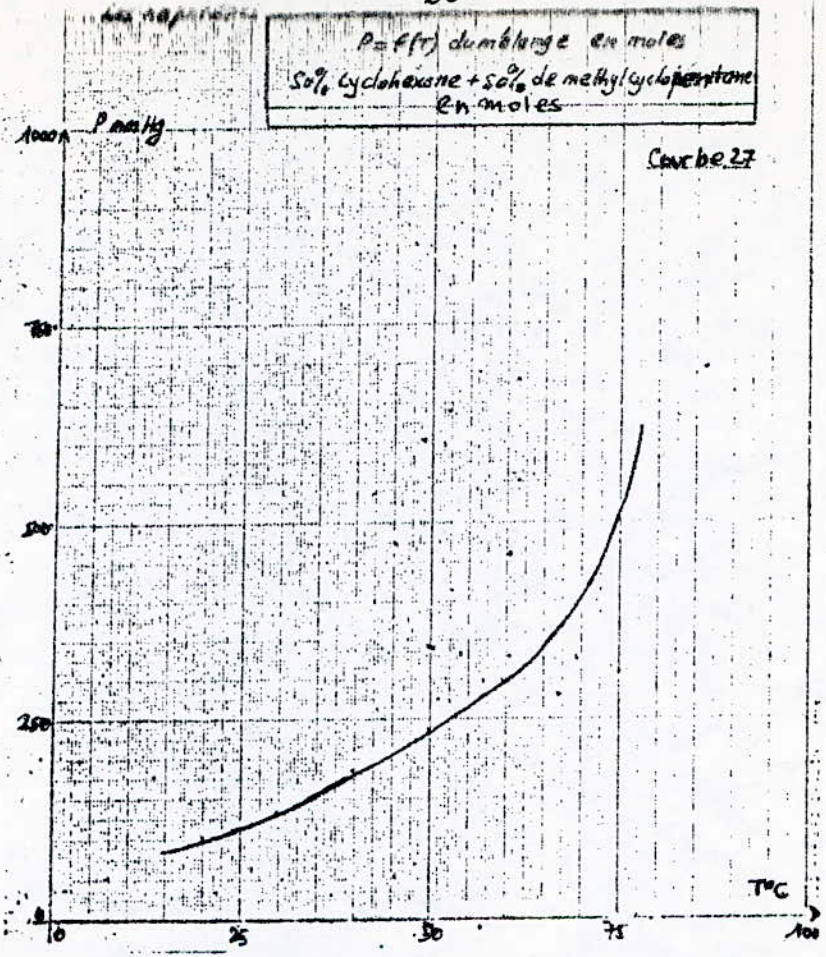
CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION:

$$p = \frac{-0,57}{0,325 \cdot 10^{-3}} = -175,1$$

$$\Delta H_{v \text{ exp}} = 7988 \text{ cal/mol}$$

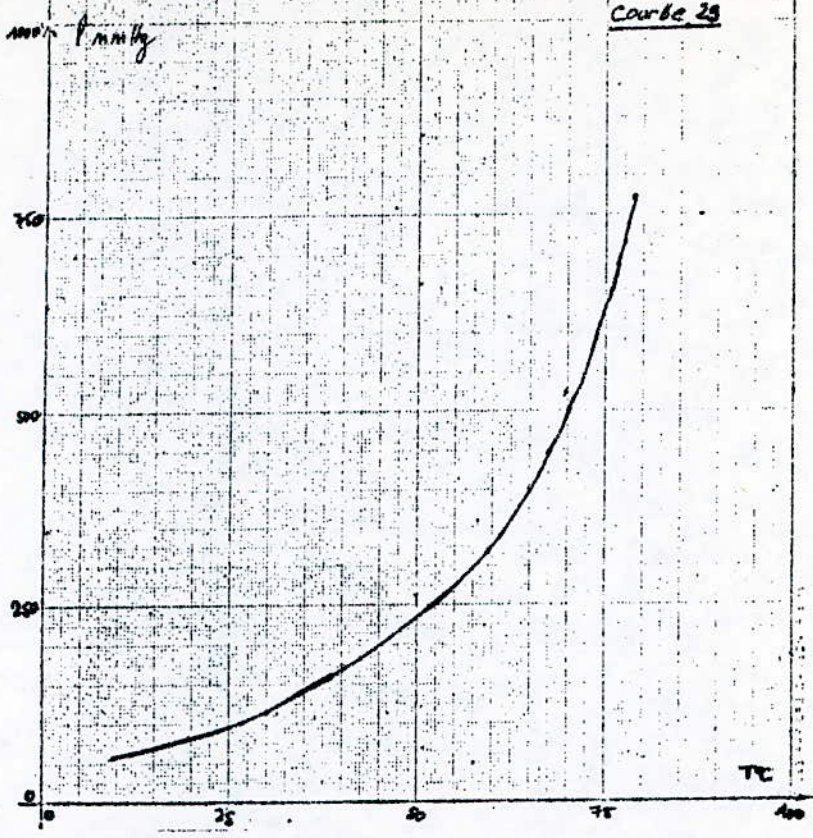
$$\Delta H_{v \text{ th}} = 7353 \text{ cal/mol}$$

ecart : 10%



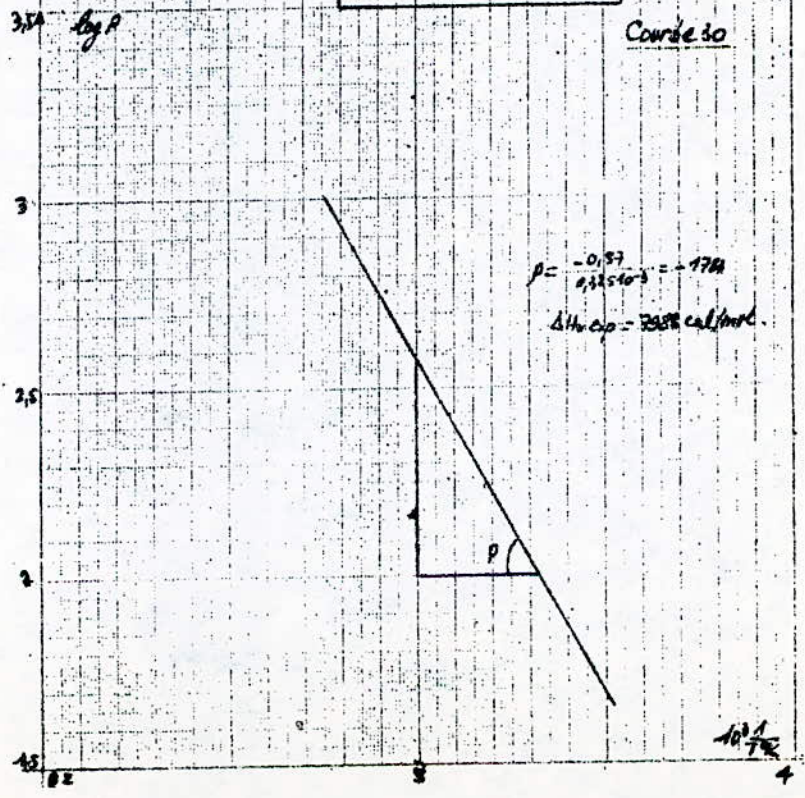
les aromatiques

$P = f(T)$  du Benzène



les aromatiques

$\log P = f(1/T)$  du Benzène



## Variation de P fonction de T pour Le Toluène

t°C	1 <sup>re</sup> essai Pmm Hg	2 <sup>ème</sup> essai Pmm Hg	mojenne Pmm Hg	log P	10 <sup>3</sup> $\frac{1}{T(K)}$
40	30	30	30	1,48	3,41
50	50	48	49	1,69	3,30
60	88	86	87	1,94	3,19
80	104	100	102	2,04	3,09
100	154	162	158	2,20	3,00
120	204	212	208	2,32	2,92
140	292	296	294	2,47	2,83
160	382	410	396	2,60	2,75
180	496	620	558	2,75	2,68
200	745	759	752	2,87	2,61

## CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION:

$$p = \frac{-0,52}{0,3 \cdot 10^{-3}} = -1734$$

$$\Delta H_v \text{ exp} = 7847 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_v H_L = 8000 \text{ cal/mol}$$

ecart: 11%

## Variation de P fonction de T pour Le Xylène

t°C	1 <sup>re</sup> essai Pmm Hg	2 <sup>ème</sup> essai Pmm Hg	mojenne Pmm Hg	log P	10 <sup>3</sup> $\frac{1}{T(K)}$
20	9	9	9	0,95	3,41
30	11	13	12	1,07	3,30
40	18	22	20	1,30	3,19
50	31	37	34	1,53	3,09
60	50	54	52	1,71	3,00
70	88	92	90	1,95	2,92
80	125	135	130	2,11	2,83
90	199	201	200	2,30	2,75
100	265	275	270	2,43	2,68
110	334	346	340	2,53	2,61
120	509	521	520	2,71	2,54
130	668	672	670	2,82	2,48
140	750	756	753	2,88	2,42

## CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION:

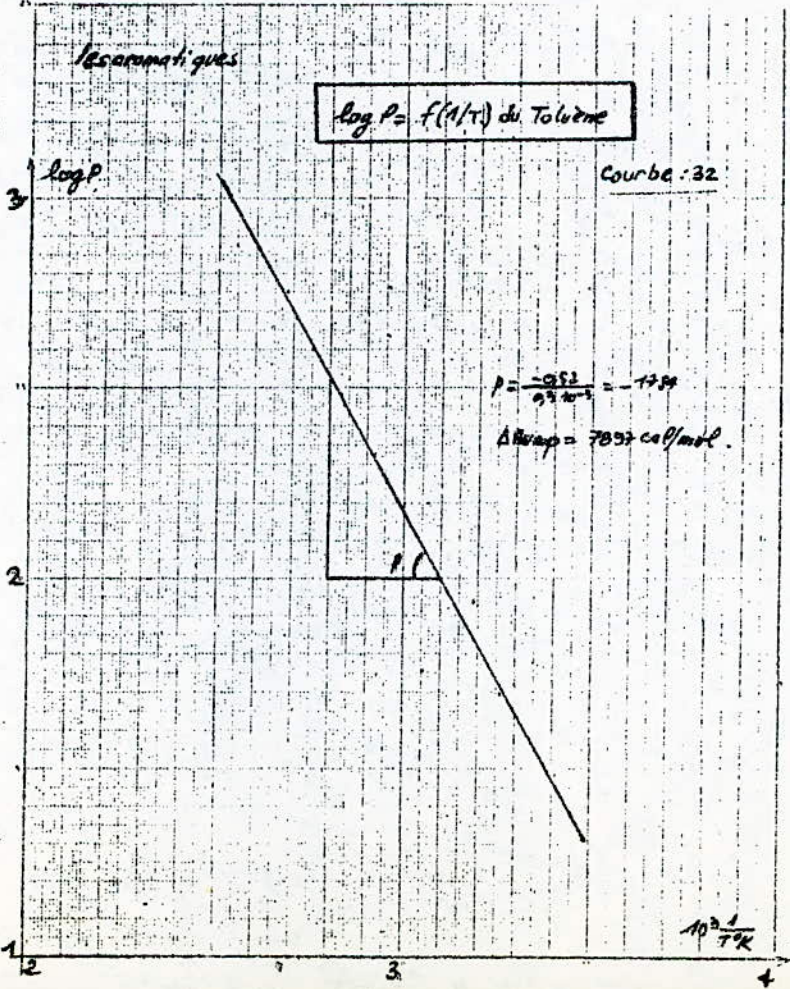
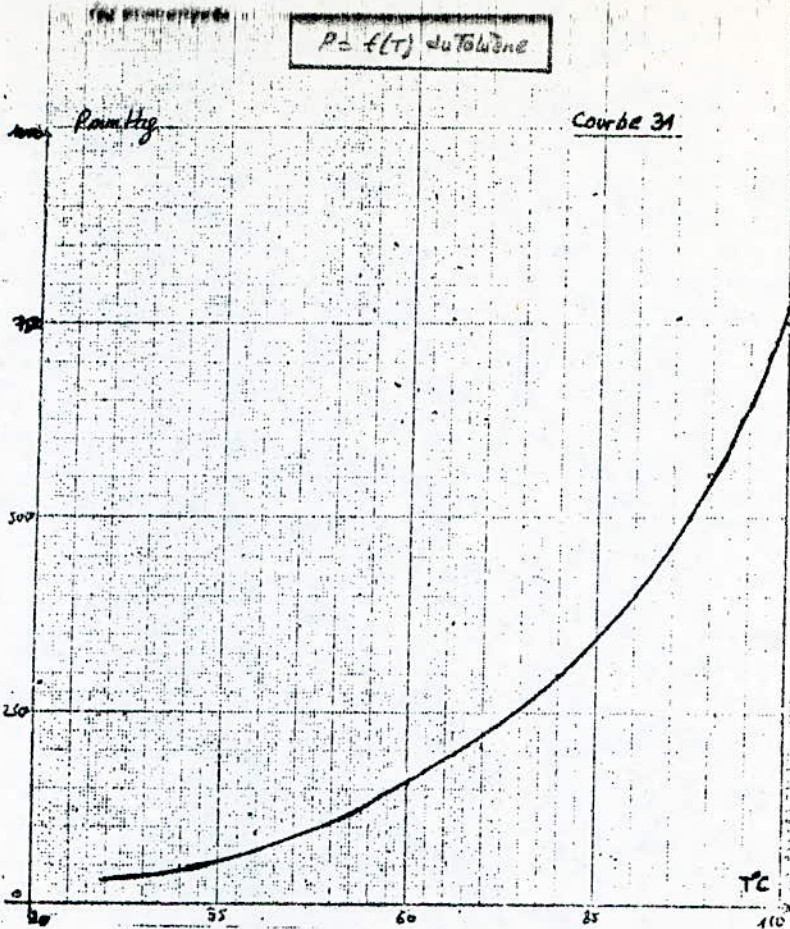
$$p = \frac{-0,665}{0,36 \cdot 10^{-3}} = -2015$$

$$\Delta H_v \text{ exp} = 9476 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_v H_L = 8709 \text{ cal/mol}$$

ecart: 5%





Les aromatiques

$P = f(T)$  du xylène

10000 Pa.m.Hg

Courbe 33

70

50

25

0

10 20 30 40 50 60

100 150

T°C

3

log P

Les aromatiques

$\log P = f(T)$  du xylène

Courbe 34

2

$$p = \frac{-0.665}{0.0033} = -2015$$

Donc  $m_p = 91\%$  calculé.

1

0.5

2

3

4

$10^3 \frac{1}{T(K)}$

Variation de T fonction de P pour le mélange:  
50% de Benzène + 50% de Xylène en volume

t°c	1 <sup>er</sup> essai P mm Hg	2 <sup>em</sup> essai P mm Hg	moyenne P mm Hg	log P	10 <sup>3</sup> t. 1 <sup>er</sup> K <sub>v</sub>
20	60	64	62	1,79	3,49
30	104	110	107	2,02	3,50
40	158	160	159	2,20	3,49
50	180	184	182	2,26	3,09
60	220	230	225	2,35	3,00
70	240	240	250	2,39	2,92
80	300	260	280	2,44	2,85

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION :

$$P = \frac{-0,37}{0,28 \cdot 10^{-3}} = -1321$$

$$\Delta H_v \text{ exp} = 6015 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_v \text{ the} = \frac{7455 + 8700}{2} = 8077,5 \text{ cal/mol}$$

ecart : 23%

Variation de P fonction de T pour le mélange  
50% de Benzène + 50% de Toluène en volume

t°c	1 <sup>er</sup> essai P mm Hg	2 <sup>em</sup> essai P mm Hg	moyenne P mm Hg	log P	10 <sup>3</sup> t. 1 <sup>er</sup> K <sub>v</sub>
20	60	62	61	1,78	3,49
30	76	80	78	1,89	3,30
40	110	120	115	2,06	3,49
50	160	180	170	2,23	3,09
60	240	228	234	2,36	3,00
70	420	444	432	2,63	2,92
80	478	480	479	2,68	2,85

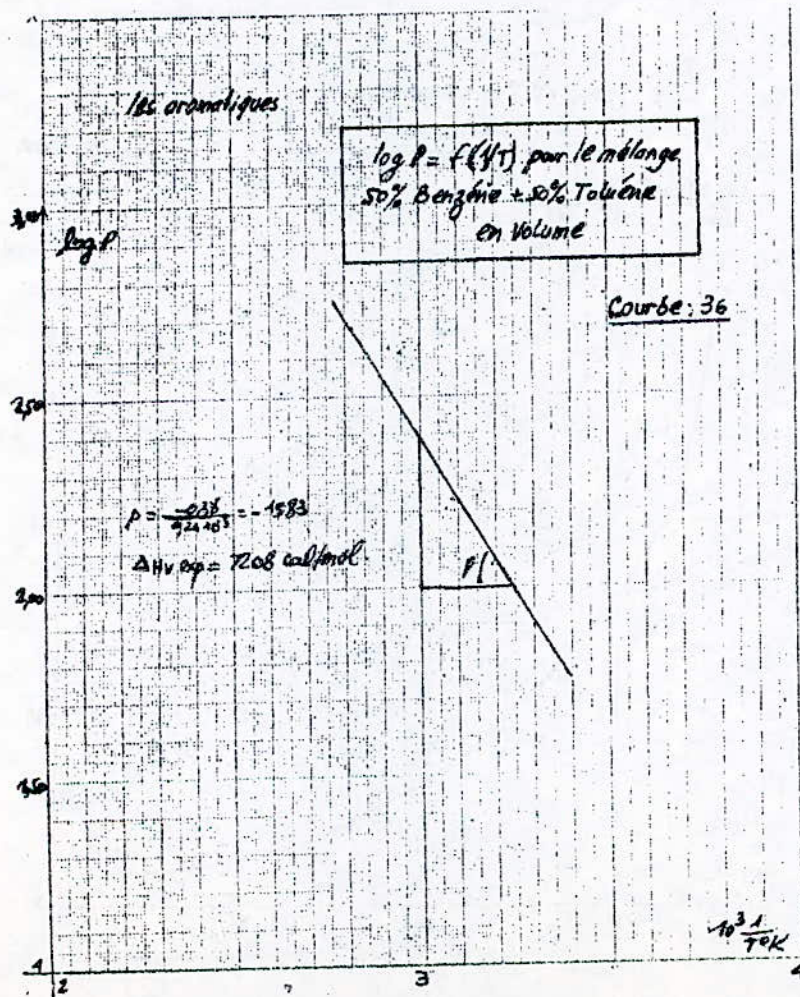
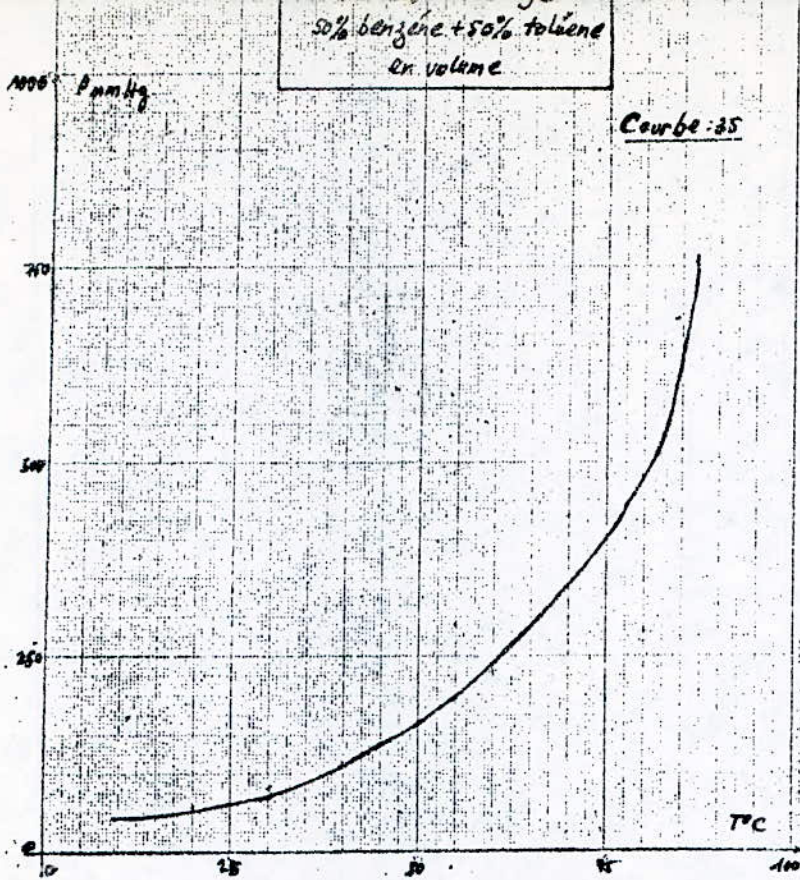
CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION :

$$P = \frac{-0,38}{0,24 \cdot 10^{-3}} = -1583$$

$$\Delta H_v \text{ exp} = 7208 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_v \text{ the} = \frac{7353 + 8000}{2} = 7676,5 \text{ cal/mol}$$

ecart : 7%

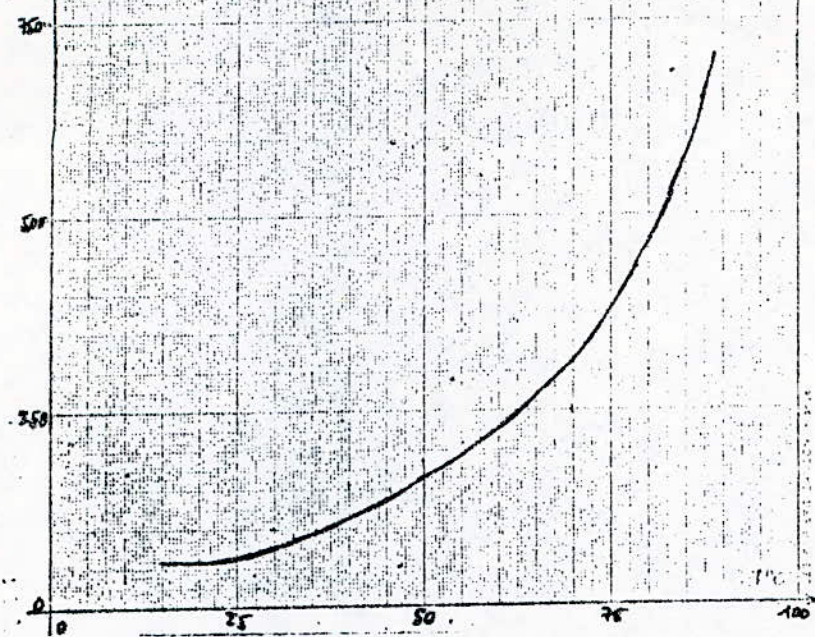


les aromatiques

$P = f(T)$  pour le mélange  
50% benzène + 50% de xylène  
en Volume

Press. Hg

Courbe 37

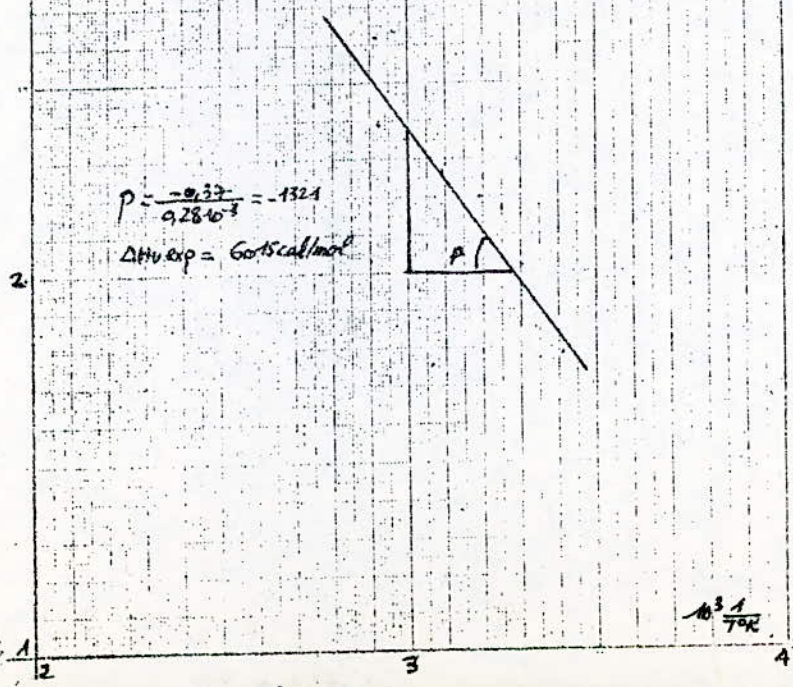


les aromatiques

$\log P = f(1/T)$  du mélange  
50% Benzène + 50% xylène  
en Volume

$\log P$

Courbe 38



Variation de P fonction de T pour Le mélange :  
50% de Toluène + 50% de Xylène en Volume

t°C	1 <sup>er</sup> essai Pmm Hg	2 <sup>ème</sup> essai Pmm Hg	mojenne Pmm Hg	log P	10 <sup>3</sup> $\frac{P}{T^2}$
20	28	36	32	1,50	3,44
30	36	44	40	1,60	3,30
40	48	56	52	1,71	3,19
50	56	64	60	1,77	3,09
60	80	90	85	1,92	3,00
70	116	122	119	2,07	2,92
80	160	168	164	2,21	2,83
90	188	194	191	2,28	2,75
100	220	230	225	2,35	2,68
110	236	240	238	2,37	2,61

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION

$$p = \frac{-0,53}{0,139 \cdot 10^{-5}} = -1359$$

$$\Delta H_v \text{ exp} = 6191 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_v \text{ th} = \frac{7354 + 8709}{2} = 8031,5 \text{ cal/mol}$$

ecart : 23%

Variation de P fonction de T pour Le mélange :  
50% Benzène + 50% de Toluène en Poids

t°C	1 <sup>er</sup> essai Pmm Hg	2 <sup>ème</sup> essai Pmm Hg	mojenne Pmm Hg	log P	10 <sup>3</sup> $\frac{P}{T^2}$
20	60	64	62	1,79	3,44
30	76	80	78	1,89	3,30
40	110	112	111	2,04	3,19
50	160	154	157	2,19	3,09
60	244	240	242	2,38	3,00
70	328	326	327	2,54	2,92
80	438	424	431	2,63	2,83

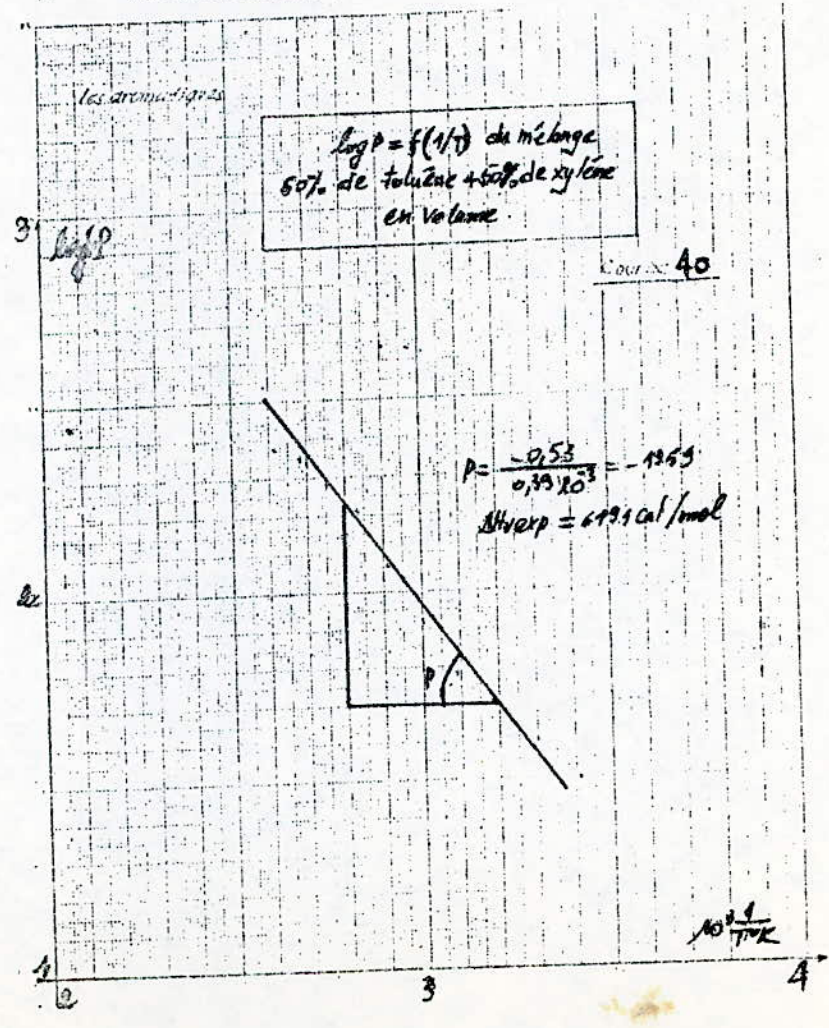
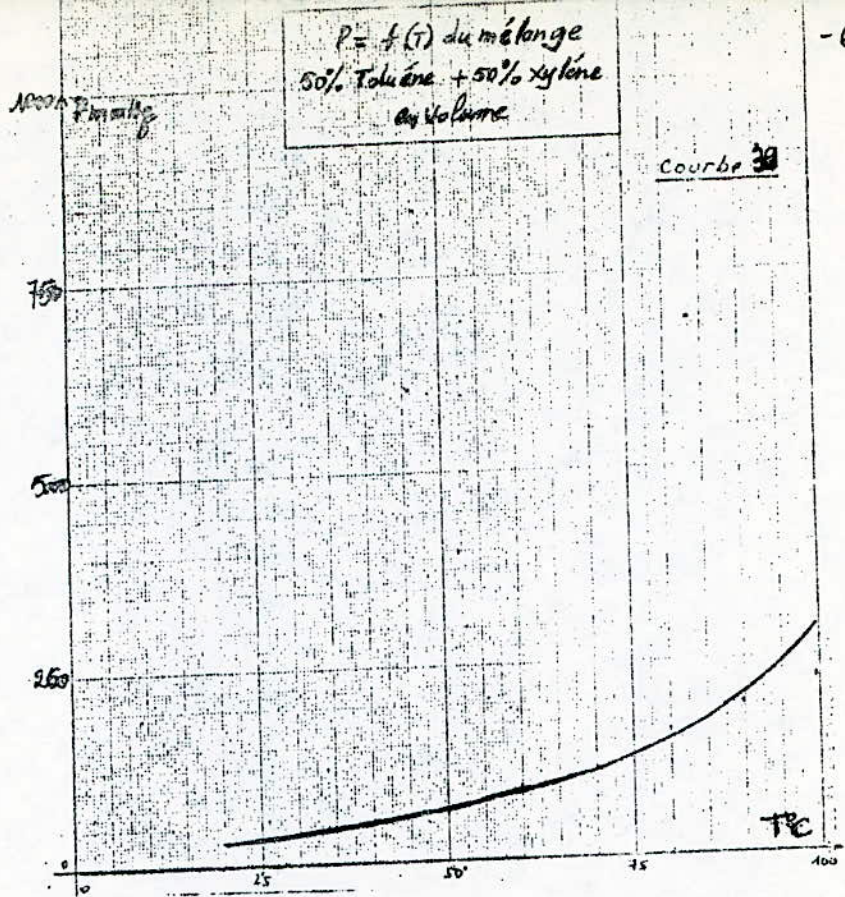
CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION:

$$p = \frac{-0,63}{0,42 \cdot 10^{-5}} = -1500$$

$$\Delta H_v \text{ exp} = 6831 \text{ cal/mol}$$

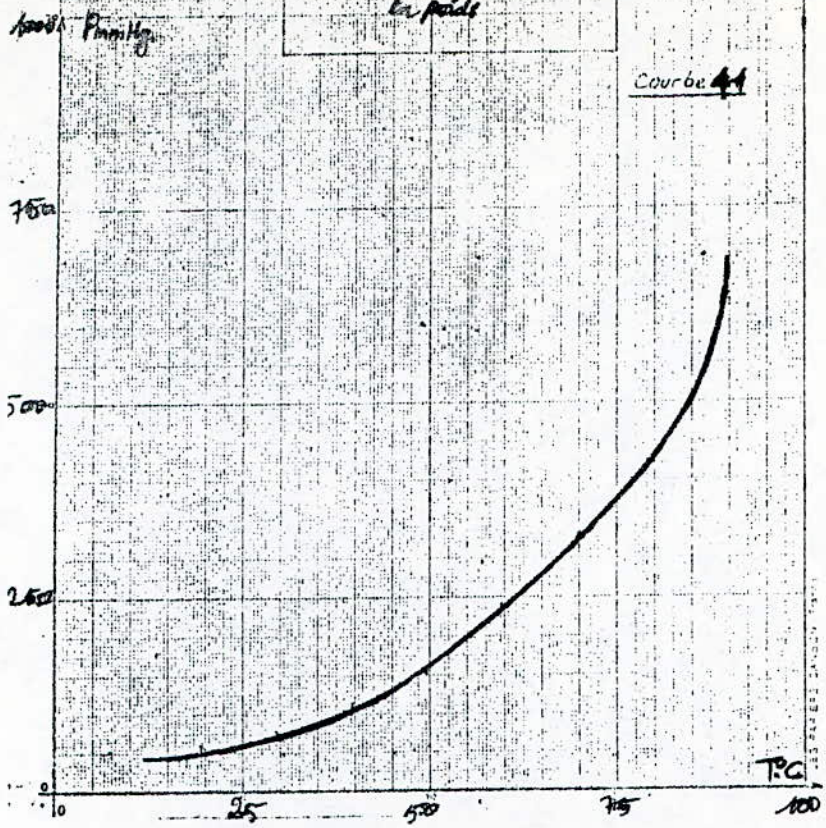
$$\Delta H_v \text{ th} = 7676,5 \text{ cal/mol}$$

ecart : 11%



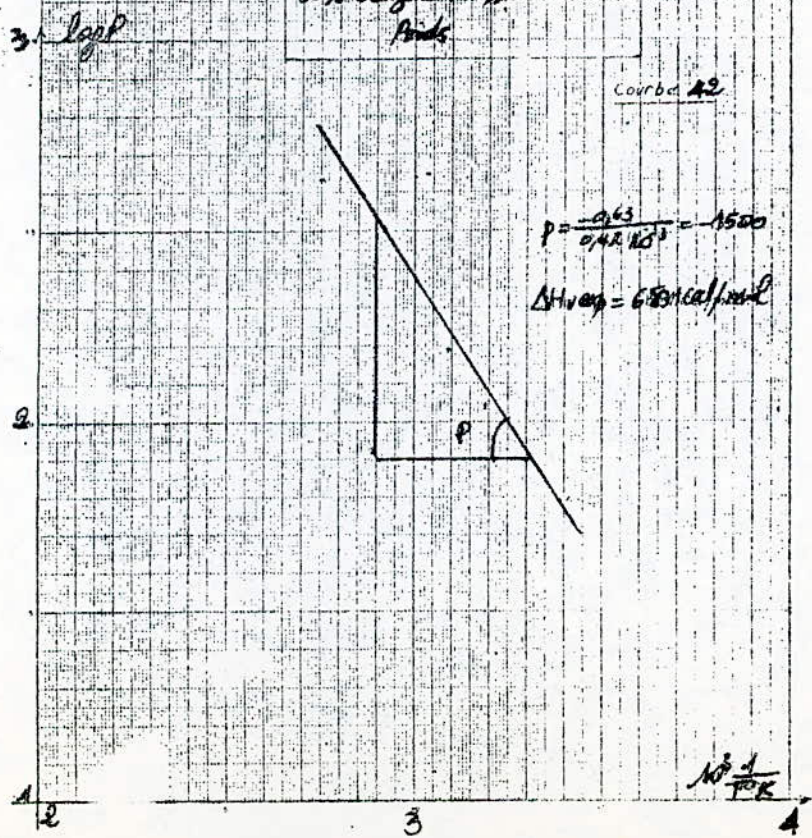
Les aromatiques

$P = f(T)$  du mélange  
50% benzène + 50% toluène  
en poids



les aromatiques

$\log P = f(T)$  du mélange de  
50% Benzène + 50% Toluène en  
Poids





Variation de P fonction de T pour le mélange:  
50% de Benzène + 50% de Toluène en moles.

t°C	1 <sup>er</sup> essai Pmm Hg	2 <sup>em</sup> essai Pmm Hg	moyenne Pmm Hg	log P	10 <sup>3</sup> · $\frac{1}{T^2}$
20	64	68	66	1,81	3,41
30	84	92	88	1,94	3,47
40	110	120	115	2,06	3,49
50	178	184	181	2,25	3,59
60	230	240	235	2,37	3,60
70	260	270	265	2,42	2,92
80	320	288	304	2,48	2,75

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION:

$$P = \frac{-0,35}{0,25 \cdot 10^{-3}} = -1400$$

$$\Delta H_{v, \text{exp}} = 6376 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{v, \text{th}} = 7676,5 \text{ cal/mol}$$

ecart : 17%

Variation de P fonction de T du mélange:  
 $\frac{1}{3}$  Benzène +  $\frac{1}{3}$  de Toluène +  $\frac{1}{3}$  de Xylène

t°C	1 <sup>er</sup> essai Pmm Hg	2 <sup>em</sup> essai Pmm Hg	moyenne Pmm Hg	log P	10 <sup>3</sup> · $\frac{1}{T^2}$
20	40	44	42	1,62	3,44
30	62	64	63	1,79	3,30
40	80	82	81	1,90	3,49
50	96	96	96	1,98	3,09
60	104	106	105	2,02	3,00
70	130	144	137	2,13	2,92
80	142	160	154	2,17	2,83

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION:

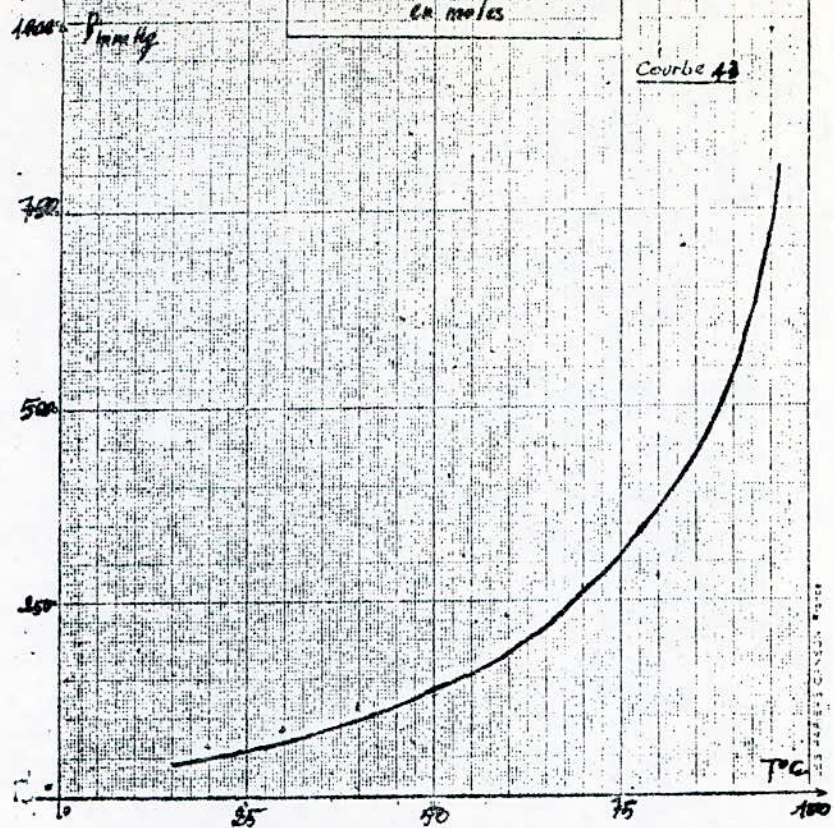
$$P = \frac{-0,67}{0,33 \cdot 10^{-3}} = -2022$$

$$\Delta H_{v, \text{exp}} = 5110 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{v, \text{th}} = \frac{7353 + 8000 + 8703}{3} = 8020 \text{ cal/mol}$$

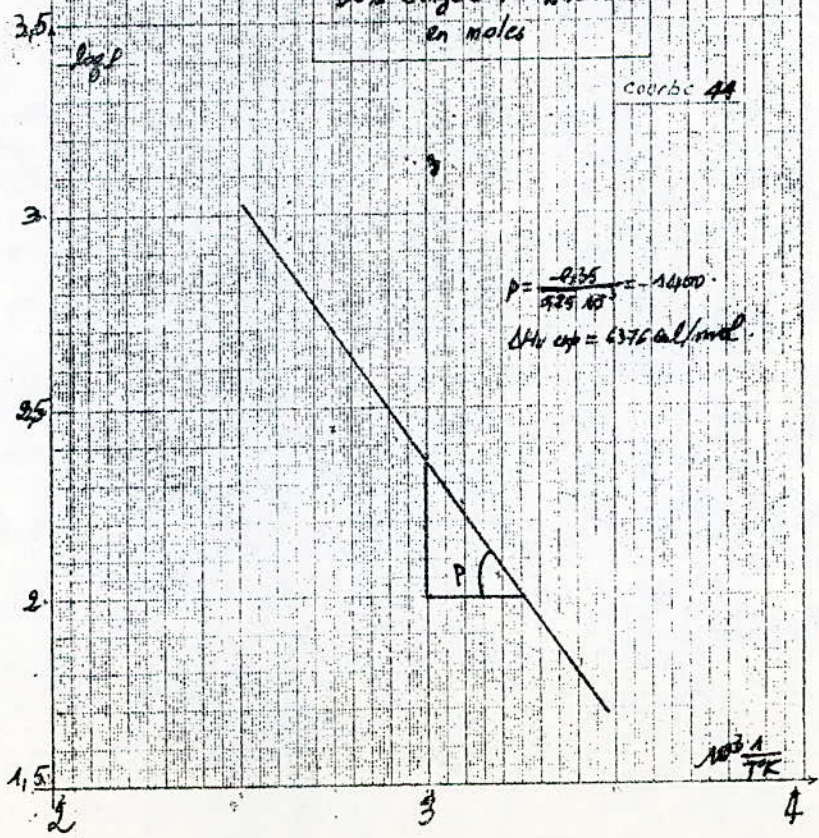
ecart : 35%

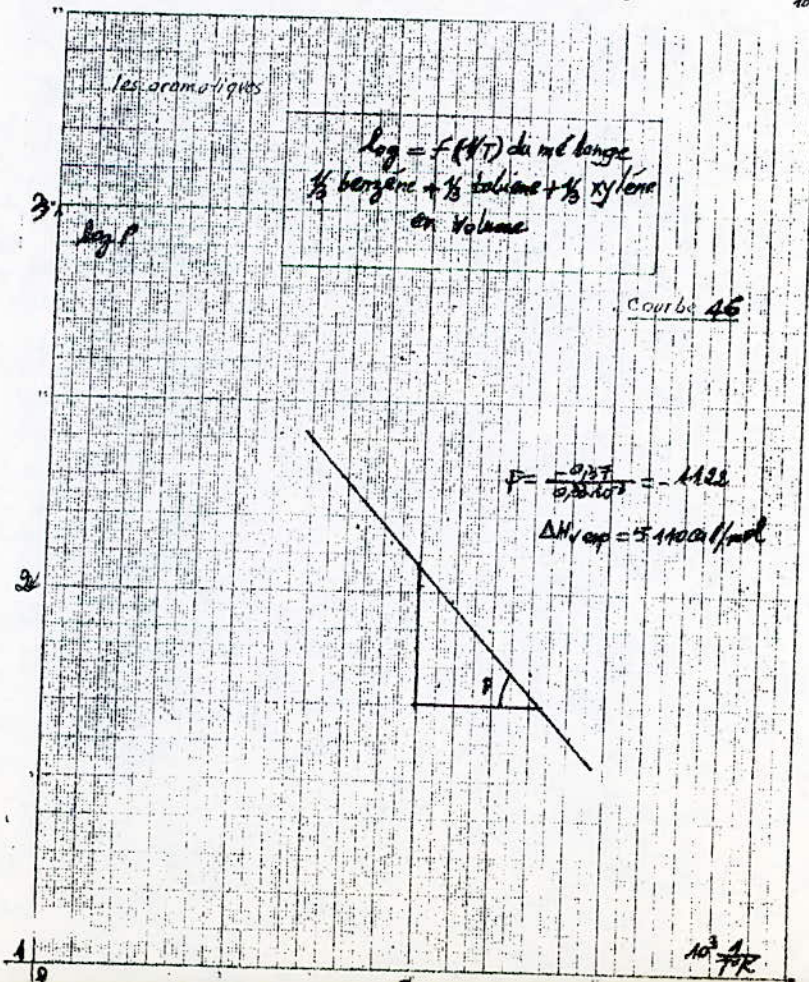
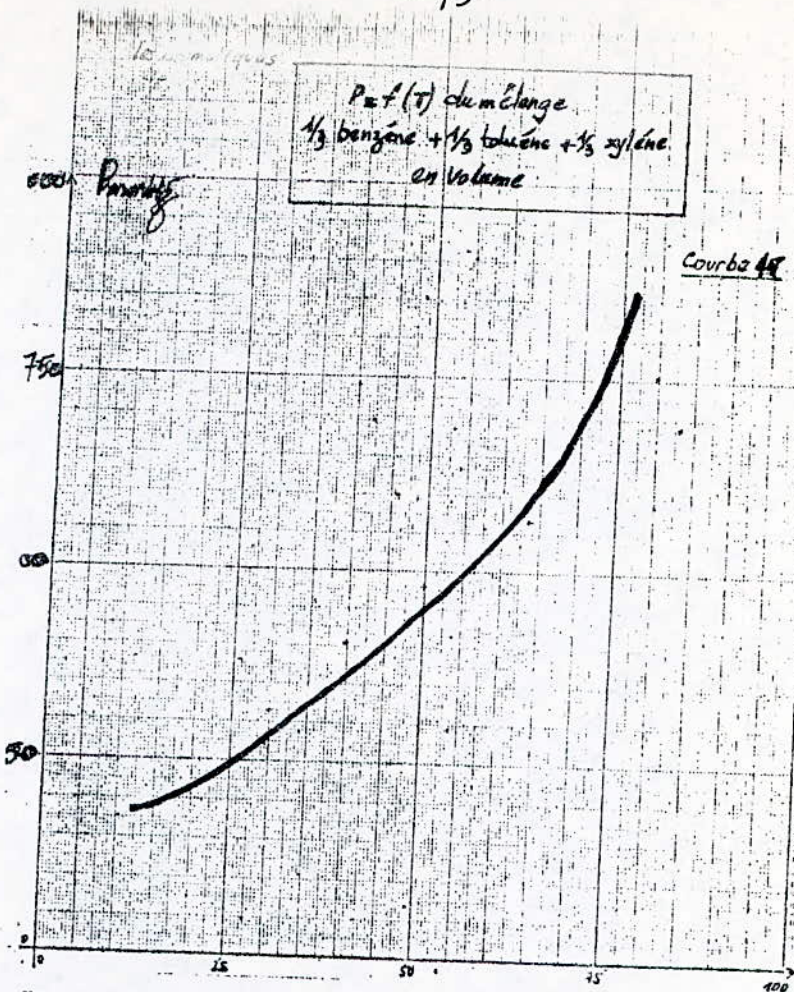
$P = f(T)$  du mélange  
50% Benzène + 50% Toluène  
en moles



les aromatiques

$\log P = f(1/T)$  du mélange  
50% Benzène + 50% toluène  
en moles





Variation de P fonction de T pour Le mélange:  
 $\frac{1}{3}$  de n-hexane +  $\frac{1}{3}$  de cyclohexane +  $\frac{1}{3}$  de Benzène  
 en volume

t°C	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>ème</sup> essai	moyenne	Log P	10 <sup>3</sup> $\frac{1}{T^2}$
	P mm Hg	P mm Hg	P mm Hg		
20	90	100	95	1,97	3,41
30	140	146	143	2,15	3,30
40	172	174	173	2,23	3,19
50	220	230	225	2,35	3,09
60	260	272	266	2,42	3,00
69	296	300	298	2,47	2,91

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION:

$$p = \frac{-0,44}{0,58 \cdot 10^{-3}} = -1158$$

$$\Delta H_v \text{ exp} = 5275 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_v H_n = \frac{6896 + 7353 + 7204}{3} = 7151 \text{ cal/mol}$$

ecart : 26%

MELANGE SIMULANT UNE FRACTION PETROLIERE

TABLEAU-25-

Variation de P fonction de T du mélange:  
 $\frac{1}{3}$  de n-hexane +  $\frac{1}{3}$  de cyclohexane +  $\frac{1}{3}$  de Benzène  
 en poids

t°C	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>ème</sup> essai	moyenne	Log P	10 <sup>3</sup> $\frac{1}{T^2}$
	P mm Hg	P mm Hg	P mm Hg		
20	100	98	99	1,99	3,41
30	150	152	151	2,17	3,30
40	250	254	252	2,40	3,19
50	350	354	352	2,54	3,09
60	480	478	479	2,58	3,00
69	660	656	658	2,81	2,91

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION:

$$p = \frac{-0,57}{0,34 \cdot 10^{-3}} = -1677$$

$$\Delta H_v \text{ exp} = 7632,5 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_v H_n = 7151 \text{ cal/mol}$$

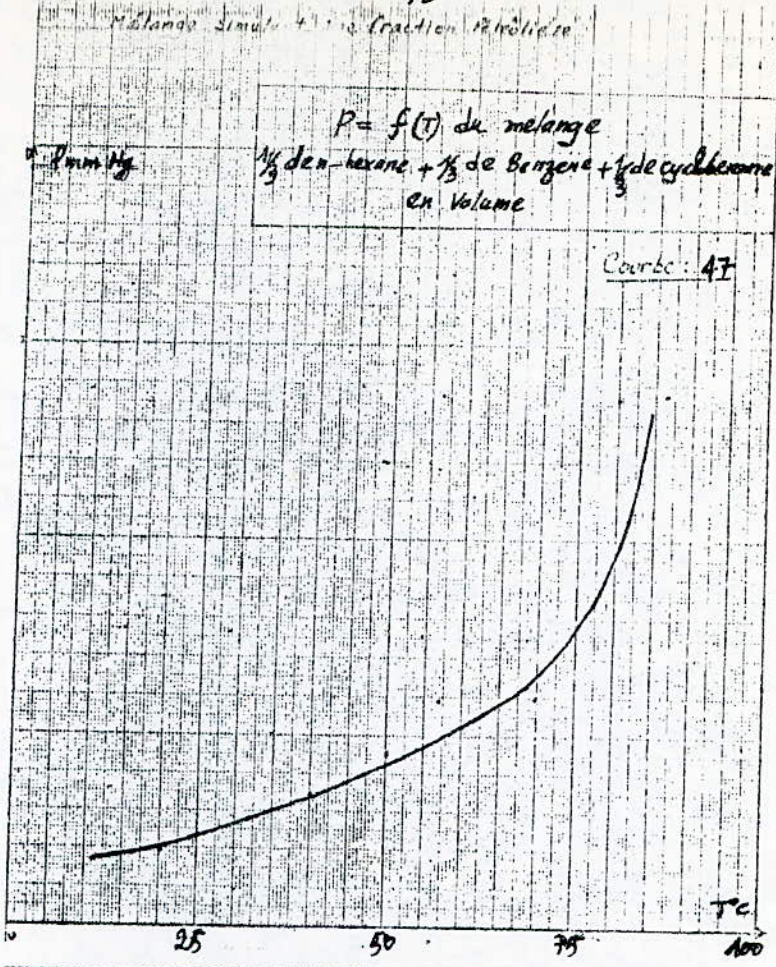
ecart : 6%

Mélange simulé + 1/3 fraction pétrolière

$P = f(T)$

$P = f(T)$  du mélange  
1/3 de n-hexane + 1/3 de Benzène + 1/3 de cyclohexane  
en volume

Courbe : 47

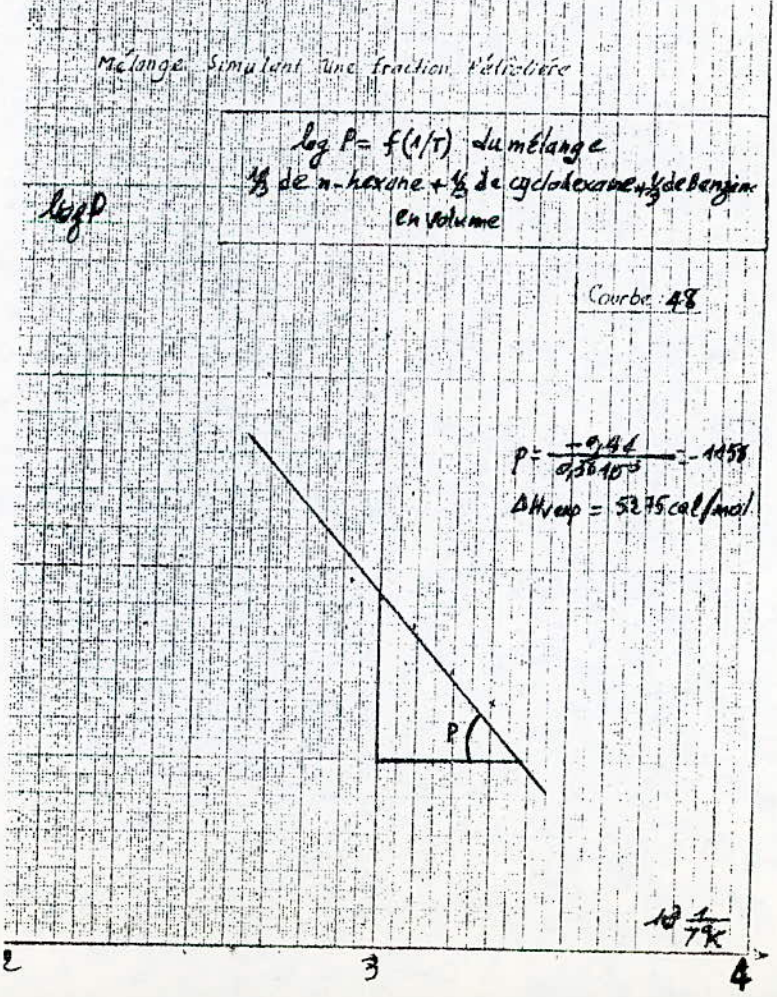


Mélange simulé + une fraction pétrolière

$\log P$

$\log P = f(1/T)$  du mélange  
1/3 de n-hexane + 1/3 de cyclohexane + 1/3 de benzène  
en volume

Courbe : 48

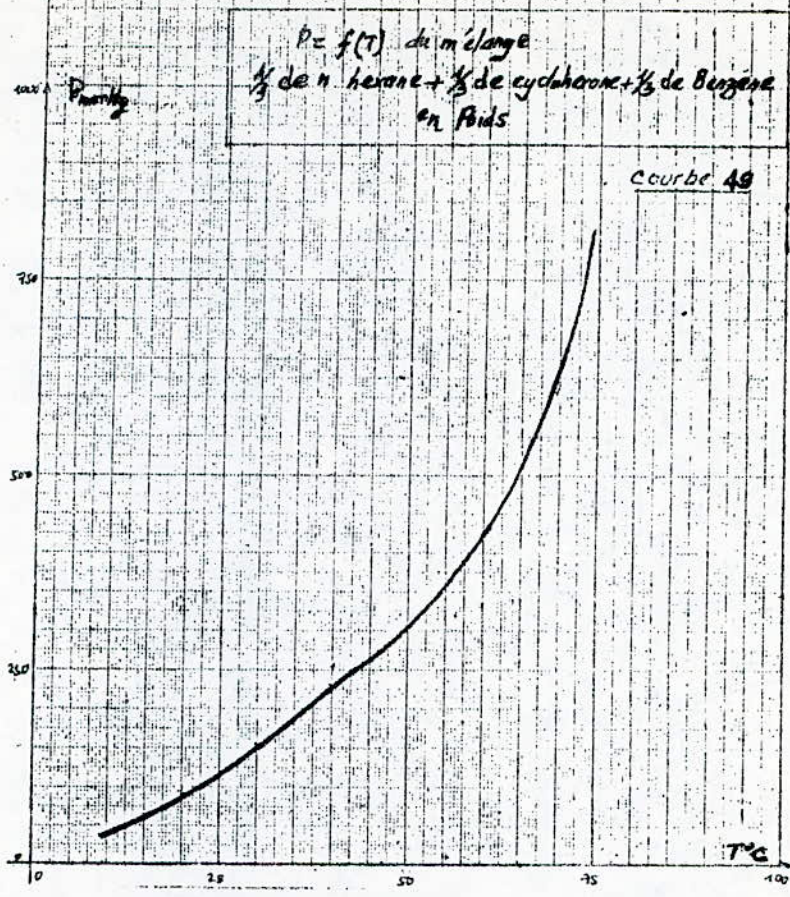


$$p = \frac{-9.44}{0.36 \cdot 10^{-5}} = -1158$$

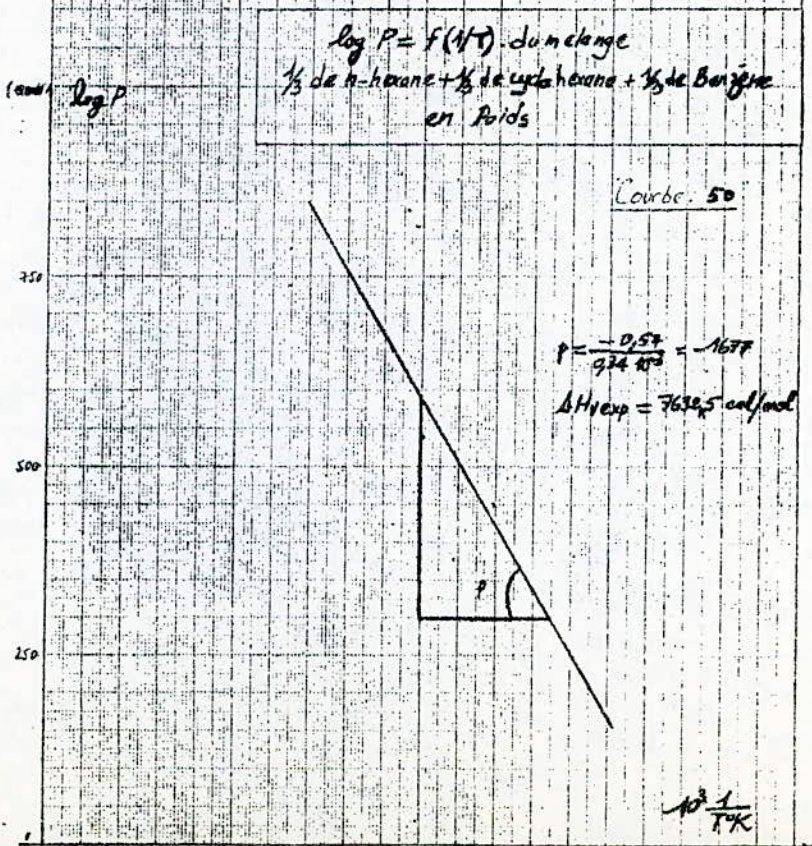
$$\Delta H_{vap} = 5275 \text{ cal/mol}$$

$10^4/T$

Melange simulant une fraction pétrolière



Melange simulant une fraction pétrolière



MELANGE SIMULANT UNE FRACTION PETROLIERE

TABLERAU-20

Variation de P fonction de T pour le mélange:  
 $\frac{1}{3}$  de n-hexane +  $\frac{1}{3}$  de cyclohexane +  $\frac{1}{3}$  de Benzène  
 En moles

T°C	$P_{hexane}$ mmHg	$P_{cyclohexane}$ mmHg	$P_{benzene}$ mmHg	$\log P$	$\frac{d \log P}{dT}$
20	410	418	414	2,01	2,14
30	240	204	201	1,34	1,50
40	242	242	241	2,28	3,15
50	358	354	356	2,55	3,09
60	486	500	498	2,69	3,00
65	600	602	602	2,78	2,92

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION :

$$P = \frac{-9,90}{0,57 \cdot 10^{-3}} = -1724$$

$$\Delta H_{vap} = 6050 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{liq} = 7451 \text{ cal/mol}$$

écart : 15 %

Fraction Pétrolée

TABLERAU-21

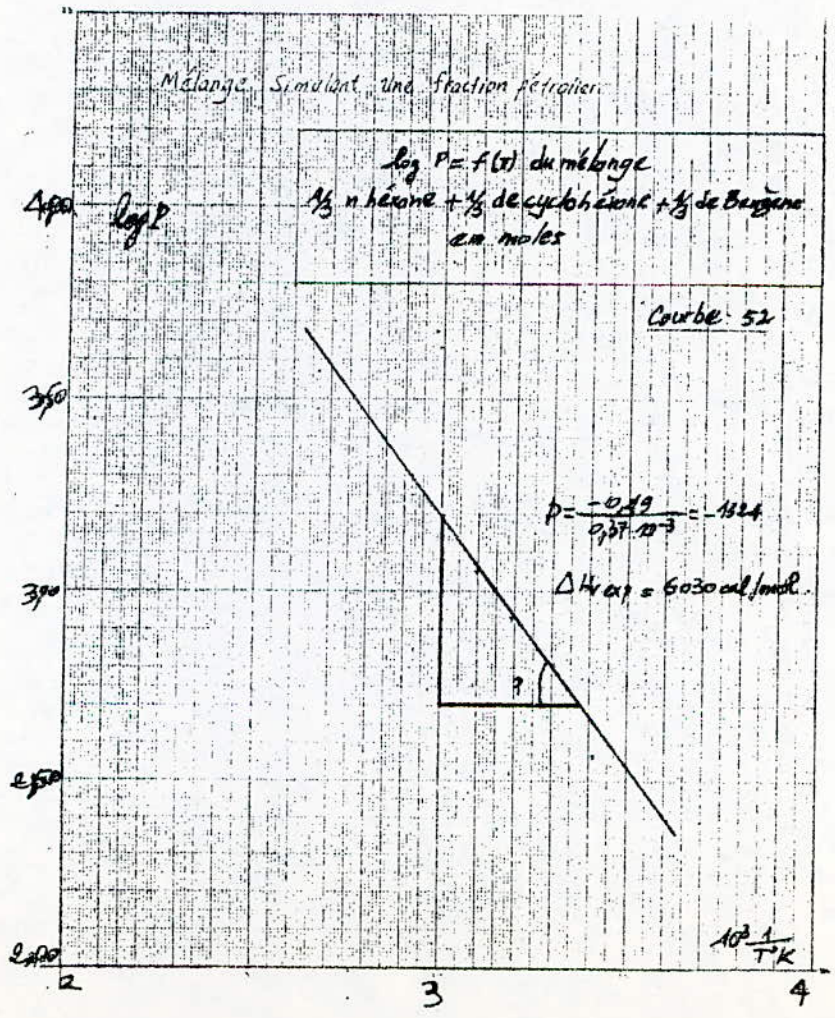
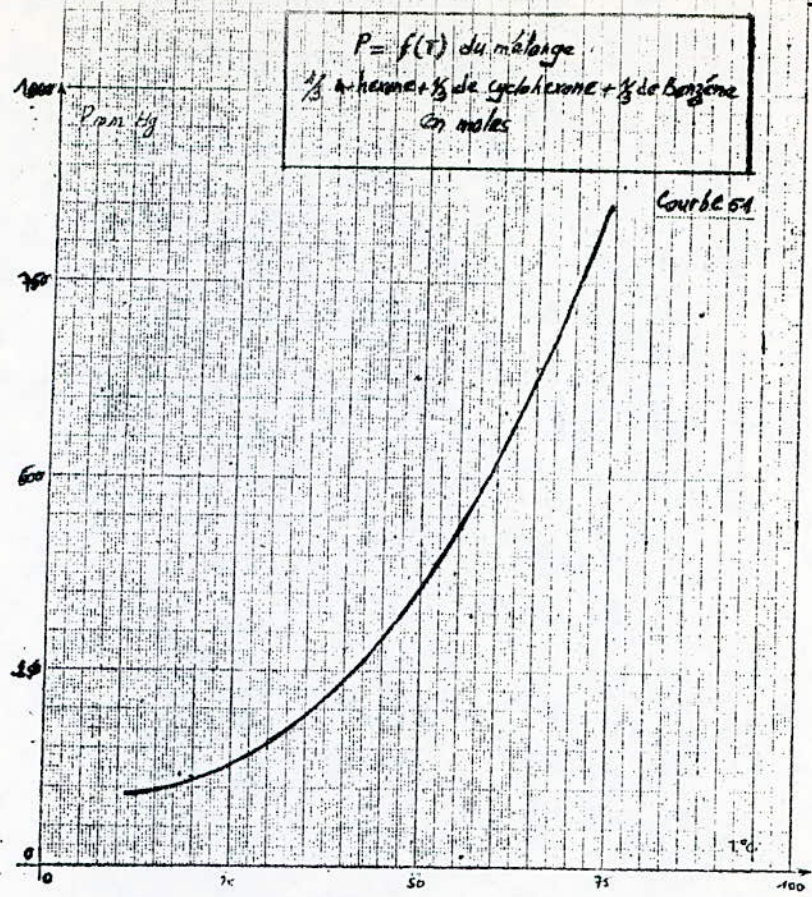
Variation de P = f(T) pour la  
 Coupe Naphta (C.F. 197)

T°C	$P_{naphta}$ mmHg	$P_{naphta}$ mmHg	$P_{naphta}$ mmHg	$\log P$	$\frac{d \log P}{dT}$
20	48	52	50	1,69	2,44
30	69	71	70	1,84	3,30
40	90	80	90	1,95	3,43
50	107	105	106	2,02	3,49
60	142	148	146	2,16	3,50
70	179	187	188	2,27	2,92
80	158	162	160	2,20	2,83
90	200	205	204	2,31	2,75
100	252	260	256	2,41	2,67
102	260	264	262	2,41	2,66

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION :

$$P = \frac{-6,38}{0,57 \cdot 10^{-3}} = -1127$$

$$\Delta H_{vap} = 4677 \text{ cal/mol}$$



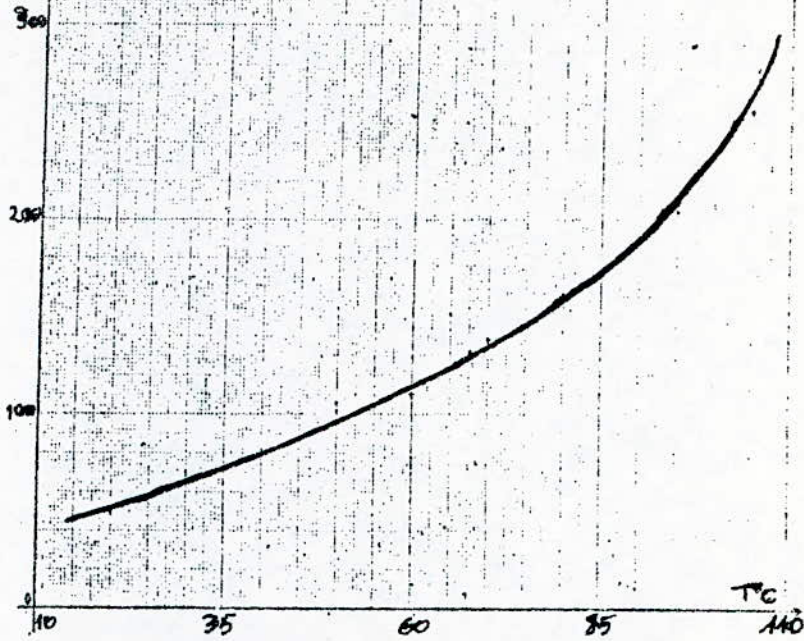


La fraction pétrolière

$P = f(T)$  de la coupe Naphta.

Diagramme

courbe 53

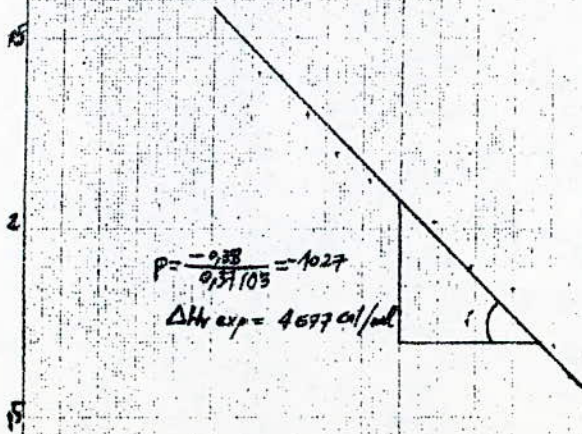


La fraction pétrolière

$\log P = f(1/T)$  de la coupe Naphta

3.  $\log P$

courbe 54



$10^3 \frac{1}{T}$

## Chapitre 2

### ETUDE COMPARATIVE DES TENSIONS DE VAPEUR ET CHALEUR DE VAPORISATION EXPERIMENTALE ET THEORIQUE

#### I - ETUDE DE LA TENSION DE VAPEUR :

Dans un premier temps nous avons comparé les valeurs trouvées expérimentalement de la tension de vapeur à 25°C avec celles données par la théorie et cela pour les corps purs des différentes familles

Dans un second temps nous avons comparé les valeurs expérimentales des mélanges avec celles calculées par l'équation d'Antoine dans le but de voir si la loi d'additivité de la tension de vapeur pour les mélanges de corps pur est correcte.

Nos Résultats pour les corps purs et les mélanges de corps pur sont résumés dans les tableaux suivants.

La tension de vapeur des paraffines à 25°C

TABEAU : 28

Corps	Pmm Hg exp	Pmm Hg th	ecart
n-pentane	500	512,50	3,5%
n-héxane	150	151,50	1%
n-héptane	50	45,70	8,6%

la tension de vapeur des naphtés à 25°C.

TABEAU : 29

Corps	Pmm Hg exp	Pmm Hg th	ecart
cyclohexane	97	97,58	0,6%
méthylcy- clopentane	175	220,40	20%

la tension de vapeur des aromatiques à 25°C

TABEAU : 30

Corps	Pmm Hg exp	Pmm Hg th	ecart
Benzène	95	95,17	0,2%
Toluène	45	28,44	36%
xylyène	15	9,58	36%

Les paraffines

TABLEAU : 31

Calcul de la Tension de Vapeur du mélange  
50% n-hexane + 50% n-heptane

t °C	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10	
	n-hexane		n-heptane		Melange 50% n hexane + 50% n heptane															
	P <sub>ex mmHg</sub>	P <sub>mmHg</sub> E. Antoine	P <sub>ex mmHg</sub>	P <sub>mmHg</sub> E. Antoine	P <sub>ex mmHg</sub> en volume	P <sub>ex mmHg</sub> en poids	P <sub>ex mmHg</sub> en mols	ZociPi/Z <sub>T</sub> [(1)+(3)]/2	P <sub>mmHg</sub> E. Antoine [(2)+(4)]/2	P <sub>mmHg</sub> (5)+(6)/3	P <sub>mmHg</sub> (5)+(6)/3									
20	137	87	50	35,00	100	102	86	93,5	61,00	96,00										
30	200	134,90	60	58,11	152	139	121	130,0	96,50	137,33										
40	291	201,40	95	92,00	240	178	158	193,0	146,70	192,00										
50	398	292,00	144	140,83	300	237	246	238,5	216,45	277,66										
60	533	412,46	226	208,98	360	318	306	379,5	310,72	328,00										
69	755	551,60	324	291,14	440	345	309	539,5	421,37	364,66										

L'équation d'Antoine  $\log P_s = A - \frac{B}{C+T}$

pour le n-hexane  $\left\{ \begin{array}{l} A = 6,73812 \\ B = 1171,53 \\ C = 224,366 \end{array} \right.$

pour le n-heptane  $\left\{ \begin{array}{l} A = 6,90240 \\ B = 1268,115 \\ C = 216,9 \end{array} \right.$

Les naphtés

TABEAU 32

calcul de la tension de vapeur du mélange  
50% cyclohexane + 50% méthylcyclopentane

t.°C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	cyclohexane		méthylcyclo. C5		Mélange 50% cyclohexane + 50% méthylcyclo. C5					
	P <sub>ex mmHg</sub>	P <sub>mmHg</sub> E. Antoine	P <sub>ex mmHg</sub>	P <sub>mmHg</sub> E. Antoine	P <sub>ex mmHg</sub> en volume	P <sub>ex mmHg</sub> en poids	P <sub>ex mmHg</sub> en moles	$\sum x_i P_i / \sum x_i$	P <sub>mmHg</sub> E. Antoine [(2) + (4)]/2	P <sub>mmHg</sub> (5) + (6) + (7)
20	82,0	77,14	90	109,64	42	103	100	85,0	93,40	81,66
30	120,0	121,07	174	169,06	64	151	130	147,0	145,00	115,00
40	179,0	183,61	266	252,32	82	188	184	222,5	217,90	150,33
50	250,0	267,83	380	365,83	86	242	237	315,0	316,83	188,33
60	380,0	386,60	532	516,80	100	277	295	456,0	451,70	224,00
70	529,5	539,99	699	713,23	109	306	325	614,0	624,61	246,66
72	530,0	575,74	750	758,73	117	315	335	640,0	667,25	255,66

l'équation d'Antoine  $\log P_s = A - \frac{B}{C+T}$

pour le cyclohexane  $\begin{cases} A = 6,84498 \\ B = 1203,526 \\ C = 222,863 \end{cases}$

pour le méthylcyclopentane  $\begin{cases} A = 6,86283 \\ B = 1186,059 \\ C = 226,042 \end{cases}$

# Les aromatiques

Calcul de la Tension de Vapeur du mélange  
50% Benzène + 50% Toluène

TABLEAU: 33

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Benzène		Toluène		Mélange: 50% Benzène + 50% Toluène					
t° C	P <sub>ex</sub> mmHg du Benzène	P <sub>mm</sub> Hg E. Antoine	P <sub>ex</sub> mmHg du Toluène	P <sub>mm</sub> Hg E. Antoine	P <sub>ex</sub> mmHg en volume	P <sub>ex</sub> mmHg en poids	P <sub>ex</sub> mmHg en mole	$\frac{\sum x_i P_i}{(1)+(5)} / 2$	P <sub>mm</sub> Hg Antoine $(12)+(4) / 2$	P <sub>mm</sub> Hg $(5)+(6)+(7) / 3$
20°	80	73,74	30	21,76	61	62	66	55	47,75	63,00
30°	112	117,15	44	36,51	78	78	88	80,5	76,83	81,33
40°	173	179,44	87	58,88	115	111	115	112	119,16	113,46
50°	262	266,62	102	91,64	170	157	181	182	179,13	173,33
60°	370	384,64	158	138,19	234	242	235	264	261,42	237,00
70°	572	541,45	208	210,72	432	327	265	390	376,08	338,33
80°	754	745,0	294	289,5	479	431	279	524	517,25	396,33

L'équation d'Antoine  $\log P_s = A - \frac{B}{c+T}$

pour le benzène  $\left\{ \begin{array}{l} A = 6,90565 \\ B = 1211,033 \\ c = 220,482 \end{array} \right.$

pour le toluène  $\left\{ \begin{array}{l} A = 6,95464 \\ B = 1344,8 \\ c = 219,482 \end{array} \right.$

TABLEAU 34

Mélange simulant une fraction Pétrolière

Calcul de la Tension de vapeur du mélange:  $\frac{1}{3}$  n-hexane +  $\frac{1}{3}$  cyclohexane +  $\frac{1}{3}$  benzène

t°C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	n-hexane	n-hexane	cyclohexane	cyclohexane	benzène	benzène	Mélange: $\frac{1}{3}$ n C6 + $\frac{1}{3}$ cyclo C6 + $\frac{1}{3}$ benzène					
	P <sub>ex</sub> mm Hg	P mm Hg E-Antoine	P <sub>ex</sub> mm Hg	P mm Hg E. Antoine	P <sub>ex</sub> mm Hg	P mm Hg E. Antoine	P <sub>ex</sub> mm Hg en volume	P <sub>ex</sub> mm Hg en Poids	P <sub>ex</sub> mm Hg en moles	$\frac{P_1 + P_2 + P_3}{3}$	P mm Hg E. Antoine $\frac{12+41+16}{3}$	P mm Hg $\frac{(9) + (10) + (10)}{3}$
20	137	87,00	82	77,14	80	73,14	95	99	119	99,66	79,09	104,33
30	200	134,90	120	121,07	112	117,15	143	151	207	144,00	124,37	167,00
40	291	201,40	179	183,61	173	179,44	173	252	272	244,33	188,15	232,33
50	298	292,00	250	267,83	262	266,62	225	352	356	269,33	275,48	311,00
60	533	412,46	380	386,60	370	384,64	266	379	448	427,66	394,56	381,00
69	755	551,60	460	524,48	455	523,47	298	658	642	556,66	533,18	532,66

$$\text{l'Equation d'Antoine } \log P = A - \frac{B}{C + T}$$

les constantes A, B et C des divers corps ont été citées dans les tableaux 31, 32 et 33.

tension de vapeur de la coupe Naphta:

Enfin nous avons voulu étudier la tension de vapeur d'une fraction pétrolière complexe, nous avons pris pour cela une coupe Naphta (102-177) qui correspond à l'intervalle de distillation des corps purs étudiés.

Coupe Naphta (102-177)

$$d_4^{20} = 0,7452$$

$$\eta = 1,420$$

$$P_A = 61$$

Intervalle de distillation:

%V	5	10	15	20	25	30	35	40	50	55	60	65	70	75	80	90	94
t°C	110	122	135,5	138	141	143	145	147	151	153,5	154	156,5	158,5	160	163	171	177

$$t_v = \frac{t_{10} + 2t_{50} + t_{90}}{4} = 150^\circ\text{C} \quad S = \frac{t_{70} - t_{10}}{60} = 0,6\%$$

$$t_p = 151^\circ\text{C} \quad T_{\text{mav}} = 148^\circ\text{C} \quad T_m = 150^\circ\text{C}$$

$$K_{\text{uop}} = 10,8$$

Composition: méthode n.d. p.A.

$$\% C_A = 1039,4 m - 470,4 d - 0,315 P_A - 1094,3$$

$$\% C_A = 8,7\%$$

$$\% C_N = -1573,3 h + 840,15 d - 0,4619 P_A + 1662,2$$

$$\% C_N = 26\%$$

$$\% C_p = 100 - (26 + 8,7)$$

$$\% C_p = 65,3\%$$

$$M = 130g \quad T_c = 340^\circ\text{C} \quad P_c = 28,6$$



toutes ces valeurs ont été déterminées des abaques de fractions pétrolières.

Après la caractérisation de notre coupe  
Nous avons utilisé l'abaque "estimation de vapeur Reid avec les 2 pts : (5% ASTM et 20% ASTM)  
Nous avons déterminé la T.V.R.

$$T.V.R = 0,20 \text{ Kg/cm}^2$$

## II - ETUDE DE LA CHALEUR DE VAPORISATION

Nous avons calculé la chaleur de vaporisation des mélanges par les différentes équations empiriques :

- Equation de Ridel.
- Equation de Chen
- Expression de Trouton.

pour chaque corps. et comparé les Résultats avec ceux obtenus expérimentalement afin de pouvoir vérifier la loi d'additivité de cette grandeur dans les mélanges de même famille.

Nos Résultats sur la chaleur de vaporisation sont rassemblés dans les tableaux suivants :

Les naptènes

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION  
du méthylcyclopentane et du cyclohexane

TABLEAU 36

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
méthylcyclopentane					cyclohexane				
$\Delta H_v$ théorique	$\Delta H_v$ exp	$\Delta H_v$ E. Ridel	$\Delta H_v$ E. Chen	$\Delta H_v$ E. Trouton	$\Delta H_v$ théo.	$\Delta H_v$ exp	$\Delta H_v$ E. Ridel	$\Delta H_v$ E. Chen	$\Delta H_v$ E. Trouton
7031	7082	6596,93	6104,47	7581	7204	7245	6754,82	7245	7245

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION DU MÉLANGE  
50% méthylcyclopentane + 50% du cyclohexane

$\Delta H_v$ E. Trouton [(5) + (10)]/2	$\Delta H_v$ théo (1) + (4) 2	$\Delta H_v$ exp (2) + (3) 2	$\Delta H_v$ exp mélange en volume	$\Delta H_v$ exp mélange en poids	$\Delta H_v$ exp mélange en vol	$\Delta H_v$ E. Ridel [(7) + (8)]/2	$\Delta H_v$ E. Chen [(4) + (9)]/2
7413	7117,50	7163,5	4664	5442	5321	6675,87	6127,56

$[\Delta H_v] = \text{cal/mol.}$

des équations de Ridel, Chen et Trouton ont été citées au tableau: 35

les aromatiques

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION  
du Benzène et du Toluène

TABEAU 37

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Benzène					Toluène				
$\Delta H_v$ théor.	$\Delta H_v$ exp	$\Delta H_v$ E. Ridel	$\Delta H_v$ E. Chen	$\Delta H_v$ E. Trouton	$\Delta H_v$ théo.	$\Delta H_v$ exp	$\Delta H_v$ E. Ridel	$\Delta H_v$ E. Chen	$\Delta H_v$ E. Trouton
7353	7988	6948,78	5980,99	8673	8000	7897	7589,91	6867,43	7413

CALCUL DE LA CHALEUR DE VAPORISATION  
DU: mélange 50% Benzène + 50% Toluène

$\Delta H_v$ E. Trouton [(5)+(10)]/2	$\Delta H_v$ théo (1)+(2) /2	$\Delta H_v$ exp. (2)+(7) /2	$\Delta H_v$ exp mélange en Vol.	$\Delta H_v$ exp mélange en Poids	$\Delta H_v$ exp mélange en moles	$\Delta H_v$ E. Ridel [(3)+(8)]/2	$\Delta H_v$ E. Chen [(4)+(9)]/2
8043	7676,5	7942,5	7208	6831	6376	7269,34	6424,29

$$[\Delta H_v] = \text{cal/mol}$$

Les équations de Ridel, Chen et Trouton ont été cités au tableau : 35

-50-

Calcul de la chaleur de vaporisation de la coupe Naphta:

On utilise la méthode de Maxwell:

Coupe Naphta

la paraffine.

$$Pr_{\text{Naph}} = \frac{P_r}{P_c}$$

$$Pr_{\text{para}} = \frac{P'_r}{P'_c}$$



$$Pr = Pr_{\text{para}} = Pr_{\text{naphta}}$$

$M_p = 150 \text{ g}$  de la courbe  $M_p = f(T_{eb}) \bar{a} T = 157^\circ\text{C}$

$P'_c = 21,5 \text{ atm}$  de la courbe  $P'_c = f(M_p)$ .

$$Pr = \frac{1}{28,5} = 0,035$$

$$P = 0,035 \times 21,5 = 0,7225 \text{ atm}$$

$\Delta H_{vp} = 140 \text{ Btu/lb}$  de la courbe  $\Delta H_v = f(T_{eb}, P)$

$$\Delta H_{v \text{ naph}} = \frac{140 \times 150}{130} = 161,5 \text{ Btu/lb}$$

$$\Delta H_{v \text{ naphta}} = 8964 \text{ cal/mol}$$

Pour une coupe Naphta normale  $T_v = 300^\circ\text{C}$  et on calculons  $\Delta H_v$  entre  $11,8 < Kuop < 13$  on trouve  $\Delta H_v = 9700 \text{ cal/mol}$  Donc notre écart par rapport à la théorie est de  $7,4\%$ .

## Chapitre 3

## UTILISATION DES RESULTATS

I. UTILISATION DES RESULTATS DE CHALEUR DE VAPORISATION POUR LE CALCUL DE LA CONTRIBUTION DU GROUPEMENT  $\{-CH_2\}$ 

Principe: il s'agit de proposer des corrélations pour le calcul de la contribution du groupement  $\{-CH_2\}$  dans la chaleur de vaporisation d'un hydrocarbure appartenant à une même famille.

Dans une première étape nous avons évalué la variation de chaleur de vaporisation entre 2 hydrocarbures successifs et après plusieurs tentatives de calcul de cette variation en fonction des paramètres courants ( $d, n, \dots$ ) nous sommes arrivés à proposer quelques corrélations pour les différentes familles d'hydrocarbures et comparer nos résultats par d'autres équations :

- équation de Ridel.
- équation de Clapeyron.
- équation de Chen.

Nos résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants :

famille des	corps de référence	équation proposée
paraffines	n-butane	$\Delta H_{vp} = 5352 + (n-4) \times 59,585 \text{ KJop}$
naphthènes	méthylcyclohexane	$\Delta H_{vn} = 7680 + (n-7) \times 55,5 \text{ KJop}$
aromatiques	Toluène	$\Delta H_{va} = 8000 + (n-7) \times 50,5 \text{ KJop}$

Comparaison des  $\Delta H_v$

TABLEAU 38

	Corps	Kuop	$\Delta H_v$ clap.	$\Delta H_v$ Ridel	$\Delta H_v$ Chen	$\Delta H_v$ E. proposé
Paraffines	n-pentane	13,14	6160	6213	5613	6134,95
	n-hexane	12,91	6896	6564,75	6442,50	6813,02
	n-heptane	12,72	7575	7241,8	7260,14	7625,76
	n-octane	12,74	8360	7912,52	8103,08	8388,45
Naphènes	ethylcyclohexane	11,47	8377	7501,47	7436,02	8316
	propylcyclohexane	11,56	8944	7938,92	8056,54	8963
	butylcyclohexane	11,68	9478	9072,39	8684,81	9624
Les aromatiques	ethylbenzène	10,42	8600	8142,24	7133,58	9527
	propylbenzène	10,83	9001	8520,55	8161,99	9094
	butylbenzène	10,84	9550	9261,71	9022,96	9640

$[\Delta H_v] = \text{cal/mol}$ .

Les expressions des équations ont été citées auparavant.

## II - UTILISATION DES RESULTATS DE PV POUR LE CALCUL D'AUTRES PARAMÈTRES CARACTERISTIQUES - LA CONSTRUCTION DE NOMOGRAMME.

Dans ce chapitre nous avons utilisés des valeurs de la pression de vapeur pour accéder à 15 autres paramètres :  $P_c, T_c, V_c, M, t_c, H_v, C_p, H_c, R_n, R_i, d, n, c_g, D_a, T_s$ . par la construction de nomogramme.

Dans une première étape nous avions étudié le sens d'évolution de ces paramètres en fonction du nombre de carbone pour chaque famille.

Dans un deuxième temps nous avons essayé d'approcher ces paramètres à partir du  $\log P_v$  en déterminant des points, triangles et droites pivots

Nous proposons 3 nomogrammes, un pour chaque famille avec un exemple d'utilisation :

Pour les paraffines : n-hexane  
pour les naphtésènes : cyclo-hexane.  
pour les aromatiques : Benzène

Nous résumerons dans les tableaux suivants les valeurs théoriques, les valeurs lues sur le nomogramme et leurs écarts.

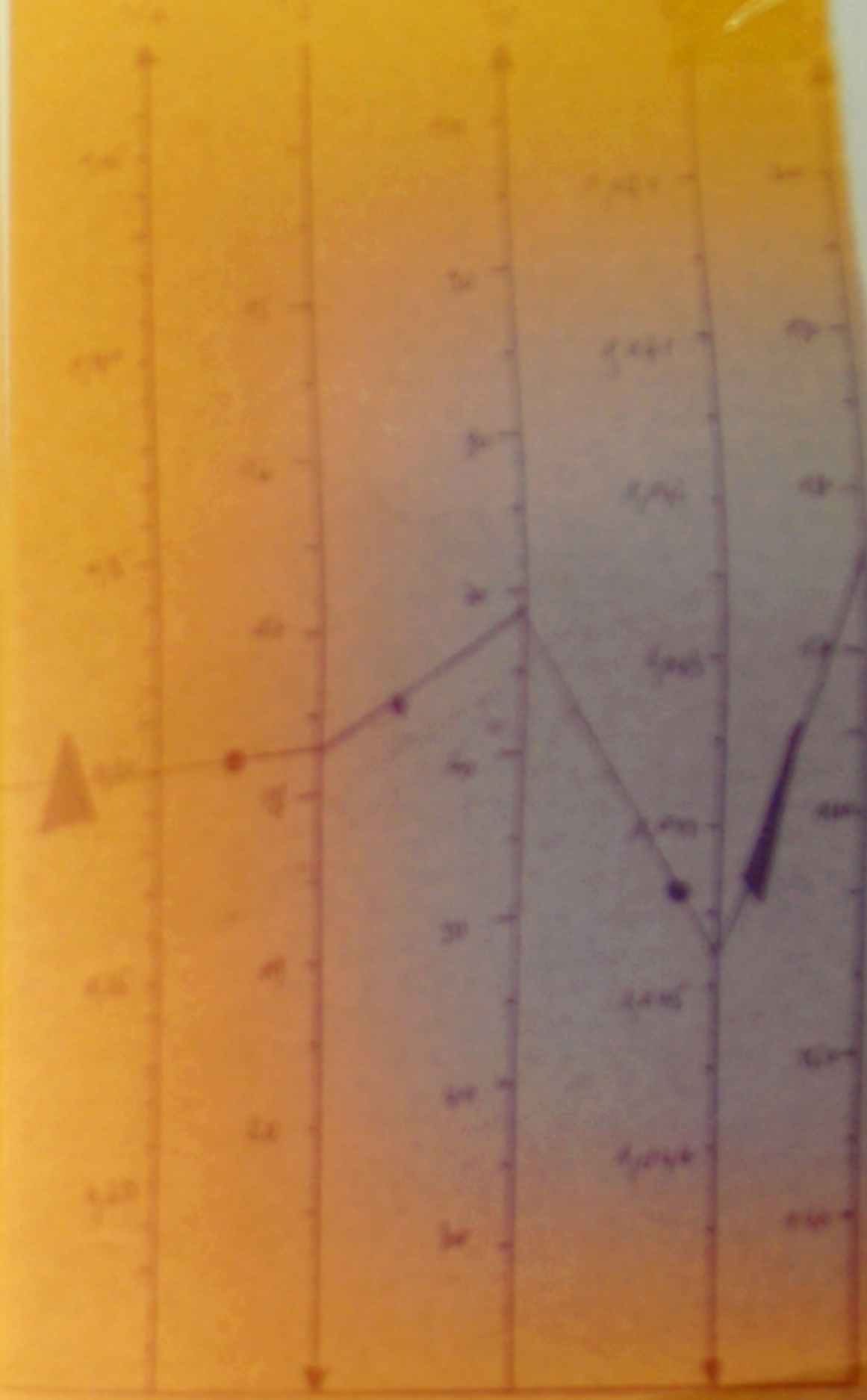
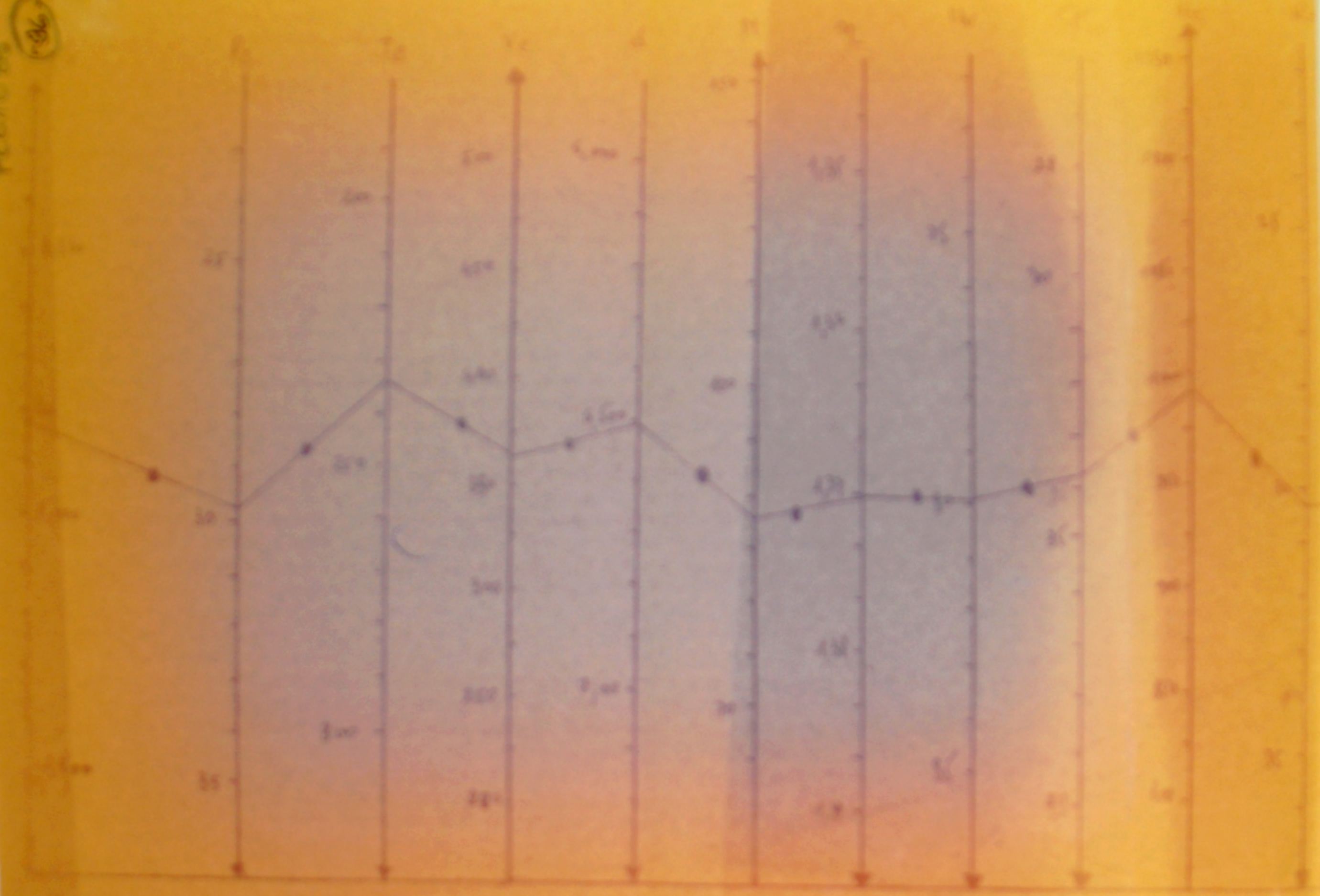


- Comparaison des valeurs théoriques et lues sur les  
NOMOGRAMME

TABLEAU 39

CORPS	Valeur	n-hexane			Cyclohexane			Benzène		
		Théorique	Lue	écart %	Théorique	Lue	écart %	Théorique	Lue	écart %
$d_{4}^{25^{\circ}C}$ g/cm <sup>3</sup>	0,65429	0,652	0,652	0,000	0,77587	0,774	0,002	0,87368	0,877	0,0038
$V_e$ ml/mole	370	367	2,5	308	308	0	259	260	0,4	
$T_c$ °C	234,30	235	0,3	280,40	277	1,3	318,64	315	1,2	
$P_c$ atm	29,73	29,7	0,2	49,00	39,7	0,25	48,34	48	0,71	
$R$ mm Hg	75,26	75,4	1,9	97,58	97,22	0,33	95,12	99,02	3,9	
$M$ g	86,128	80	7,2	84,162	83	1,4	78,114	78	0,25	
$\eta$ cP	1,37226	1,372	0,01	1423,54	1425	0,11	1497,92	1497,5	0,03	
$\eta_{sp}/C$ ml/g	89,03	79,9	0,2	85,08	85,5	1,2	94,13	94	0,14	
$\eta_{sp}/C$ ml/g	34,20	33,8	1,2	25,40	24,8	2,4	19,52	19	2,7	
$M_c$ Kall/mol	995,07	990	0,6	936,86	940	3,4	789,98	782	0,14	
$R_H$ ml/mole	29,928	302	1	27,222	27,6	0,05	26,207	26,2	0,001	
$\eta_{sp}/C$ spécies	9,2976	9,30	0,8	9,895	9,87	2,8	9,6010	9,61	1,5	
$T_5$ °C	17,90	17,75	0,9	24,38	24,3	0,4	28,18	28,1	0,3	
$T_c$ °C	58,330	68	1,1	89,719	78	4,4	89,094	82	2,4	
$R_c$ atm	104484	10447	0,02	103660	10362	0,04	106102	1061	3	
$S$ °K	177,812	177	0,5	229,15	286	2,4	218,093	265,5	4,5	

PROTONS  
(36)



PROTONS  
36

PCO 10 85

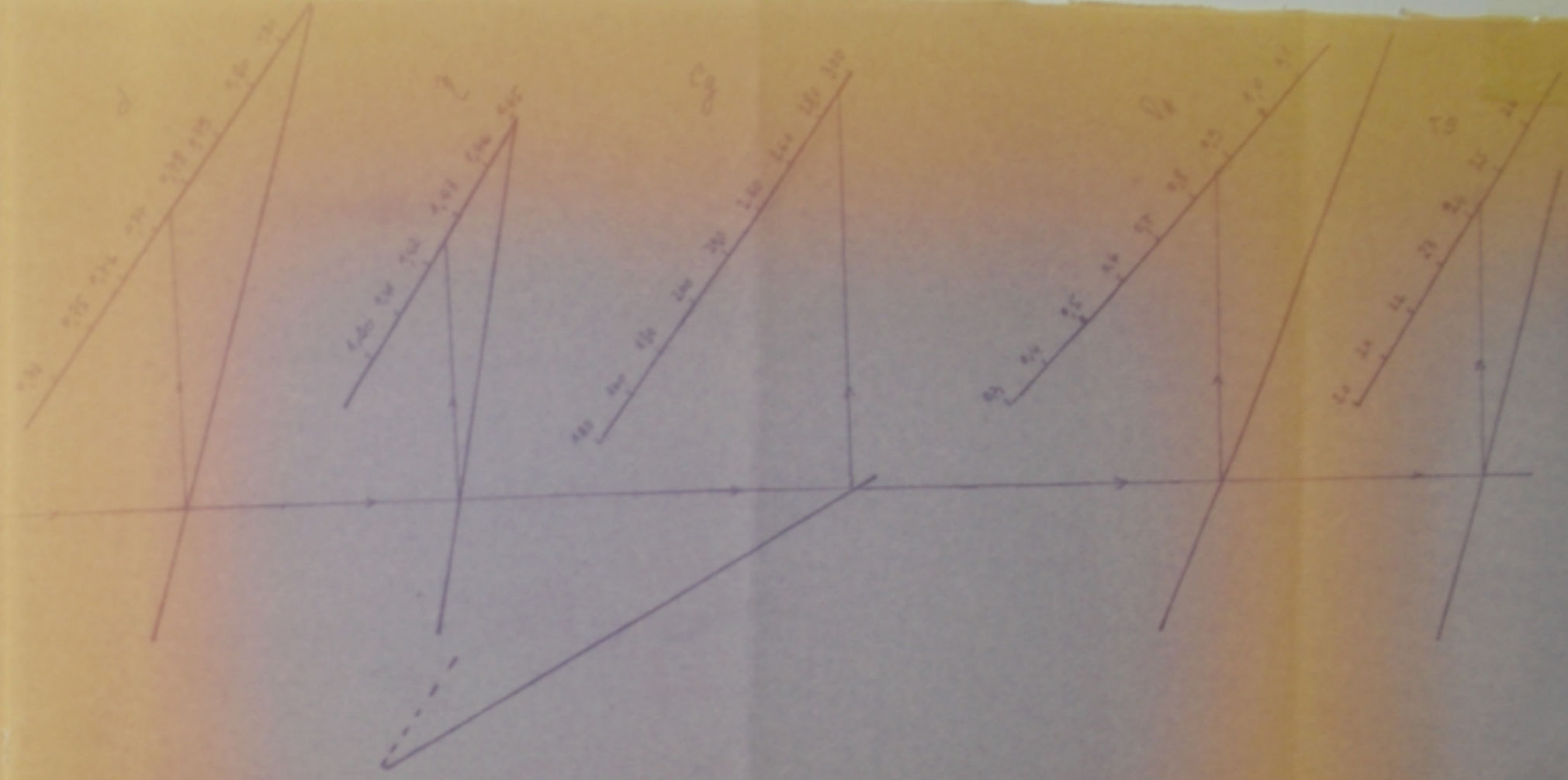
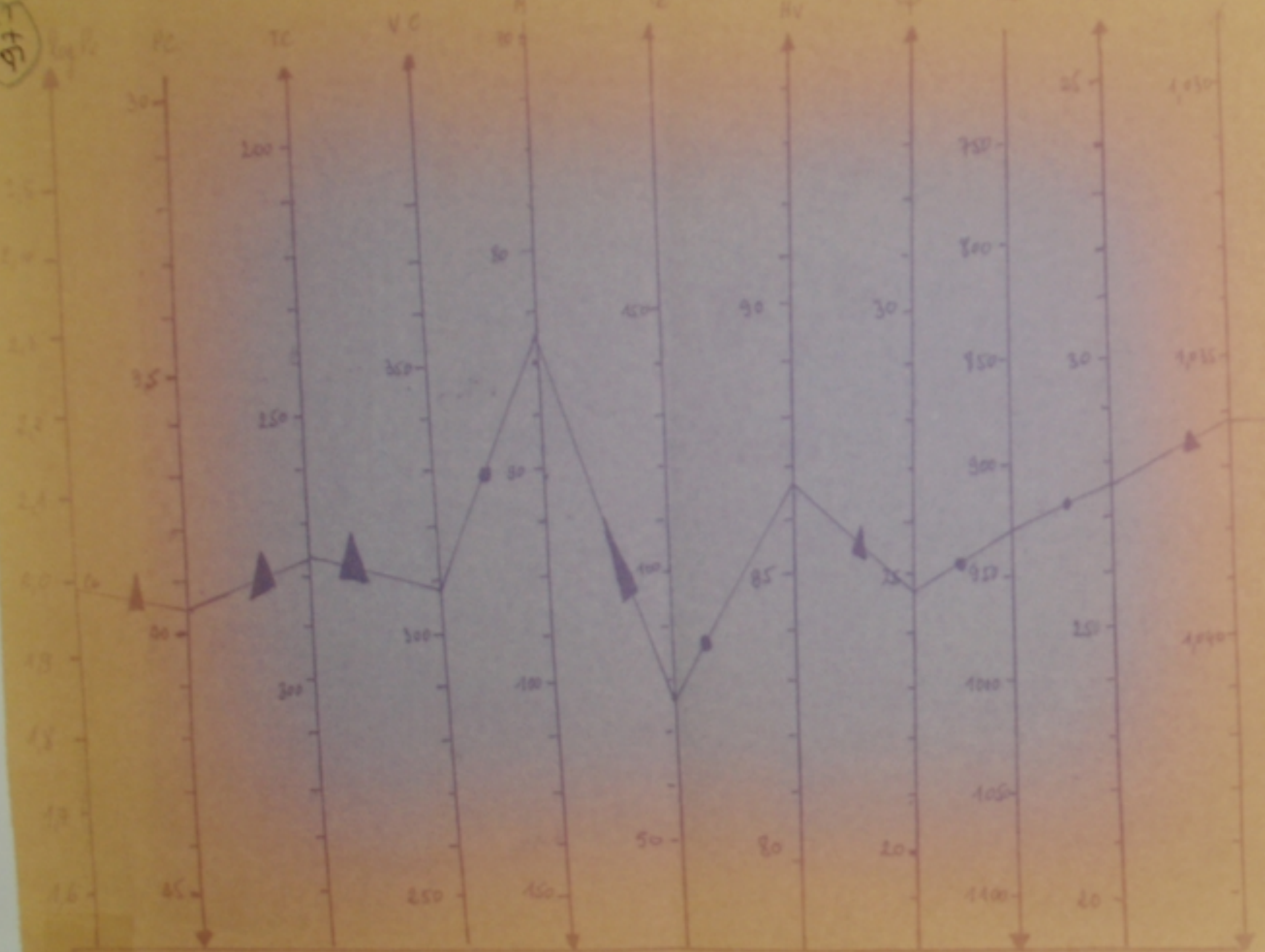


fig 7-3 Nomogramme pour les naphthènes -  
exemple d'application pour cyclohexane.

10/10/98

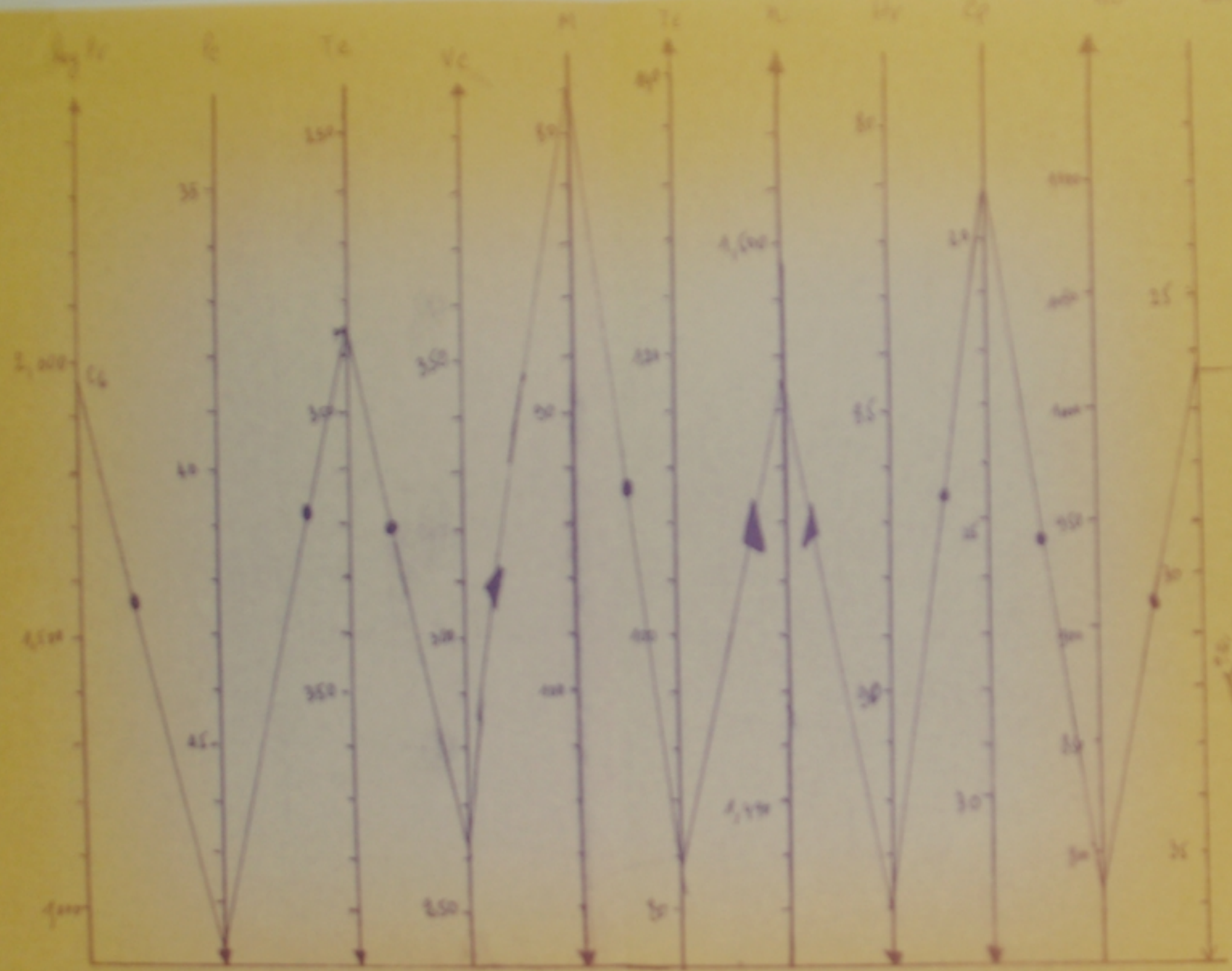
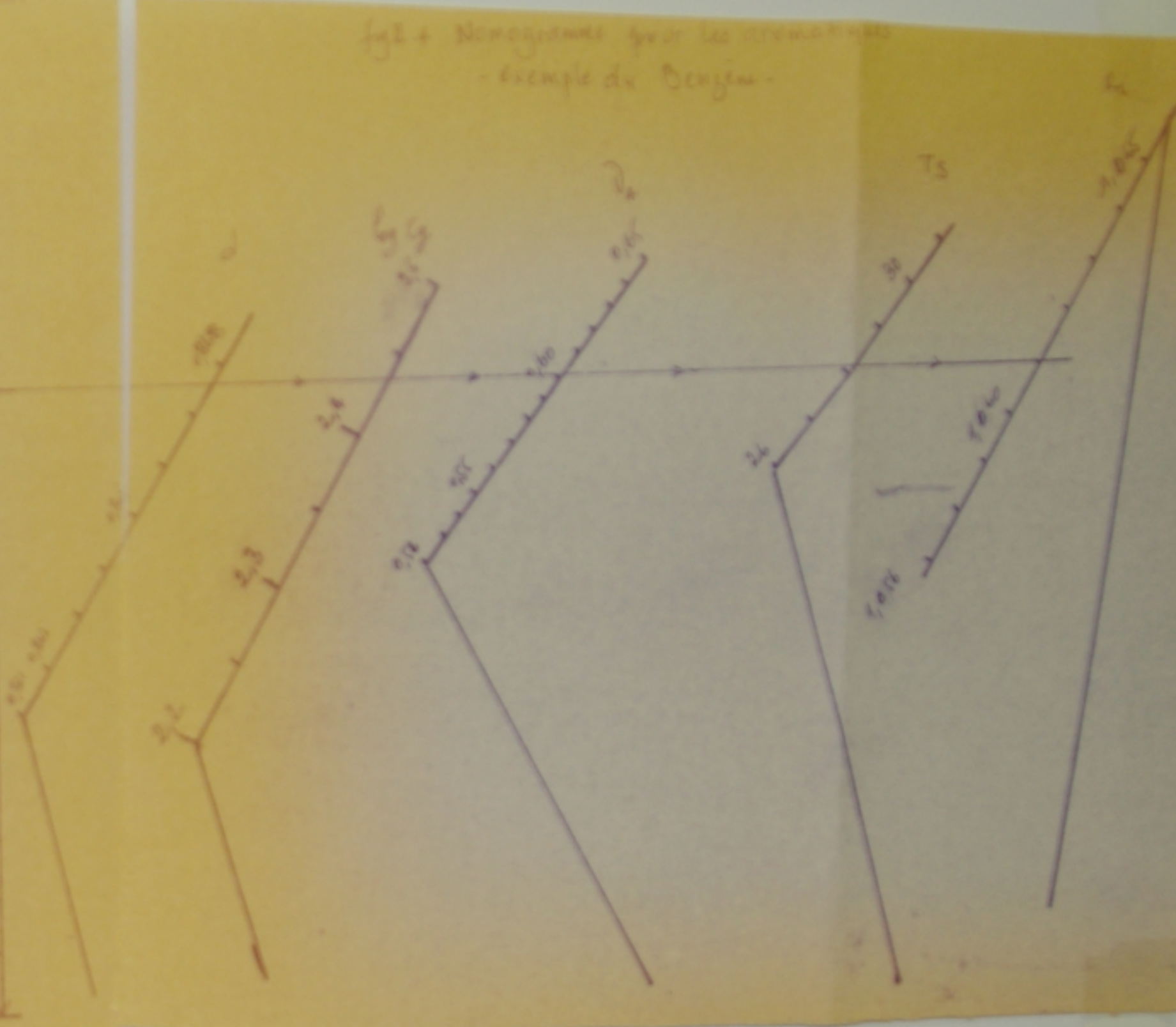


fig 2 + Nonogramme pour les cristaux  
- exemple du Benzène -



## COMMENTAIRE DES RESULTATS

1) Les Resultats des essais obtenus de l'appareillage Construit s'avèrent satisfaisants dans la mesure où Les courbes de  $P = f(T)$  vérifient l'équation de Clapeyron et montrent bien que dans le cas où  $T$  augmente la pression de vapeur augmente. Les courbes  $\log P = f(1/T)$  nous donnent des valeurs de  $\Delta H_v$  correctes

2) des tableaux 28, 29 et 30 il ressort d'une part que l'écart à 25°C entre les pressions de vapeur des différentes familles croit des paraffines au aromatiques (9% - 20% - 36%)

D'une part on remarque pour les mélanges (Tableaux 31 - 32 - 33 et 34) que les valeurs sont satisfaisantes lorsque on est loin du point d'ébullition. On voit que la loi d'additivité de la pression de vapeur reste valable tant qu'on est loin du point d'ébullition d'un corps

Composant - ce mélange ayant le plus bas point d'ébullition. De plus quand les hydrocarbures sont plus lourds l'erreur est moins importante et l'écart est plus faible entre les valeurs expérimentales (mélange en volume, en poids et en moles) et les valeurs théoriques ( $\sum H_{ixi} / \sum x_i$ , équation d'Antoine, Equation de Clapeyron)

On a calculé, une valeur moyenne entre les mélanges en volume, en poids et en moles, cette valeur se rapproche plus des valeurs théoriques calculées.

On remarque dans le tableau 32 que les valeurs obtenues pour l'essai du mélange en volume sont loin de la réalité cela est dû à la pureté du méthyl cyclopentane.

3) La Comparaison de la chaleur de vaporisation des divers mélanges avec celle obtenue à partir de la théorie et des équations empiriques (tableaux 35-36 et 37):

- Equation de Ridel.
- Equation de Chen.
- Equation de Trouton.

Montre que la loi d'additivité reste valable lorsqu'on est loin du point critique. L'écart entre les différentes valeurs est inférieur à 10% et l'équation de Chen semble donner des résultats qui se rapprochent de la réalité.

Même remarque pour la pression de vapeur: les valeurs du mélange méthylcyclopentane et du cyclohexane sont loin de la réalité cela est dû à la pureté des composants du mélange et aux perturbations dans l'essai.

4) Les équations citées dans le chapitre 3 pour le calcul de la contribution du groupement  $\text{C}_4\text{H}_2$  donnent des résultats satisfaisants dans la mesure où l'écart moyen entre les différentes valeurs est inférieur à 5%. Seulement une étude plus approfondie sur un éventail plus large de composés des différentes familles permettra d'affiner ces équations.

5) Les monogrammes proposés donnent des résultats si moins de 7% d'écart par rapport à la théorie seulement. Cette approche reste à parfaire.

6) La tentative de l'étude des fractions pétrolières reste à poursuivre.

## CONCLUSION

Ce travail nous a permis tout d'abord de mettre au point un dispositif expérimental simple, facile d'utilisation pour la détermination de la tension de vapeur et la chaleur de vaporisation de n'importe quel corps ou mélange.

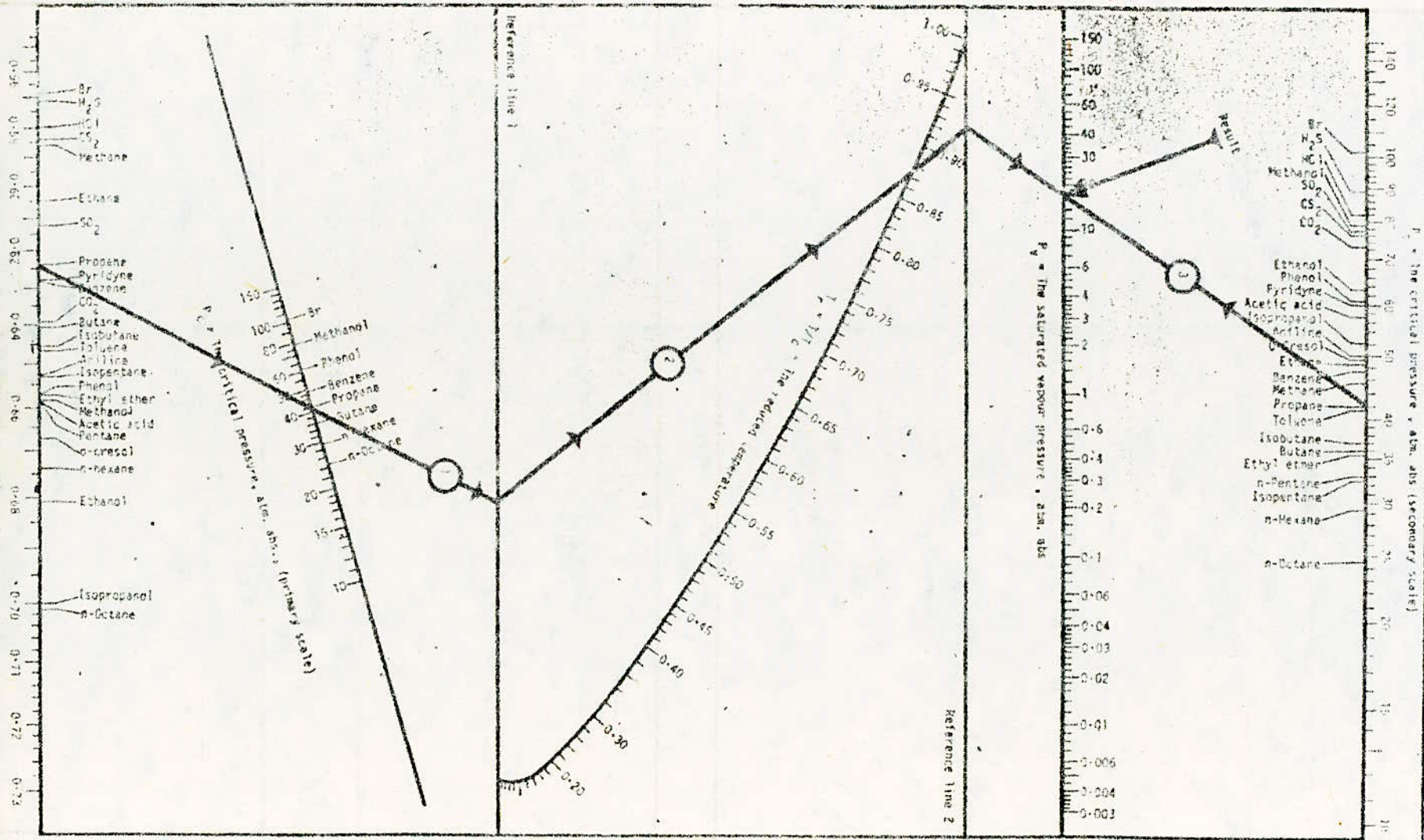
Les résultats obtenus confrontés à ceux de la théorie ne sont avérés corrects. Par la suite nous avons vérifié les résultats obtenus expérimentalement et leurs écarts par rapport à ceux calculés par les équations théoriques. Les écarts constatés peuvent être dus à plusieurs causes dont la perfection de l'appareil.

L'exploitation des résultats de la tension de vapeur nous a permis de déterminer les valeurs de 15 autres paramètres caractéristiques d'un hydrocarbure en proposant des nomogrammes. Ensuite l'utilisation des Résultats de Dtv nous a permis de déterminer la contribution du groupement de  $-CH_2-$  pour chaque famille d'hydrocarbures.

L'amélioration et le perfectionnement de l'appareillage pourront certainement donner plus de rigueur aux résultats obtenus, d'autres techniques plus élaborées pourront mieux nous permettre d'apprécier les résultats expérimentaux c'est le cas de la chromatographie en phase gazeuse.

La tentative d'établissement d'un nomogramme est perfectible, il sera alors possible à partir de la connaissance d'une grandeur physique de déduire les autres grandeurs.

Calculation of vapour pressures



-NOMOGRAMME DE ZANKER-



- BIBLIOGRAPHIE -

1. P. WUITIER Le pétrole. Raffinage et génie chimique T<sub>1</sub>  
Editions technip - 1972-
2. J. VIDAL thermodynamique - Méthodes appliquées au ra-  
ffinage et au génie chimique. Editions Technip. 1974
3. S.E. CHITOUR Raffinage du pétrole - corrélations sur le pétrole  
brut et les fractions pétrolières T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> OPU - 1983
4. MAXWELL Data book on hydrocarbons  
Ed Van Nostrand.
5. PERRY (S.H) - Chemical Engineering Hand-book  
Mac Graw Hill.
6. Y. DOULET - Cours de thermodynamique  
DUNOD 1972
7. R. SUARDET . thermodynamique  
Ed. J.B. Baillière et Fils 1969
8. SMITH et Van Ness - CHEMICAL Engineering Series -  
Introduction to chemical Engineering  
Thermodynamics 3<sup>e</sup> Ed. - Mac Graw Hill
9. B. CLAUDEL Bases du génie chimique  
Technique et documentation 77
10. M. KARAPETIANZ thermodynamique chimique  
Ed. de Moscou - Mir 1977

11. AFNOR. Méthode d'essais des produits pétroliers  
Ed. Technip 1971
12. P. SOUCRAY chimie physique - thermodynamique chimique  
Ed. MASSON 1968
13. R. KLING - thermodynamique générale et applications  
Ed. Technip 1980

### Références particulières :

1. RICHARD. A Wilsak et George Thodos  
Ind. Eng. chem. Fundam. Vol. 23 N°1. 1984  
pp 75-82 .
2. Alwarappa SIVARAMAN, Joe. W. Magee et Riki Kobayashi  
Ind. Eng. chem. Fundam. vol 23 N°1 1984  
pp 97-100
3. J. Cordon. Hanna .  
Ind. Eng. chem. Fundam. Vol 23 N°1. 1984  
pp 101-104
4. ZANKER . Process. Engineering 1977 Nov. pp 132-133
5. Journal : Pétrole et techniques Oct 81 N° 283  
Compte rendu du 9<sup>ème</sup> Congrès Français du Pétrole
6. Gilot B. GUIRANDR. SURAWADIC .  
Détermination de la T.V à l'aide d'un chromatographe + Institut de génie chimique - Toulouse .

## TERMES UTILISES

P : Pression

V : vapeur

L : liquide

t, T : Température .

G : enthalpie libre .

g : enthalpie libre molaire

N : nombre de moles .

$\Delta V$  : Variation du volume .

Z : facteur de compressibilité

w : facteur acentrique

$T_c, P_c$  : Température et Pression critique .

$T_r, P_r$  : Température et Pression réduite .

$P_s, T_v, P_v$  : tension de vapeur .

$\Delta H_v, L$  : chaleur latente de vaporisation .

$\Delta S$  : entropie .

$T_b$  : Température d'ébullition .

$T_{br}$  : Température d'ébullition réduite

$T_{pc}, P_{pc}$  : Température et Pression pseudo-critique .

h : l'enthalpie

R : constante des gaz parfait

$P_a$  : Pression atmosphérique .

T.V.V : tension de vapeur Vraie .

T.V.R : tension de vapeur Reid .

$x_i$  : fraction molaire .

Hg : Mercure .

## Courbes et figures

- 1 à 18 :  $P = f(T)$  et  $\log P = f(1/T)$  pour les paraffines  
19 à 28 : " " " " les naphtésés  
29 à 46 : " " " " pour les aromatiques  
47 à 52 : " " " " pour le mélange  
simulant une fraction pétrolière.  
53 et 54 :  $P = f(T)$  et  $\log P = f(1/T)$  pour la fraction  
pétrolière la Coupe Naphtex.

- fig I-1 : l'appareil de mesure de tension de vapeur  
fig II-2 : Nomogramme pour les paraffines  
fig II-3 : Nomogramme pour les naphtésés  
fig II-4 : Nomogramme pour les aromatiques

## Les Annexes

1. pression de vapeur. (Courbes)
2. tableau des constantes d'antoine
3. Abaque Cox - chart
4. " de la tension de vapeur (0,1 à 100 atm)
5. " " " " " " des fractions P.
6. Nomogramme de Zanker
7. abaque
9. Courbe  $M = f(T_e)$  des n-paraffines
- 8: tableau des propriétés de phase liquide
- 10 : courbe  $P_c = f(M)$  des n-paraffines
- 11 : tableau des valeurs théorique de  $\Delta H_v$
- 12 : Abaque de Katinas
- 13 : Abaque de  $\Delta H_v$  des paraffines.

TABLEAUX

- 1 à 9 : variation de P fonction de T pour les paraffines
- 10 à 14 : " " " " " " pour les naptènes
- 15 à 23 : " " " " " " pour les aromatiques
- 24 à 26 : " " " " " " pour le mélange  
simulant une fraction pétrolière
- 27 : variation de P fonction de T pour la fraction  
pétrolière naphtha.
- 28 : tension de vapeur à 25° des paraffines
- 29 : " " " " " " naptènes
- 30 : " " " " " " aromatiques
- 31 : calcul de la Tension de vapeur d'un mélange de paraffines
- 32 : " " " " " " " de naptènes
- 33 : " " " " " " " d'aromatiques
- 34 : " " " " " " " simulant  
une fraction pétrolière
- 35 : calcul de la  $\Delta H_v$  d'un mélange de paraffines
- 36 : " " " " " " " de naptènes
- 37 : " " " " " " " d'aromatiques
- 38 : " " " " " " par des équations proposées  
de contribution du groupements  $\{-CH_2\}$ .
- 39 : Comparaison des valeurs théoriques et lues  
sur les nomogrammes.

34 : " " " " " " " simulant  
une fraction pétrolière

# - SOMMAIRE -

## INTRODUCTION

Partie théorique

### Chapitre 1 : ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA TENSION DE VAPEUR

I. INTRODUCTION	1
II. ETUDE DE LA TENSION DE VAPEUR D'UN CORPS PUR	
II-1. définition	3
II-2. Equation de Clapeyron	4
II-3. Equation d'Antoine	8
II-4. Equation de Calingcart-Davis	8
II-5. Utilisation d'un corps de référence : Abaque "Cox-othmer"	9
II-6. Equations empiriques	11
II-6.1 expression de Rankine	11
II-6.2 expression de Kirchoff	11
II-6.3 expression d'Unwin	11
II-6.4. Expression proposée par Ridel	11
II-6.5 expression de Frost-Kalwart	11
II-6.6 les équations de Thodos	12
II-6.7. Correlation de R.A. Wilsakand	12
II-6.8. Correlation de J.C. Hanna	14
II-7. Expression de la Tension de Vapeur en Coordonnées critiques	15
II-7.1. en fonction du facteur de compressibilité	15
II-7.2. en fonction du facteur acentrique	15
II-7.3. en fonction du paramètre de Ridel	16
II-7.4. calcul de la tension de vapeur d'un liquide de Van der Waals	16

II-8	Autres formules et méthodes	17
I-8.1	formule de Dupprey	17
II-8.2	Relation de Regnault	17
III-8.3	Relation de Dupré	17
IV-8.4	Homogramme de Zanteer	17
III	TENSION DE VAPEUR DES MELANGES DE CORPS PURS	18
III-1.	loi des solutions idéales loi de Raoult	18
III-2.	Tension de Vapeur d'un mélange	18
IV	TENSION DE VAPEUR DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES	19
IV-1.	influence de la pression total sur les $P_i$	20
IV-2.	calcul de la T.V.V. de l'essence	21

## Chapitre:2 LA CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION

I	DEFINITION	22
II	CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION D'UN CORPS PUR	22
II-1.	Règle de Maxwell	23
II-2	Méthode de calcul.	24
III	Les Correlations	25
III-1	Equation de Clapeyron	25
III-2	correlation basé sur la loi des états correspondants	
III-3.	regle de Trouton	26
III-4.	Regle de Kistiakowsky	27
III-5.	Correlation de Pitzer	27
III-6.	Correlation de Chen	27
III-7	correlation de Ridet	28
III-8.	Relation de Watson-theisson	28
III-9.	Equation de Bradford	28
III-10.	Equation de Katinas	29
III-11.	Correlation de Landée Wuthier	29

III - 12. Equation de Haggmacher	29
III - 13 Correlation sur $\Delta H_v$ des hydr. légers	30
III - 14. Correlation de Slavaraman	30
III - 15. formules pour divers corps	32
IV la CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION D'UNE Fraction Pétrolière	32
V. Variation de la chaleur de vap. avec la T°.	33

### Partie expérimentale

#### Chapitre 1 ETUDE DE LA TENSION DE VAPEUR DES HYDROCARBURES

I - Exposé du problème	34
II - Description de l'appareillage.	34
III - Mode opératoire	35
IV - Corps étudiés	36
V - Méthode de calcul.	37
VI - Tableaux et courbes des essais	38

#### Chapitre 2. ETUDE COMPARATIVE DES TENSIONS DE VAPEUR ET CHALEUR DE VAPORISATION EXPERIMENTALE ET THEORIQUE

I - ETUDE DE LA TENSION DE VAPEUR	80
II - ETUDE DE LA CHALEUR DE VAPORISATION.	80
	88

#### Chapitre 3 : UTILISATION DES RESULTATS 92

I - UTILISATION DES RESULTATS DE CHALEUR DE VAPORISATION POUR LE CALCUL DE LA CONTRIBUTION du groupement ( $\text{CH}_2$ )	92
II - UTILISATION DES RESULTATS DE P.V. POUR LE CALCUL D'AUTRES PARAMETRES CARACTERISTIQUES - NOMOGRAMME	94



- COMMENTAIRE DES RESULTATS	99
- CONCLUSION	102
- BIBLIOGRAPHIE	104
- TERMES UTILISES	106
- COURBES ET FIGURES	107
- TABLEAUX	108
- ANNEXES	

