

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Physics and Chemistry of Liquids

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713646857>

Contribution du modèle cellulaire à la détermination de la chaleur de vaporisation et de la pression de vapeur des hydrocarbures saturés

Henry Brusset^a; Dominique Depeyre^a

^a Institut de chimie Ecole Centrale des Arts et Manufactures Grande Voie des Vignes, France

To cite this Article Brusset, Henry and Depeyre, Dominique(1972) 'Contribution du modèle cellulaire à la détermination de la chaleur de vaporisation et de la pression de vapeur des hydrocarbures saturés', *Physics and Chemistry of Liquids*, 3: 1, 59 – 78

To link to this Article: DOI: 10.1080/00319107208084089

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00319107208084089>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Contribution du Modèle Cellulaire à la Détermination de la Chaleur de Vaporisation et de la Pression de Vapeur des Hydrocarbures Saturés

HENRY BRUSSET et DOMINIQUE DEPEYRE

Institut de chimie
Ecole Centrale des Arts et Manufactures
Grande Voie des Vignes
92-Chatenay-Malabry
France

Résumé—La détermination de l'équilibre liquide-vapeur, de la chaleur latente de vaporisation et de la pression de vapeur en coordonnées réduites est effectuée pour cinq potentiels d'interaction ($6-n$) en mettant en évidence le rôle du paramètre de la répulsion n .

La confrontation théorie-expérience a nécessité un choix parmi les valeurs des paramètres physiques d'interaction des premiers hydrocarbures prises dans la littérature. Elle a mis en évidence l'influence de la répulsion et celle du coefficient d'entropie communautaire. Une variation continue de ce coefficient a été déterminé pour le méthane et l'éthane.

Abstract—Determination of liquid-vapour equilibrium, latent heat of vaporization and vapour pressure is made with reduced variables for five ($6-n$) interaction potentials, while studying the influence of repulsion parameter n .

A theoretical-experimental confrontation implied a choice among values of interaction physical parameters of first saturated hydrocarbons from literature. Influence of repulsion and communal entropy coefficient is shown. A continuous variation of this coefficient is determined for methane and ethane.

Introduction

Une précédente étude⁽¹⁾ a porté sur le potentiel d'interaction de Lennard-Jones⁽²⁾ et a insisté sur la valeur de l'exposant du terme répulsif de ce potentiel. Elle a été conduite en tenant compte de l'interaction due à toutes les molécules, proches voisines et lointaines d'une molécule donnée. La théorie nous a conduit à introduire des intégrales notées g , g_m et g_n , liées à la fonction de partition du système, et une fonction φ caractéristique de l'écart entre deux

états du liquide, dont l'un est en équilibre avec sa vapeur. Cinq potentiels ont été choisis et un calcul systématique a été effectué dans un large domaine de température réduite et de volume réduit.

Nous allons utiliser les résultats de ces calculs à l'étude de deux fonctions thermodynamiques, la chaleur latente de vaporisation et la pression de vapeur, des premiers hydrocarbures saturés. Ces corps n'étant pas polaires et la littérature donnant l'évolution de ces grandeurs en fonction de la température, cela nous donne un champ d'application des développements théoriques précédents.

Dans les deux premières parties, nous étudierons la relation entre l'équilibre liquide-vapeur et les deux grandeurs thermodynamiques envisagées en coordonnées réduites. Dans une troisième et dernière partie nous essaierons de faire une confrontation entre les résultats expérimentaux et théoriques.

1. Equilibre Liquide-Vapeur et Chaleur Latente de Vaporisation

1.1. RAPPEL DES NOTATIONS

Nous commencerons par rappeler très succinctement les notations utilisées⁽¹⁾ et que nous emploierons ici. Le potentiel ϵ de Lennard-Jones généralisé se présente sous la forme (1):

$$\epsilon(x) = -k_m \cdot \epsilon^* \cdot \left(\frac{r^*}{x}\right)^m + k_n \cdot \epsilon^* \cdot \left(\frac{r^*}{x}\right)^n \quad (1)$$

où $-\epsilon^*$ est l'énergie d'interaction minimale entre deux molécules et où r^* est la valeur de x , distance intermoléculaire, pour laquelle ϵ prend cette valeur. Les exposants entiers m et n caractérisent l'attraction et la répulsion. m est égal à 6 en accord avec les forces de London⁽³⁾ et n est pris parmi les cinq valeurs: 9, 12, 18, 24 et 30.⁽¹⁾ k_m et k_n sont des constantes spécifiques des termes attractif et répulsif du potentiel.

L'équation d'état des liquides (2) donne l'expression de la compressibilité en fonction de la température réduite, θ (3), et du volume réduit, \bar{V} (4):

$$\frac{PV}{Nk\theta} = 1 + \theta^{-1} \left[-k_m \cdot \frac{m}{6} \cdot \left(\alpha(m) + 2 \frac{g_m}{g}\right) \cdot \bar{V}^{-m/3} + k_n \cdot \frac{n}{6} \cdot \left(\alpha(n) + 2 \frac{g_n}{g}\right) \cdot \bar{V}^{-n/3} \right] \quad (2)$$

avec: $\bar{\theta} = k\theta/z\epsilon^*$ (3)

et: $\bar{V} = a^3/r^{*3}$ (4)

où k et N sont respectivement la constante de Boltzmann et le nombre d'Avogadro, où P , θ et V sont la pression, la température absolue et le volume, où z est le nombre de molécules plus proches voisines d'une molécule donnée et est pris égal à 12 et où a est la plus courte distance intercellulaire. Les coefficients $\alpha(m)$ et $\alpha(n)$ sont caractéristiques des exposants du potentiel choisi. Les fonctions g , g_m et g_n dépendent de la température réduite, du volume réduit et des exposants du potentiel.

La fonction de partition du système s'exprime en fonction du coefficient d'entropie communautaire,⁽⁴⁾ γ , et du volume libre,⁽⁵⁾ v_f , de la manière suivante (5):

$$Z = \frac{(2\pi\mathcal{M}k\theta)^{3/2}}{h^3} \cdot \gamma \cdot v_f \cdot \exp[-W(0)/2k\theta] \quad (5)$$

où \mathcal{M} est la masse de la molécule, h la constante de Planck et $W(0)$ l'énergie potentielle totale du système au repos.

L'équation de l'état d'équilibre liquide-vapeur (6) est exprimée en fonction de la compressibilité et des coordonnées réduites, $\bar{\theta}$ et \bar{V} :

$$\begin{aligned} \log \frac{PV}{Nk\theta} = \frac{1}{2\bar{\theta}} \left\{ -k_m \left[\alpha(m) \cdot \left(1 + \frac{m}{3} \right) + 4 \frac{g_m}{g} \right] \cdot \bar{V}^{-m/3} \right. \\ \left. + k_n \cdot \left[\alpha(n) \cdot \left(1 + \frac{n}{3} \right) + 4 \frac{g_n}{g} \right] \cdot \bar{V}^{-n/3} \right\} \\ + 1 - \log \gamma - \log(2\pi\rho g) \end{aligned} \quad (6)$$

où ρ est le coefficient caractérisant l'analogie cristalline utilisée dans le modèle cellulaire, celle d'une structure cubique à faces centrées.

Enfin la relation (7) rappelle l'expression de la fonction φ , caractéristique de l'écart entre deux états du liquide, dont l'un est en équilibre avec sa vapeur:

$$\begin{aligned} \varphi = 1 - \log \gamma + \frac{1}{2\bar{\theta}} \left\{ -k_m \cdot \left[\alpha(m) \cdot \left(1 + \frac{m}{3} \right) + 4 \frac{g_m}{g} \right] \cdot \bar{V}^{-m/3} \right. \\ \left. + k_n \cdot \left[\alpha(n) \cdot \left(1 + \frac{n}{3} \right) + 4 \frac{g_n}{g} \right] \cdot \bar{V}^{-n/3} \right\} \\ - \log \left\{ 1 + \bar{\theta}^{-1} \left[-k_m \cdot \frac{m}{6} \cdot \left(\alpha(m) + 2 \frac{g_m}{g} \right) \cdot \bar{V}^{-m/3} \right. \right. \\ \left. \left. + k_n \cdot \frac{n}{6} \cdot \left(\alpha(n) + 2 \frac{g_n}{g} \right) \cdot \bar{V}^{-n/3} \right] \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

expression très compliquée de la température réduite et du volume réduit, dont une étude purement numérique a été faite de manière systématique.⁽¹⁾

1.2. COORDONNÉES DE L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

Une condition nécessaire pour obtenir l'équilibre liquide-vapeur est d'annuler la fonction caractéristique φ . La condition n'est pas suffisante et nous avons mis au point un critère de convergence.⁽⁶⁾ Il s'énonce ainsi: à température réduite constante, la fonction caractéristique φ doit s'annuler en croissant, lorsque le volume réduit croît.

Nous avons étudié l'équilibre liquide-vapeur dans trois hypothèses différentes, hypothèses qui portent sur la succession moléculaire et

TABLEAU 1 Définition des hypothèses utilisées

Numéro de l'hypothèse	Valeur de γ	Succession moléculaire
1	e	Influence d'une seule couche de molécules
2	e	Influence de toutes les couches de molécules
3	1	Influence de toutes les couches de molécules

sur la valeur du coefficient d'entropie communautaire. La succession moléculaire intervient dans les coefficients $\alpha(m)$ et $\alpha(n)$, ainsi que dans le calcul des fonctions g , g_m et g_n . Le coefficient d'entropie communautaire est connu par ses valeurs extrêmes: $\gamma = e$ pour un gaz parfait et $\gamma = 1$ pour un cristal.⁽⁴⁾ Le Tableau 1 indique les hypothèses choisies.

Dans le plan des coordonnées réduites $(\tilde{\theta}, \tilde{V})$ nous avons calculé la valeur de la fonction caractéristique φ . Pour une valeur de la température réduite fixée, nous avons cherché par approches successives une valeur de \tilde{V}^2 telle que:

$$\varphi(\tilde{\theta}, \tilde{V})\tilde{\theta} < 0 \quad (8)$$

$$\varphi(\tilde{\theta}, \sqrt{\tilde{V}^2 + 10^{-4}})\tilde{\theta} > 0 \quad (9)$$

La précision nous a été imposée par la forme des courbes isothermes $\varphi(\tilde{\theta}, \tilde{V})\tilde{\theta}$. Si nous faisons croître le carré du volume réduit, la fonction $\varphi(\tilde{\theta}, \tilde{V})\tilde{\theta}$ commence par décroître pour atteindre un minimum, puis croît très brusquement pour les isothermes à basses et

moyennes températures et croît très légèrement pour les isothermes à hautes températures. La quatrième décimale a été obligatoire dans les zones de basses et moyennes températures réduites.

Les résultats numériques sont représentés graphiquement sur la Fig. 1. Les courbes obtenues avec l'hypothèse 1, c'est-à-dire en tenant compte seulement de la première couche de molécules, correspondent, à une même température, à des valeurs du volume inférieures à celles obtenues avec l'interaction de toutes les couches de molécules. Pour de faibles températures réduites, les courbes obtenues avec les hypothèses 2 et 3 sont confondues; il n'en est pas de même pour les températures réduites plus élevées.

Tous ces résultats relatifs aux couples (θ, \bar{V}) vont nous permettre d'arriver à la chaleur latente de vaporisation et à la pression de vapeur en coordonnées réduites.

1.3. CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION

La chaleur de vaporisation, Λ , est égale à la différence entre l'enthalpie de la phase gazeuse, H_G , et l'enthalpie de la phase liquide, H_L , (10):

$$\Lambda = H_G - H_L \tag{10}$$

La thermodynamique statistique donne l'expression générale de l'enthalpie en fonction de la fonction de partition du système considéré (11):

$$H_L = Nk\theta^2 \left(\frac{\partial \log Z}{\partial \theta} \right)_V + PV + H_{\text{int}} \tag{11}$$

où H_{int} représente la contribution des mouvements internes dans l'enthalpie. L'enthalpie de la phase gazeuse, considérée comme un gaz parfait, est donnée par la relation (12):

$$H_G = \frac{5}{2}Nk\theta + H_{\text{int}} \tag{12}$$

En tenant compte de la relation (5), le logarithme népérien de la fonction de partition s'écrit (13):

$$\log Z = \log \frac{(2\pi M k)^{3/2}}{h^3} + \frac{3}{2} \log \theta + \log \gamma + \log (2\pi \rho V g) - \frac{W(0)}{2k\theta} \tag{13}$$

La dérivée de cette quantité par rapport à la température à volume constant s'exprime de la manière suivante (14):

$$\left(\frac{\partial \log Z}{\partial \theta} \right)_V = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\theta} + \left(\frac{\partial \log \gamma}{\partial \theta} \right)_V + \left(\frac{\partial \log g}{\partial \theta} \right)_V + \frac{W(0)}{2k\theta^2} \tag{14}$$

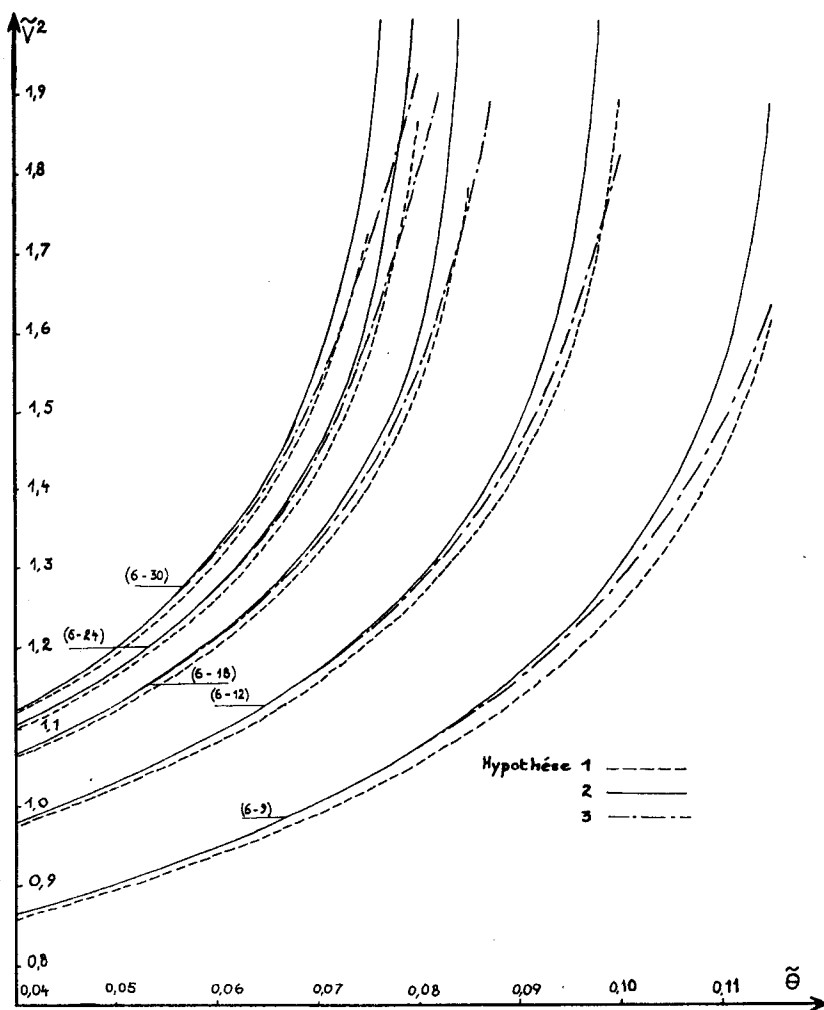


Figure 1. Variation du carré du volume réduit \tilde{V}^2 en fonction de la température réduite $\tilde{\theta}$ à l'équilibre.

L'enthalpie de la phase liquide est obtenue en tenant compte de (11) et de (14):

$$H_L = \frac{3}{2}Nk\theta + \frac{Nz\epsilon^*}{2} \left\{ -k_m \cdot \left(\alpha(m) + 2 \frac{g_m}{g} \right) \cdot \bar{V}^{-m/3} + k_n \cdot \left(\alpha(n) + 2 \frac{g_n}{g} \right) \cdot \bar{V}^{-n/3} \right\} + PV + H_{int} \quad (15)$$

expression dans laquelle nous avons supposé que la dérivée du logarithme népérien du coefficient d'entropie communautaire par rapport à la température à volume constant, était nulle, hypothèse justifiée par le choix de valeurs extrêmes bien déterminées pour γ .

Nous avons introduit alors, pour des simplifications d'écriture, une chaleur de vaporisation réduite, \tilde{A} , définie par (16):

$$\tilde{A} = A/Nz\epsilon^* \quad (16)$$

En tenant compte des relations (10), (12), (15) et (16), nous obtenons l'expression de la chaleur de vaporisation réduite (17):

$$\tilde{A} = -\frac{k_m}{2} \cdot \left(\alpha(m) + 2 \frac{g_m}{g} \right) \cdot \left(1 + \frac{m}{3} \right) \cdot \bar{V}^{-m/3} + \frac{k_n}{2} \cdot \left(\alpha(n) + 2 \frac{g_n}{g} \right) \cdot \left(1 + \frac{n}{3} \right) \cdot \bar{V}^{-n/3} \quad (17)$$

Cette chaleur de vaporisation réduite peut rapidement être calculée, en utilisant pour chaque valeur du volume réduit \bar{V} de l'équilibre liquide-vapeur les valeurs calculées des intégrales g , g_m et g_n .⁽¹⁾ Le Tableau 2 indique les principales valeurs obtenues pour cette grandeur thermodynamique réduite. La Fig. 2 présente l'aspect graphique de ces résultats numériques.

Pour chacun des cinq potentiels utilisés, nous avons tracé trois courbes, qui correspondent à chacune des hypothèses de calcul choisies. L'hypothèse d'une interaction qui ne dépend que d'une seule couche de molécules donne des courbes qui sont toujours en-dessus des courbes obtenues avec la succession moléculaire. Ces dernières, obtenues pour $\gamma = e$ et pour $\gamma = 1$, sont très proches sur un très large domaine de température réduite; elles ne divergent que pour de très fortes valeurs de la température réduite.

Nous pouvons remarquer que nous n'arrivons pas avec cette méthode à avoir des chaleurs de vaporisation faibles et nulles, zone

de la température critique, bien que la pente de la tangente à la courbe soit pratiquement infinie sur les courbes correspondant à l'hypothèse 2. Les courbes théoriques sont, dans le plan $(\tilde{A}, \tilde{\theta})$, limitées inférieurement par la droite issue de l'origine et d'équation : $\tilde{A}/\tilde{\theta} = +5$. La théorie donne donc \tilde{A} en fonction de $\tilde{\theta}$ à condition

TABLEAU 2 Détermination des couples $(\tilde{\theta}, \tilde{A})$ (Hypothèse 2)

$\tilde{\theta}$	Chaleur de vaporisation réduite				
	(6-9)	(6-12)	(6-18)	(6-24)	(6-30)
0,005	0,8032	0,7145	0,6573	0,6372	0,6271
0,010	0,8005	0,7117	0,6545	0,6345	0,6243
0,015	0,7976	0,7087	0,6514	0,6311	0,6209
0,020	0,7944	0,7053	0,6478	0,6273	0,6168
0,025	0,7911	0,7016	0,6437	0,6229	0,6121
0,030	0,7872	0,6976	0,6392	0,6179	0,6067
0,035	0,7832	0,6932	0,6341	0,6122	0,6003
0,040	0,7789	0,6883	0,6283	0,6056	0,5929
0,045	0,7742	0,6829	0,6218	0,5979	0,5842
0,050	0,7692	0,6770	0,6143	0,5890	0,5737
0,055	0,7636	0,6703	0,6056	0,5782	0,5610
0,060	0,7576	0,6629	0,5953	0,5651	0,5451
0,065	0,7510	0,6544	0,5830	0,5486	0,5247
0,070	0,7437	0,6446	0,5677	0,5267	0,4971
0,075	0,7356	0,6332	0,5477	0,4949	0,4556
0,080	0,7266	0,6196	0,5198	0,4253	—
0,085	0,7163	0,6028	0,4449	—	—
0,090	0,7045	0,5808	—	—	—
0,095	0,6907	0,5474	—	—	—
0,100	0,6743	—	—	—	—
0,105	0,6538	—	—	—	—
0,110	0,6258	—	—	—	—
0,115	0,5709	—	—	—	—

que le rapport $\tilde{A}/\tilde{\theta}$ soit compris entre $+5$ et $+\infty$, ce qui correspond à un domaine immense.

1.4. CONFRONTATION DES DIVERS POTENTIELS

Sur l'ensemble de ces résultats numériques, portant sur les coordonnées réduites de l'équilibre liquide-vapeur et sur la variation de la chaleur de vaporisation réduite en fonction de la température réduite, nous remarquons que la répulsion moléculaire joue un rôle

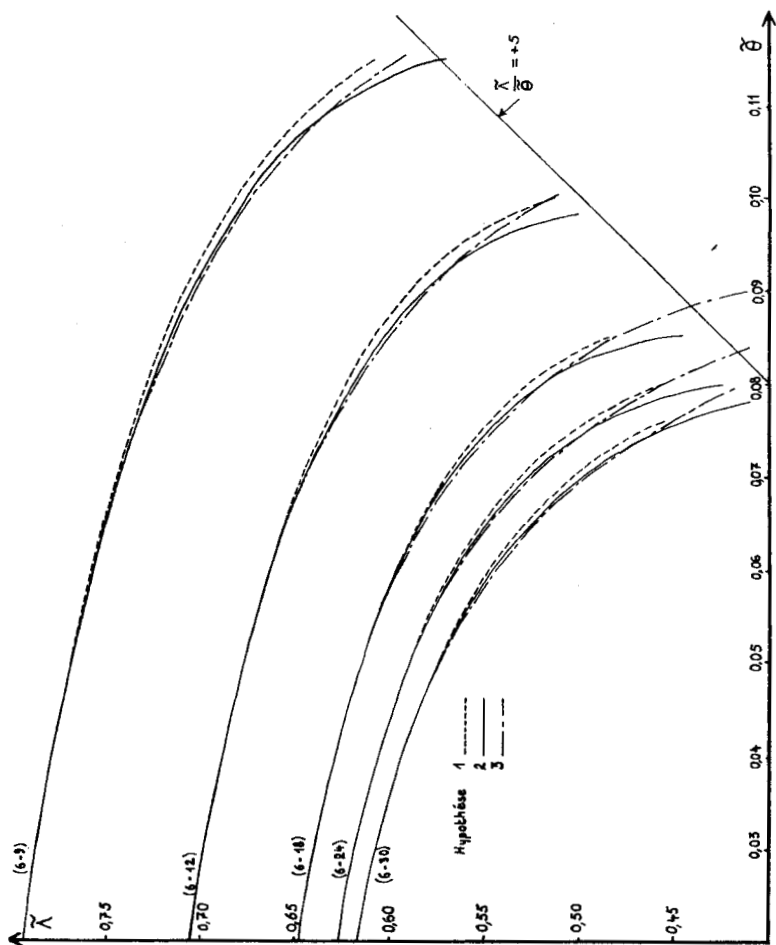


Figure 2. Variation de la chaleur de vaporisation réduite λ en fonction de la température réduite $\thetā$.

prépondérant vis-à-vis de ceux joués par la succession moléculaire et la variation du coefficient d'entropie communautaire.

C'est la raison pour laquelle les calculs qui suivent ont été effectués avec une seule des trois hypothèses présentées auparavant, c'est-à-dire l'hypothèse de l'interaction de toutes les couches de molécules et de la valeur ϵ du coefficient d'entropie communautaire.

2. Equilibre Liquide-Vapeur et Pression de Vapeur

De manière à rendre l'étude de la pression de vapeur plus générale, nous avons introduit une pression de vapeur réduite, définie par la relation (18) :

$$P = \tilde{P} \cdot \frac{Nkz\rho}{(n/m)3/n - m} \cdot \frac{\epsilon^*/k}{\sigma^3} \quad (18)$$

En tenant compte de l'équation d'état des liquides, cette pression de vapeur réduite peut s'exprimer en fonction des variables réduites, $\tilde{\theta}$ et \tilde{V} , et des quantités spécifiques de l'attraction et de la répulsion intervenant dans l'interaction moléculaire. La relation (19) précise cette expression :

$$\tilde{P} = \frac{\tilde{\theta}}{\tilde{V}} \left\{ 1 + \tilde{\theta}^{-1} \cdot \left[-k_m \cdot \frac{m}{6} \cdot \left(\alpha(m) + 2 \frac{g_m}{g} \right) \cdot \tilde{V}^{-m/3} + k_n \cdot \frac{n}{6} \cdot \left(\alpha(n) + 2 \frac{g_n}{g} \right) \cdot \tilde{V}^{-n/3} \right] \right\} \quad (19)$$

Le Tableau 3 précise pour le potentiel d'interaction (6-12) les valeurs suivantes :

- une température réduite,
- le volume réduit correspondant à $\gamma = 1$,
- la pression réduite correspondante à $\gamma = 1$,
- le volume réduit correspondant à $\gamma = \epsilon$,
- la pression réduite correspondante à $\gamma = \epsilon$.

La Fig. 3 précise, pour chacun des cinq potentiels d'interaction, la variation de la pression réduite en fonction de la température réduite pour les deux valeurs limites du coefficient d'entropie communautaire.

Il est intéressant de pouvoir chiffrer l'influence du coefficient d'entropie communautaire sur les fonctions $\tilde{V}(\tilde{\theta})$ et $\tilde{P}(\tilde{\theta})$. La Fig. 4

TABLEAU 3 Correspondance (\tilde{P} , \tilde{V} , $\tilde{\theta}$) pour le potentiel (6-12)

$\tilde{\theta}$	$\gamma = 1$		$\gamma = e$	
	\tilde{V}	\tilde{P}	\tilde{V}	\tilde{P}
0,040	0,989	0,000001	0,989	0,000001
0,045	1,001	0,000005	1,001	0,000001
0,050	1,014	0,000022	1,014	0,000008
0,055	1,029	0,000078	1,029	0,000028
0,060	1,045	0,000212	1,045	0,000083
0,065	1,063	0,000497	1,063	0,000177
0,070	1,083	0,001019	1,084	0,000372
0,075	1,106	0,001894	1,107	0,000683
0,080	1,134	0,00325	1,136	0,001163
0,085	1,166	0,00523	1,171	0,001838
0,090	1,215	0,00799	1,219	0,00274
0,095	1,262	0,01166	1,296	0,00386

met en évidence cette influence sur le volume réduit, tandis que la Fig. 5 présente le cas de la pression réduite.

Lorsque la température réduite croît, le rapport des valeurs du volume réduit pour $\gamma = 1$ et pour $\gamma = e$ reste constant et égal à 1, puis décroît assez rapidement pour les températures réduites plus élevées. Ce rapport tend donc vers 0 pour différentes valeurs de $\tilde{\theta}$, suivant le potentiel choisi.

Le rapport des valeurs de la pression réduite pour $\gamma = 1$ et pour $\gamma = e$ présente, pour les faibles températures réduites, un rapport constant égal à e , puis croît avec la température réduite jusqu'à une valeur supérieure à 3. Le rapport constant obtenu aux faibles températures découle du fait que la pression réduite est inversement proportionnelle au coefficient d'entropie communautaire et que les coefficients de proportionalité, qui sont des fonctions de la température réduite et du volume réduit, sont égaux aux faibles températures réduites.

3. Confrontation Entre la Théorie et l'Expérience

3.1. LES PARAMÈTRES D'INTERACTION

A partir de ces résultats concernant la pression de vapeur réduite et la chaleur de vaporisation réduite pour les cinq potentiels du type de Lennard-Jones: (6-9), (6-12), (6-18), (6-24) et (6-30), il est

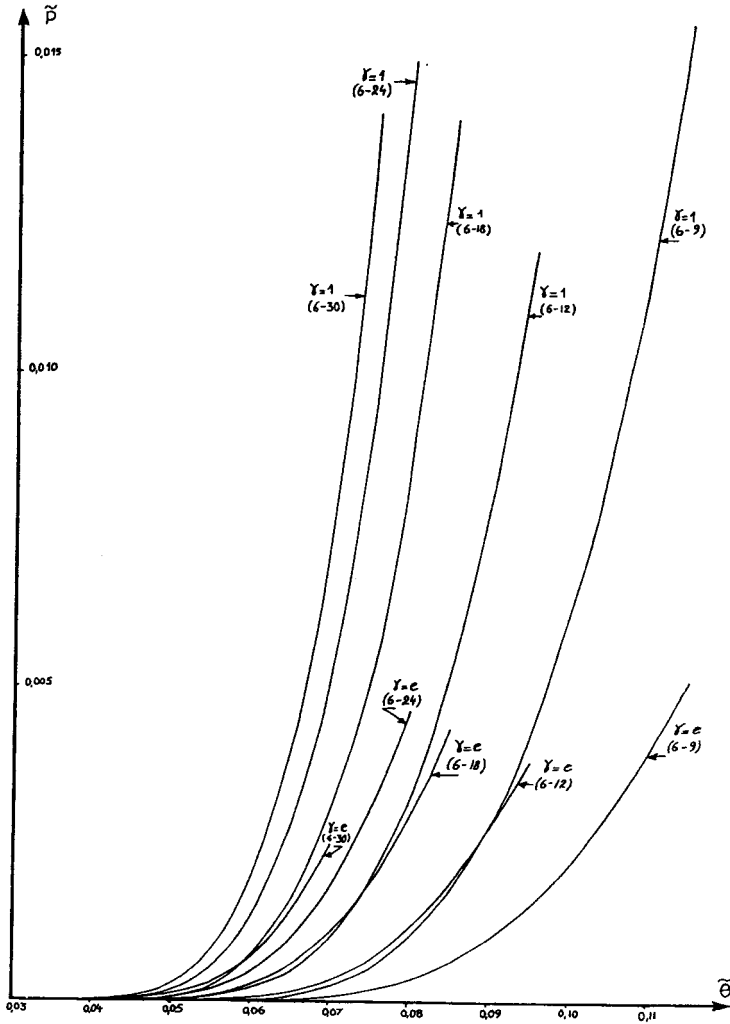


Figure 3. Variation de la pression réduite en fonction de la température réduite.

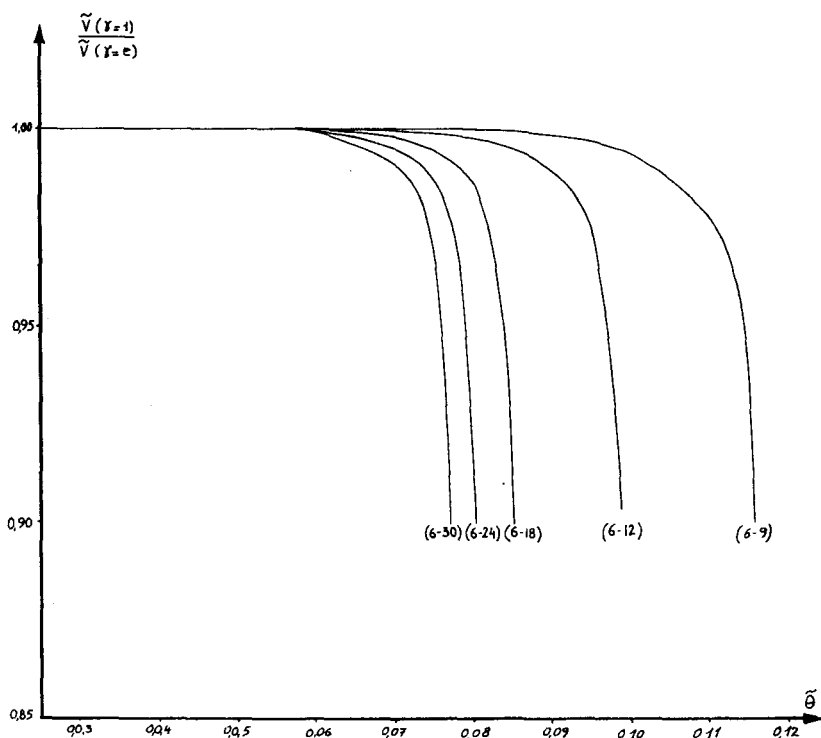


Figure 4. Influence du coefficient d'entropie communautaire sur le volume réduit.

possible d'obtenir la variation de ces fonctions thermodynamiques en fonction de la température pour les premiers éléments de la famille des hydrocarbures saturés, dès que l'on connaît la valeur des paramètres d'interaction pour chacun de ces éléments.

La chaleur de vaporisation, A , est donnée en fonction de la chaleur de vaporisation réduite et de l'énergie d'attraction maximale par la relation (16), tandis que la pression de vapeur, P , est donnée en fonction de la pression de vapeur réduite et des paramètres d'interaction par la relation (18). Nous voyons apparaître les deux paramètres physiques d'interaction, ϵ^* et σ , et le paramètre de la répulsion, n .

La littérature⁽⁷⁻¹⁹⁾ met en évidence la grande dispersion, qui caractérise les valeurs du diamètre de collision et de l'énergie d'attrac-

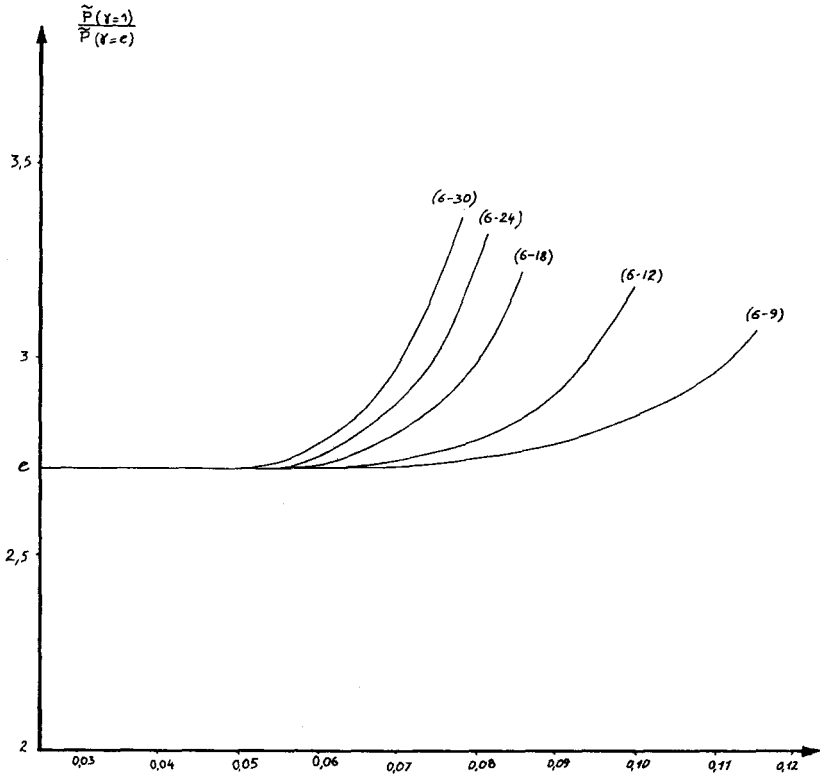


Figure 5. Influence du coefficient d'entropie communautaire sur la pression réduite.

tion maximale des premiers hydrocarbures saturés. Les principales méthodes de détermination de ces paramètres sont celles utilisant les coefficients du viriel, la viscosité, la densité et la chaleur de vaporisation. Il est à remarquer qu'une même fonction physico-chimique peut donner des résultats différents selon la théorie qui a permis de relier cette fonction aux paramètres physiques d'interaction.

3.2. LA CONFRONTATION THÉORIE-EXPÉRIENCE

Pour chacun des trois premiers éléments de la famille des hydrocarbures saturés, nous avons tracé plusieurs courbes théoriques et la courbe expérimentale pour chacune des deux fonctions thermodynamiques étudiées.

La Fig. 6 indique respectivement pour le méthane, l'éthane et le propane la variation de la chaleur de vaporisation en fonction de la température. Les valeurs expérimentales, qui ont été utilisées, sont celles de la littérature (21) à (26).

Parmi toutes les valeurs de la littérature de ϵ^*/k , seules les valeurs issues de la densité⁽¹⁸⁾ et de la chaleur de vaporisation⁽¹⁹⁾ vérifient la propriété de monotonie de variation de la chaleur de vaporisation en fonction du nombre d'atomes de carbone appartenant en propre à la

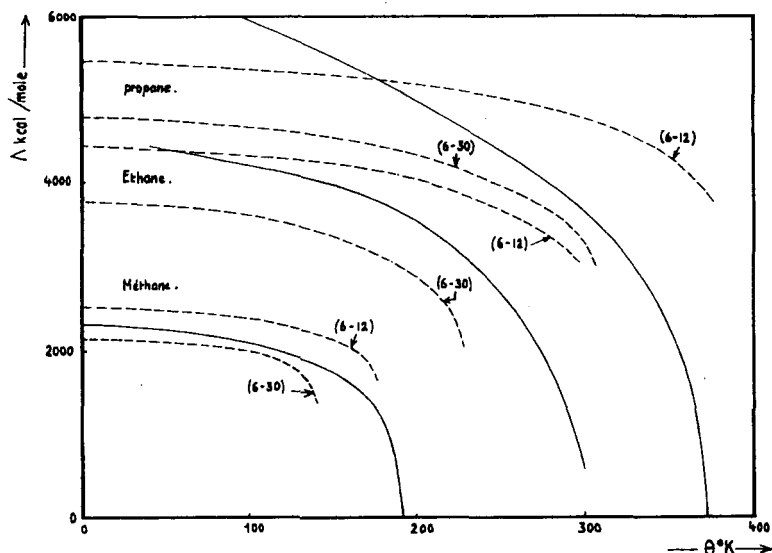


Figure 6. Chaleur latente de vaporisation des trois premiers hydrocarbures saturés.

molécule. Les courbes théoriques ont été calculées avec les valeurs suivantes⁽¹⁹⁾:

$$-\epsilon^*/k = 148 \text{ }^\circ\text{K} \text{ pour le méthane,}$$

$$-\epsilon^*/k = 250 \text{ }^\circ\text{K} \text{ pour l'éthane,}$$

$$-\epsilon^*/k = 322 \text{ }^\circ\text{K} \text{ pour le propane.}$$

Il est intéressant de remarquer que la chaleur de vaporisation est indépendante du coefficient d'entropie communautaire. Sur la Fig. 6, il est clair que la valeur du paramètre de la répulsion, n ,

influe beaucoup sur cette fonction thermodynamique. Nous remarquons que la variation de n en fonction de θ obéit à la variation indiquée par Rowlinson.^(27,28)

Une seconde confrontation théorie-expérience a ensuite été effectuée sur la pression de vapeur du méthane et de l'éthane. La Fig. 7 montre le résultat de cette confrontation avec l'indication de deux courbes théoriques, l'une correspondant à $\gamma = 1$ et l'autre à $\gamma = e$ et de la courbe expérimentale correspondante.⁽²⁰⁾

Il est clair que la courbe expérimentale est comprise entre les deux courbes extrêmes. Pour les faibles valeurs de la température, la courbe expérimentale est asymptotique à la courbe caractéristique du cristal ($\gamma = 1$), tandis que, pour les températures plus élevées, la courbe expérimentale se rapproche, sans l'atteindre, de la courbe correspondant au gaz parfait ($\gamma = e$). Ceci est en accord avec une étude récente⁽⁴⁾; qui a porté sur des molécules telles que les gaz rares.

3.3. VARIATION DU COEFFICIENT D'ENTROPIE COMMUNAUTAIRE AVEC LA TEMPÉRATURE

Il est intéressant, à partir de ces deux confrontations, de connaître la variation de γ , coefficient d'entropie communautaire, en fonction de la température.

Si l'on considère que l'on peut assimiler, entre deux valeurs rapprochées du volume réduit, les arcs de courbe donnant les variations de la fonction caractéristique et de la pression de vapeur en fonction du volume réduit à température réduite constante à des segments de droite, on peut alors aisément obtenir la relation permettant de déterminer la valeur du coefficient d'entropie communautaire pour la température réduite envisagée. Cette relation (20) exprime γ en fonction de P_{exp} , la pression de vapeur expérimentale, P_e , la pression théorique obtenue avec $\gamma = e$, et P_1 , la pression théorique obtenue avec $\gamma = 1$.

$$\log \gamma = 1 - \frac{P_{\text{exp}} - P_e}{P_1 - P_e}. \quad (20)$$

La Fig. 8 indique les résultats obtenus, pour le méthane et l'éthane, après avoir opéré la transformation qui permet de se ramener en température réduite, ce qui permet une comparaison des résultats.

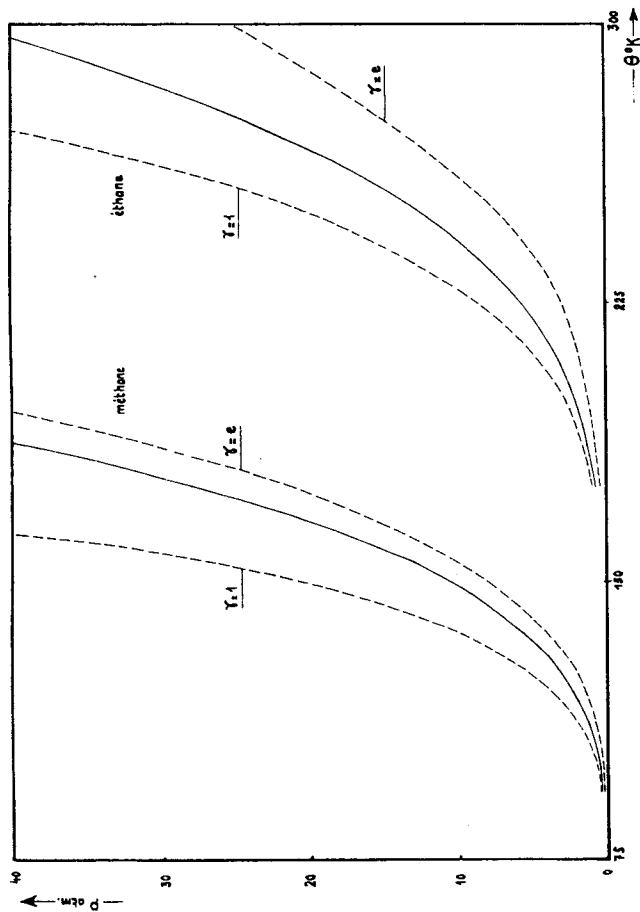


Figure 7. Pression de vapeur du méthane et de l'éthane.

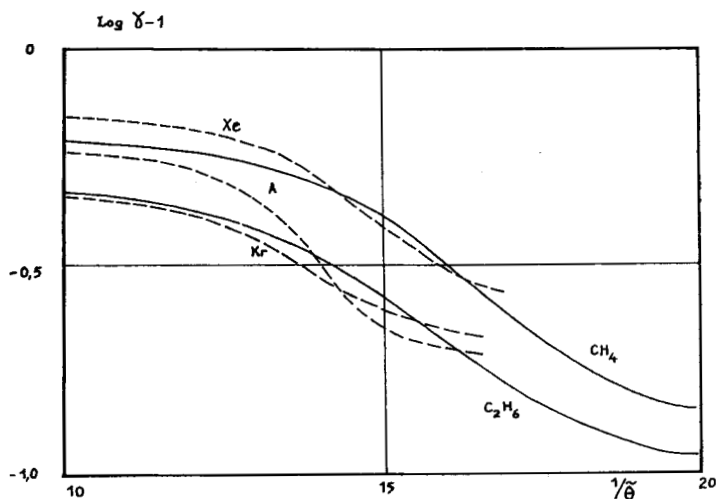


Figure 8. Variation du coefficient d'entropie communautaire en fonction de $1/\bar{\theta}$ pour le méthane, l'éthane et quelques gaz rares.

Sur cette dernière figure, il a été porté également la variation de γ en fonction de la température réduite obtenue pour les gaz rares.⁽⁴⁾

Les courbes correspondant au méthane et à l'éthane se trouvent au milieu de la zone de variation déterminée précédemment pour les gaz rares. Pour les faibles températures réduites, γ croît à partir de la valeur 1 et tend, aux fortes températures réduites, vers une valeur limite inférieure à e . Le Tableau 4 indique les valeurs de γ obtenues pour le méthane et l'éthane en fonction de la température réduite.

TABLEAU 4 Variation de γ en fonction de la température réduite

$\bar{\theta}$	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11
$1/\bar{\theta}$	20,0	16,6	14,3	12,5	11,1	10,0	9,0
γ méthane	1,17	1,55	1,94	2,08	2,16	2,18	2,20
γ éthane	1,03	1,28	1,65	1,85	1,94	2,00	2,01

Si l'on s'impose maintenant une certaine variation du coefficient d'entropie communautaire en fonction de la température réduite, par exemple celle déterminée pour le méthane, on peut arriver à

avoir une détermination théorique de la pression de vapeur réduite en fonction de la température réduite. Si \tilde{P}_{th} est la pression de vapeur théorique réduite, on a la relation (21) déduite très facilement de la relation (20) :

$$\tilde{P}_{th} = \tilde{P}_e + (1 - \log \gamma)(\tilde{P}_1 - \tilde{P}_e) \quad (21)$$

Conclusion

Un développement théorique, dont le point de départ est le modèle cellulaire auquel nous avons associé un potentiel de Lennard-Jones (6- n) et une distribution de molécules analogue à une structure cubique à faces centrées, nous a permis d'obtenir une expression de la fonction de partition du système.

Cette fonction de partition du système nous a conduits, grâce à la thermodynamique statistique aux coordonnées de l'équilibre liquide-vapeur, à la chaleur de vaporisation et à la pression de vapeur en coordonnées réduites.

L'application de ce développement théorique à l'étude de deux fonctions thermodynamiques caractéristiques de l'équilibre liquide-vapeur des premiers éléments de la famille des hydrocarbures saturés nous a permis d'étudier les points suivants :

- le choix des paramètres physiques d'interaction parmi un ensemble de valeurs assez diverses,
- l'influence du paramètre de la répulsion intermoléculaire, qui est importante pour la chaleur de vaporisation,
- l'influence du coefficient d'entropie communautaire, qui est très importante pour la pression de vapeur et pour laquelle nous avons déterminé une variation en fonction de la température, qui donne de bons résultats.

Ainsi nous avons pu estimer l'influence de divers paramètres qui interviennent dans l'utilisation du modèle cellulaire pour étudier les propriétés thermodynamiques des hydrocarbures saturés.

REFERENCES

1. Depeyre, D., *J. Chim. Phys.* **66**, 1656 (1969).
2. Lennard-Jones, J. E., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A106**, 463 (1924).
3. London, F., *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8 (1937).
4. Brusset, H., Kaiser, L. et Perrin, F., *J. Chim. Phys.* **65**, 260 (1968).

5. Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. et Bird, R. B., "Molecular Theory of Gases and Liquids," John Wiley and Sons, Inc., New York (1964).
6. Brusset, H., Kaiser, L. et Depeyre, D., *J. Chim. Phys.* **66**, 1054 (1969).
7. Rowlinson, J. S., *Ann. Reports of the Chem. Soc.* **56**, 22 (1959).
8. Madan, M. P., *J. Chem. Phys.* **23**, 763 (1955).
9. Trautz, M., Melster, A. et Zink, R., *Ann. Physik* **5**, 7, 409 (1930).
10. Trautz, M. et Sorg, K. G., *Ann. Physik* **5**, 10, 81 (1931).
11. Flynn, L. W. et Thodos, G., *A.I.Ch.E.J.* **8**, 362 (1962).
12. Schamp, H. W., Mason, E. A., Richardson, A. C. B. et Altman, A., *Phys. Fluids* **1**, 329 (1958).
13. Michels, A. et Nederbragt, G. W., *Physica* **2**, 1000 (1935).
14. Bergeon, R. J., *J. Rech. C.N.R.S.* **44**, 171 (1958).
15. Johnston, H. L. et McCloskey, K. E., *J. Phys. Chem.* **44**, 1038 (1940).
16. Reed III, T. M. et McKinley, M. D., *J. Chem. Eng. Data* **9**, 553 (1964).
17. Newitt, D. M., "Design of High Pressure Plant and the Properties of Fluids at High Pressures," Oxford University Press, 1940.
18. Landolt-Bronstein, "Physikalisch-Chemische Tabellen," Springer, Berlin.
19. Depeyre, D., *C. R. Acad. Sci. Paris* **267C**, 1517 (1968).
20. Perry, J. H., "Chemical Engineers' Handbook," McGraw-Hill Book Co., Inc., New York (1950).
21. Eucken, A. et Berger, W., *Z. Ges. Kälteind.* **41**, 147 (1934).
22. Keyes, Taylor et Smith, J., *Math. Phys.* **1**, 211 (1923).
23. Lange, "Handbook of Chemistry," 7, Handbook Publishers, Ohio (1949).
24. Hybl, J., *Bull. Inter. Acad. Sci. Bohème* **1** (1930).
25. Helgeson, H. L. et Sage, B. H., *J. Chem. Eng. Data* **12** (1), 47 (1967).
26. Weast, R. C., "Handbook of Chemistry and Physics," 47, The Chemical Rubber Co., Ohio (1966).
27. Brown, W. B. et Rowlinson, J. S., *Mol. Phys.* **3**, 35 (1960).
28. Rowlinson, J. S., *Mol. Phys.* **3**, 265 (1960).