

MESURE DES PRESSIONS DE VAPEUR D'HYDROCARBURES C_{10} A C_{18} *n*-ALCANES ET *n*-ALKYLBENZENES DANS LE DOMAINE 3–1000 PASCAL

NADINE ALLEMAND, JACQUES JOSE et J.C. MERLIN

*Laboratoire de Chimie Analytique I, Université de Lyon I, 43, boulevard du 11 Novembre 1918,
69622 Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 24 janvier 1986)

ABSTRACT

Vapour pressure measurements of high boiling point hydrocarbons (C_{10} – C_{18} *n*-alkanes and *n*-alkylbenzenes) were carried out in the range: $10^{-2} < P^0 < 10$ mm Hg, $50 < t^0 < 250^{\circ}\text{C}$.

The gas-saturation method for measuring low vapour pressures was used.

Trial was made of several equations for the representation of the vapour pressure–temperature relationship. The best extrapolation is given by the Scott and Osborn equation. The experimental data are well correlated by this equation.

RESUME

Les auteurs ont mesuré la tension de vapeur (P^0) de divers hydrocarbures lourds *n*-alcane et *n*-alkylbenzènes (C_{10} – C_{18}) dans le domaine: $10^{-2} < P^0 < 10$ mm Hg, $50 < t^0 < 250^{\circ}\text{C}$.

L'appareil utilisé est basé sur la méthode de saturation de gaz inerte avec analyse chromatographique de la phase gazeuse.

Après une étude critique des différentes équations de lissage des tensions de vapeur, les auteurs ont choisi l'équation de Scott et Osborn. Cette dernière permet une extrapolation des données de la littérature dans notre gamme de mesures.

Pour les *n*-alcane (excepté le C_{18}), les résultats expérimentaux et les valeurs extrapolées de la littérature sont en très bon accord (écart relatif sur les pressions de quelques pour cent). Dans le cas des *n*-alkylbenzènes, les écarts sont nettement plus grands (de 10 à 20%).

I. INTRODUCTION

Dans une précédente publication [1] nous avons décrit un dispositif, basé sur la méthode de saturation d'un gaz inerte, permettant de mesurer des tensions de vapeur (P^0) de produits peu volatils. Le domaine des mesures est défini par: $10^{-2} < P^0 < 10$ mm Hg, $50 < t^0 < 250^{\circ}\text{C}$. Les incertitudes sont de: $\pm 2 \times 10^{-2}^{\circ}\text{C}$ sur la température, $\pm 1\%$ sur la tension de vapeur.

Le bon fonctionnement de l'appareil ayant été démontré [1], nous avons étudié divers hydrocarbures (*n*-alcane et *n*-alkylbenzènes) dont la condensation en carbone est comprise entre 10 et 18.

Les mesures des pressions inférieures à 10 mm Hg étant difficiles, il est intéressant de pouvoir contrôler la validité des résultats. A cet effet, deux méthodes peuvent être utilisées:

- (1) Comparaison de nos résultats avec les données de la littérature.
- (2) Extrapolation des données de la littérature (établies à des pressions supérieures à 10 mm Hg) dans notre domaine de mesures.

La première méthode est pratiquement inutilisable par suite du manque de données expérimentales: les seules mesures figurant dans la littérature sont celles de Kobayashi et Carruth [2] sur le décane ($1,3 \times 10^{-2} < P_{C_{10}}^0 < 1,54$ mm Hg) et celles de Macknick et Prausnitz [3] sur l'octadécane ($1,65 \times 10^{-3} < P_{C_{18}}^0 < 0,07$ mm Hg). La deuxième méthode est donc la seule valable dans notre cas, mais elle suppose un choix judicieux de l'équation de lissage afin de permettre une extrapolation des données expérimentales.

II. CHOIX DE L'EQUATION DE LISSAGE

L'étude thermodynamique de l'équilibre phase condensée \rightleftharpoons phase vapeur, relatif à un corps pur conduit à la relation de Clapeyron:

$$\frac{dP_i^0}{dT} = \frac{\Delta H_i^v}{T\Delta V_i^v} \quad (1)$$

qui constitue la base thermodynamique de la multitude d'équations de lissage proposées par les divers auteurs. L'intégration de l'équation (1) nécessite un certain nombre d'hypothèses. Le choix de ces dernières et l'introduction de termes correctifs, plus ou moins empiriques, à l'équation intégrée conduit les divers auteurs à proposer des équations de lissage de la forme:

$$\log P_i^0 = \sum_{n=-1}^N A_n T^n + B \log T \quad (2)$$

(équation de Plank et Riedel [4], équation de Cargoe [5], équation de Strobridge [6], équation de Frost-Kalkwarf [7], etc.).

En général, lorsque le domaine de température et de pression est réduit, on peut dire que n'importe quelle équation de lissage convient. Il n'en est plus de même lorsque le domaine "s'élargit". Il est évident que seules les équations convenant pour un domaine suffisamment étendu sont susceptibles de se prêter à des extrapolations. Ce problème a été étudié par divers auteurs:

Waring [8] par exemple, compare la variation en fonction de la température de l'expression:

$$\left(\frac{\Delta H_i^v}{\Delta Z_i^v} \right)_{\text{exp}}$$

et la compare à $(\Delta H_i^v/\Delta Z_i^v)_{\text{th}}$ calculé par la relation rigoureuse issue de la relation de Clapeyron:

$$\left(\frac{\Delta H_i^v}{\Delta Z_i^v} \right)_{\text{th}} = -R \left(\frac{d \ln P_i^0}{d(1/T)} \right) \quad (3)$$

L'auteur a montré que le terme $(\Delta H_i^v/\Delta Z_i^v)_{\text{exp}}$ présente un minimum pour $0,8 \leq T_R \leq 0,95$ pour une grande variété de produits (eau, hydrocarbures "légers", etc.). Il est évident que seules les équations $\ln P_i^0 = f(T)$ conduisant à un bon accord entre

$$\left(\frac{\Delta H_i^v}{\Delta Z_i^v} \right)_{\text{exp}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\Delta H_i^v}{\Delta Z_i^v} \right)_{\text{th}}$$

doivent être retenues.

Dans une série d'articles, Ambrose et coll. [9–13] a étudié les problèmes de la corrélation et de l'extrapolation des tensions de vapeur aussi bien du côté des pressions élevées (jusqu'au voisinage du point critique), que du côté des faibles pressions. Dans ce dernier cas, ne disposant pas de données expérimentales, l'auteur génère des données en utilisant la méthode de King et Al Najjaar [14]. A partir d'études d'équilibre liquide vapeur au voisinage de la pression atmosphérique et connaissant les capacités calorifiques à basses températures, ces auteurs calculent les tensions de vapeur à ces mêmes températures. Ambrose lisse les données disponibles à des pressions voisines de la pression atmosphérique par les polynômes de Chebyshev, pour une vingtaine de produits organiques. L'extrapolation à basse température et la comparaison avec les données "générées" permettent à l'auteur de calculer l'écart relatif moyen des pressions dans la gamme 1–1000 Pa ($7,5 \times 10^{-3}$ –0,75 mm Hg). Cet écart est de l'ordre de 10 à 20% pour les hydrocarbures (*n*-hexane, *n*-hexadécane). Il est à regretter que cette comparaison ne soit pas basée sur des données expérimentales réelles.

Scott et Osborn [15] ont calculé la tension de vapeur à température ambiante (ainsi qu'à température supérieure à 500 K) de composés à haut poids molaire à partir de diverses équations ajustées sur des mesures faites à des températures comprises entre 375 et 480 K. La comparaison avec les valeurs issues de la "3^e loi" a montré que l'équation de Cox [16] conduit à de bonnes prévisions, ainsi que l'équation proposée par les auteurs. La qualité de ces derniers résultats nous a conduit à adopter l'équation de Scott et Osborn pour lisser nos données expérimentales.

III. REPRESENTATION DES TENSIONS DE VAPEUR PAR L'EQUATION DE SCOTT ET OSBORN

Ces auteurs [15] ont proposé deux équations: l'une valable dans un intervalle de températures très étendu (jusqu'au voisinage du point critique), l'autre dans un intervalle plus restreint ($0,4 \leq T_R \leq 0,75$).

La première équation est issue de l'équation de Cox [16]:

$$\ln P_R = A(1 - 1/T_R) \quad (4)$$

Le terme A est une fonction quadratique de la température réduite:

$$\ln A = a_0 + a_1 T_R + a_2 T_R^2 = \sum_{j=0}^{j=2} a_j T_R^j \quad (5)$$

Les auteurs ont remarqué que cette forme n'est pas adaptée à une représentation dans un grand intervalle de température et proposent la relation suivante:

$$\ln A = \sum_{j=0}^{j=q} a_j T_R^{n_j} \quad (6)$$

Dans l'expression (6) q est un entier (pouvant aller jusqu'à la valeur de 8 au plus) et n est un paramètre réel ajustable supérieur à 1 (en général voisin de 2).

Remarquant que très souvent les données expérimentales sont établies dans un domaine assez restreint de température, les auteurs proposent une deuxième équation de lissage à 3 ou 4 paramètres ajustables seulement. Le point de départ est l'équation de Frost-Kalkwarf [7]:

$$\ln P_R = A + B/T_R + C \ln T_R + DP_R/T_R^2 \quad (7)$$

Cette équation suppose une variation linéaire de l'enthalpie de vaporisation (ΔH_i^v) en fonction de la température, ce qui est contraire à la réalité: dans le cas des hydrocarbures, ΔH_i^v présente un maximum vers $T_R = 0,55$. Scott et Osborn admettent une variation quadratique de ΔH_i^v , fonction de la nature de l'hydrocarbure (par l'intermédiaire du facteur acentrique ω) et arrivent à deux équations: l'une pour les fluides "normaux", l'autre pour les composés présentant un moment dipolaire ou une interaction moléculaire.

Les composés étudiés étant des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, nous retiendrons uniquement la relation valable pour les fluides normaux (bien que les fluides aromatiques conduisent à de légères interactions moléculaires) (Tableau 10):

$$\begin{aligned} \ln P_R = & A + B/T_R - 3,013 \ln T_R + 5,512 T_R - 3,294 T_R^2 \\ & + C(-62,646 \ln T_R + 77,392 T_R - 19,424 T_R^2) \\ & + 0,176 P_R \exp\{(1,65 + 0,8C)/T_R - 0,9C\} \end{aligned} \quad (8)$$

III. REPRESENTATION DES TENSIONS DE VAPEUR PAR L'EQUATION DE SCOTT ET OSBORN

Ces auteurs [15] ont proposé deux équations: l'une valable dans un intervalle de températures très étendu (jusqu'au voisinage du point critique), l'autre dans un intervalle plus restreint ($0,4 \leq T_R \leq 0,75$).

La première équation est issue de l'équation de Cox [16]:

$$\ln P_R = A(1 - 1/T_R) \quad (4)$$

Le terme A est une fonction quadratique de la température réduite:

$$\ln A = a_0 + a_1 T_R + a_2 T_R^2 = \sum_{j=0}^{j=2} a_j T_R^j \quad (5)$$

Les auteurs ont remarqué que cette forme n'est pas adaptée à une représentation dans un grand intervalle de température et proposent la relation suivante:

$$\ln A = \sum_{j=0}^{j=q} a_j T_R^{n_j} \quad (6)$$

Dans l'expression (6) q est un entier (pouvant aller jusqu'à la valeur de 8 au plus) et n est un paramètre réel ajustable supérieur à 1 (en général voisin de 2).

Remarquant que très souvent les données expérimentales sont établies dans un domaine assez restreint de température, les auteurs proposent une deuxième équation de lissage à 3 ou 4 paramètres ajustables seulement. Le point de départ est l'équation de Frost-Kalkwarf [7]:

$$\ln P_R = A + B/T_R + C \ln T_R + DP_R/T_R^2 \quad (7)$$

Cette équation suppose une variation linéaire de l'enthalpie de vaporisation (ΔH_i^v) en fonction de la température, ce qui est contraire à la réalité: dans le cas des hydrocarbures, ΔH_i^v présente un maximum vers $T_R = 0,55$. Scott et Osborn admettent une variation quadratique de ΔH_i^v , fonction de la nature de l'hydrocarbure (par l'intermédiaire du facteur acentrique ω) et arrivent à deux équations: l'une pour les fluides "normaux", l'autre pour les composés présentant un moment dipolaire ou une interaction moléculaire.

Les composés étudiés étant des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, nous retiendrons uniquement la relation valable pour les fluides normaux (bien que les fluides aromatiques conduisent à de légères interactions moléculaires) (Tableau 10):

$$\begin{aligned} \ln P_R = & A + B/T_R - 3,013 \ln T_R + 5,512 T_R - 3,294 T_R^2 \\ & + C(-62,646 \ln T_R + 77,392 T_R - 19,424 T_R^2) \\ & + 0,176 P_R \exp\{(1,65 + 0,8C)/T_R - 0,9C\} \end{aligned} \quad (8)$$

TABLEAU 1

Coordonnées critiques, facteur acentrique des *n*-alcanes et *n*-alkylbenzènes [21]

Nombre d'atomes de carbone	T_C (K)	P_C (atm)	ω
<i>n</i> -Alcane			
C ₁₀	617,50	20,76	0,4900
C ₁₂	658,20	18,00	0,5620
C ₁₄	691,80	16,00	0,6800
C ₁₅	705,00	15,00	0,7100
C ₁₈	746,80	13,00	0,8230
<i>n</i> -Alkylbenzènes			
C ₁₄	731,40	20,10	0,5680
C ₁₅	744,90	18,70	0,6120
C ₁₈	779,10	15,50	0,7460

A, *B* et *C* sont 3 paramètres ajustables, *C* devant être voisin de ω (les pressions et températures critiques utilisées figurent dans la Tableau 1).

IV. PROGRAMME DE LISSAGE

Un programme en langage "Basic" permet d'ajuster les paramètres de l'équation (8) à nos données expérimentales [17]. La méthode des moindres carrés itérative est utilisée, le test d'arrêt repose sur l'obtention d'une variance minimum. Le programme a été testé sur le décane en utilisant les données de Willingham et coll. [18] ($330,75 \leq T \leq 476$ K; $57,4 \leq P_i^0 \leq 779,5$ mm Hg). Nous avons obtenu un excellent lissage, les paramètres calculés sont très proches de ceux donnés par Scott et Osborn. L'extrapolation à $T = 298,15$ K et $T = 273,15$ K conduit à des pressions de vapeur présentant un écart relatif inférieur à $\pm 0,25\%$ par rapport aux valeurs calculées d'après la 3^e loi (à ces températures, les tensions de vapeur du décane sont respectivement de 1,367 et 0,198 mm Hg).

V. DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX, COMPARAISON AVEC LES VALEURS EXTRAPOLEES DE LA LITTERATURE

Les résultats sont présentés dans les Tableaux 2-6 pour la série des *n*-alcane et dans les Tableaux 7-9 pour les *n*-alkylbenzènes. Le domaine des très faibles pressions ($P^0 \leq 0,1$ mm Hg) n'a pas pu être atteint pour tous les produits car le thermostat à air utilisé ne peut pas fonctionner à une température inférieure à 45-50°C. De plus les mesures sur le dodécane, le tétradécane et le pentadécane ont été réalisées avec le chromatographe à

TABLEAU 2

Décane: résultats expérimentaux, comparaison avec les données extrapolées de la littérature

T_K	P_{exp}^0 ^a (mm Hg)	$P_{(1)}^0$ ^b (mm Hg)	$\Delta P/P_{(1)}^0$ ^d $\times 100$	$P_{(2)}^0$ ^c (mm Hg)	$\Delta P^0/P_{(2)}^0$ ^d $\times 100$
298,091	1,35	1,37	-1,4	1,36	-0,7
303,172	1,90	1,93	-1,7	1,93	-1,6
308,169	2,64	2,68	-1,4	2,67	-1,1
313,155	3,61	3,66	-1,4	3,65	-1,1
318,152	4,88	4,95	-1,4	4,94	-1,2
323,156	6,56	6,62	-0,9	6,60	-0,6
328,151	8,71	8,75	-0,4	8,74	-0,3
333,146	11,40	11,44	-0,3	11,43	-0,3
338,066	14,68	14,77	-0,6	11,76	-0,5
343,199	19,06	19,09	-0,1	19,07	-0,05
347,887	23,87	23,93	-0,2	23,92	-0,2

^a P_{exp}^0 = pression expérimentale.^b $P_{(1)}^0$ = pression extrapolée selon l'équation (8) lissée sur les données A.P.I. [19] (Tableaux 2-9).^c $P_{(2)}^0$ = pression extrapolée selon l'équation (8) lissée sur les données de Willingham [18]. Les coefficients sont: $A = -12,40$; $B = -19,016\ 4$; $C = 0,488\ 77$ ($367,6 < T < 448,5$).^d $\Delta P^0/P^0(1)$ ou (2) (écart relatif) = $[P_{\text{exp}}^0 - P_{(1)}^0]$ (ou $P_{(2)}^0$)]/ P_{exp}^0 .

TABLEAU 3

Dodécane: résultats expérimentaux, comparaison avec les données extrapolées de la littérature

T_K	P_{exp}^0 (mm Hg)	$P_{(1)}^0$ (mm Hg)	$\Delta P/P_{(1)}^0$ $\times 100$	$P_{(2)}^0$ ^a (mm Hg)	$\Delta P^0/P_{(2)}^0$ $\times 100$
298,081	0,130	0,139	-6,9	0,139	-6,9
302,100	0,185	0,192	-3,8	0,192	-3,8
303,116	0,200	0,208	-4	0,209	-4,5
308,193	0,300	0,309	-3	0,309	-3
313,174	0,436	0,448	-2,7	0,448	-2,7
313,440	0,452	0,456	-1,3	0,457	-1,5
318,173	0,636	0,641	-0,8	0,642	-0,9
323,128	0,904	0,902	-0,2	0,904	0
323,150	0,891	0,903	-1,3	0,905	-1,6
328,477	1,28	1,28	0	1,29	-0,8
333,230	1,74	1,74	0	1,74	0
338,086	2,33	2,35	-0,8	2,35	-0,8
342,380	3,07	3,03	0,6	3,03	0,6
343,243	3,17	3,18	-0,3	3,19	-0,6
348,097	4,19	4,20	-0,2	4,21	-0,4
351,980	5,19	5,21	-0,6	5,22	-1,2
353,324	5,59	5,61	-0,3	5,62	-0,6
373,020	15,10	15,17	-0,5	15,20	-0,6
389,660	31,94	31,91	0,09	31,95	-0,03

^a $P_{(2)}^0$ = pression extrapolée selon l'équation (8) lissée sur les résultats de Willingham [18]. Les coefficients sont: $A = -14,812\ 61$; $B = -21,115\ 54$; $C = 0,566\ 79$ ($400 < T < 490\ K$).

TABLEAU 4

Tétradécane: résultats expérimentaux, comparaison avec les données extrapolées de la littérature

T_K	P_{exp}^0 (mm Hg)	$P_{(1)}^0$ (mm Hg)	$\Delta P/P_{(1)}^0$ $\times 100$	$P_{(2)}^0$ ^a (mm Hg)	$\Delta P^0/P_{(2)}^0$ $\times 100$
343,16	0,540	0,544	-0,7	0,549	-1,7
343,60	0,559	0,560	-0,2	0,565	-1,1
353,15	1,026	1,041	-1,4	1,048	-2,1
364,15	1,97	2,02	-2,5	2,03	-3
379,93	4,76	4,81	-1	4,83	-1,5
394,73	9,93	10,02	-0,9	10,06	-1,3

^a $P_{(2)}^0$ = pression extrapolée selon l'équation (8) lissée sur résultats de Camin et Rossini [20].
Les coefficients sont: $A = -16,899\ 66$; $B = -23,044\ 18$; $C = 0,636\ 05$ ($427 < T < 527\ K$).

catharomètre, peu sensible. Les pressions minimales mesurées pour ces produits sont de l'ordre de 0,1 mm Hg.

Pour tester l'accord de nos données avec celles de la littérature, nous avons lissé par l'équation de Scott et Osborn les données disponibles:

(1) Dans le cas de C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{15} n -alcane nous avons utilisé les données de Willingham et coll. [18] et de Camin et Rossini [20] établies dans un intervalle de pressions comprises entre 50 et 760 mm Hg.

(2) Dans le cas de l'octadécane, les seules données publiées sont celles de Macknick et Prausnitz [3] dans le domaine $1,65 \times 10^{-3} \leq P^0 \leq 0,074$ mm Hg.

(3) Pour l'ensemble des produits étudiés, nous avons procédé de même avec les données tabulées dans A.P.I. [19] ($10 \leq P^0 \leq 1500$ mm Hg). Il est à remarquer que ces dernières sont présentées sous forme déjà lissées par l'équation d'Antoine.

Les valeurs des paramètres obtenus sont indiquées dans le Tableau 11.

TABLEAU 5

Pentadécane: résultats expérimentaux, comparaison avec les données extrapolées de la littérature

T_K	P_{exp}^0 (mm Hg)	$P_{(1)}^0$ (mm Hg)	$\Delta P/P_{(1)}^0$ $\times 100$	$P_{(2)}^0$ ^a (mm Hg)	$\Delta P^0/P_{(2)}^0$ $\times 100$
333,15	0,119	0,110	7,5	0,109	8,4
345,99	0,267	0,283	-5,9	0,280	-4,9
354,68	0,481	0,512	-6,4	0,506	-5,2
367,46	1,11	1,14	-2,6	1,13	-2,3
384,15	2,88	2,96	-2,6	2,95	-2,2
409,15	10,09	10,24	-1,5	10,24	-1,5

^a $P_{(2)}^0$ = pression extrapolée selon l'équation (8) lissée sur les résultats de Camin et Rossini [20]. Les coefficients sont: $A = -18,208\ 19$; $B = -24,188\ 12$; $C = 0,678\ 16$ ($442 < T < 543\ K$).

TABLEAU 6

Octadécane: résultats expérimentaux, comparaison avec les données extrapolées de la littérature

T_K	P_{exp}^0 (mm Hg)	$P_{(1)}^0$ (mm Hg)	$\Delta P/P_{(1)}^0$ $\times 100$	$P_{(2)}^0$ ^a (mm Hg)	$\Delta P^0/P_{(2)}^0$ $\times 100$
335,19	$8,63 \times 10^{-3}$	0,0100	-15,9	$8,51 \times 10^{-3}$	1,3
344,54	0,0201	0,0224	-11,4	0,0197	2
357,15	0,0495	0,0616	-24,4	0,0539	-8,9
361,15	0,0711	0,0832	17	0,0723	-1,6
370,15	0,138	0,159	-15,2	0,134	2,8
373,55	0,165	0,201	-21,8	0,166	-0,6
383,15	0,329	0,378	-14,9	0,295	10,3
397,36	0,796	0,901	-14,1	-	-
403,15	1,14	1,25	-9,6	-	-
413,15	1,98	2,16	-9,1	-	-
439,82	7,47	7,87	-5,3	-	-

^a $P_{(2)}^0$ = pression extrapolée selon l'équation (8) lissée sur les résultats de Macknick et Prausnitz [3]. Les coefficients sont: $A = 118,279$ 5; $B = -62,369$ 4; $C = 2,95$ ($318,5 < T < 361,25$ K).

TABLEAU 7

Octylbenzène: résultats expérimentaux, comparaison avec les données extrapolées de la littérature

T (K)	P_{exp}^0 (mm Hg)	$P_{(1)}^0$ (mm Hg)	$\Delta P^0/P^0 \times 100$
316,15	0,0575	0,0668	-16,1
325,57	0,111	0,138	-24,3
345,90	0,501	0,561	-11,9
357,35	1,01	1,14	-12,8
368,54	1,97	2,15	-9,1
379,15	3,28	3,78	-15
398,79	9,04	9,74	-7,6

TABLEAU 8

Nonylbenzène: résultats expérimentaux, comparaison avec les données extrapolées de la littérature

T (K)	P_{exp}^0 (mm Hg)	$P_{(1)}^0$ (mm Hg)	$\Delta P^0/P^0 \times 100$
316,15	0,0218	0,0251	-15,1
323,15	0,0389	0,0448	-15,2
332,15	0,0777	0,090	-15,8
337,15	0,113	0,130	-15
347,47	0,238	0,268	-12,6
358,15	0,482	0,536	-11,2
364,45	0,715	0,788	-10,2
371,43	1,10	1,19	-8,4
381,72	1,95	2,10	-7,5
393,15	3,60	3,79	-5,2
403,88	6,00	6,35	-5,8
415,15	10,14	10,57	-4,2

TABLEAU 9

Dodécylbenzène: résultats expérimentaux, comparaison avec les données extrapolées de la littérature

T (K)	P_{exp}^0 (mm Hg)	$P_{(1)}^0$ (mm Hg)	$\Delta P^0/P^0 \times 100$
336,85	$8,1 \times 10^{-3}$	$8,37 \times 10^{-3}$	-3,3
359,45	0,0505	0,0519	-2,8
366,15	0,0836	0,0846	-1,2
376,15	0,162	0,168	-3,7
384,15	0,273	0,283	-3,7
397,17	0,599	0,624	-4,3
409,62	1,19	1,25	-4,8
433,59	4,05	4,19	-2,5
455,86	10,98	11,14	-1,4

TABLEAU 10

Valeurs des coefficients de l'équation (8) lissée sur les données expérimentales pour les produits suivants: décane, dodécane, tétradécane, pentadécane, octadécane, octylbenzène, nonylbenzène, dodécylbenzène

Alcane	A	B	C	σ^a
<i>Décane</i>				
$298 \leq T \leq 347$ K	-15,14743	-20,2051	0,55494	0,019
$1,35 \leq P^0 \leq 23,87$ mm Hg				
<i>Dodécane</i>				
$298,08 \leq T \leq 389,66$ K	-8,29833	-18,44555	0,41334	0,016
$0,13 \leq P^0 \leq 31,94$ mm Hg				
<i>Tétradécane</i>				
$343 \leq T \leq 394$ K	-15,357	-22,5042	0,60177	0,014
$0,54 \leq P^0 \leq 9,93$ mm Hg				
<i>Pentadécane</i>				
$333,15 \leq T \leq 409,15$ K	-17,61051	-24,0333	0,66602	0,011
$0,12 \leq P^0 \leq 10,09$ mm Hg				
<i>Octadécane</i>				
$335,19 \leq T \leq 439,82$ K	-27,56905	-29,88509	0,93633	$5,5 \times 10^{-3}$
$8,6 \times 10^{-3} \leq P^0 \leq 7,47$ mm Hg				
<i>Octylbenzène</i>				
$316,15 \leq T \leq 398,79$ K	55,19794	6,82857	-1,06167	0,052
$0,0575 \leq P^0 \leq 9,04$ mm Hg				
<i>Nonylbenzène</i>				
$316,15 \leq T \leq 415,15$ K	-9,47975	-19,21891	0,44633	0,018
$0,0218 \leq P^0 \leq 10,14$ mm Hg				
<i>Dodécylbenzène</i>				
$336,85 \leq T \leq 455,86$ K	-5,37877	-19,28158	0,38276	$3,6 \times 10^{-3}$
$8,1 \times 10^{-3} \leq P^0 \leq 10,98$ mm Hg				

$$^a \sigma = \left\{ \left[\sum_{k=1}^{k=N} (P_{k \text{ cal}}^0 - P_{k \text{ exp}}^0)^2 \right] / (N - M) \right\}^{1/2}, \text{ où } N = \text{nombre de données, } M = \text{nombre de paramètres } (M = 3).$$

TABLEAU 11

Valeurs des coefficients de l'équation (8) lissés sur les données A.P.I. [19] pour les produits suivants: décane, dodécane, tétradécane, pentadécane, octadécane, octylbenzène, nonylbenzène, dodécylbenzène

Alcane	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	σ
<i>Décane</i>				
330 $\leq T \leq$ 476 K 10 $\leq P^0 \leq$ 1500 mm Hg	-12,23289	-18,93515	0,48454	0,047
<i>Dodécane</i>				
364,6 $\leq T \leq$ 520,23 K 10 $\leq P^0 \leq$ 1500 mm Hg	-14,80551	-21,11352	0,56662	0,043
<i>Tétradécane</i>				
394,95 $\leq T \leq$ 559,15 K 10 $\leq P^0 \leq$ 1500 mm Hg	-17,1923	-23,18999	0,64351	0,050
<i>Pentadécane</i>				
408,95 $\leq T \leq$ 576,9 K 10 $\leq P^0 \leq$ 1500 mm Hg	-17,66271	-23,9131	0,66414	0,12
<i>Octadécane</i>				
445,45 $\leq T \leq$ 625,15 K 10 $\leq P^0 \leq$ 1500 mm Hg	-22,33087	-27,13795	0,79953	1,2
<i>Octylbenzène</i>				
400,15 $\leq T \leq$ 571,15 K 10 $\leq P^0 \leq$ 1500 mm Hg	-12,7067	-19,81799	0,50828	2,9
<i>Nonylbenzène</i>				
415 $\leq T \leq$ 589 K 10 $\leq P^0 \leq$ 1500 mm Hg	-11,61553	-19,77505	0,48942	2,9
<i>Dodécylbenzène</i>				
454 $\leq T \leq$ 636 K 10 $\leq P^0 \leq$ 500 mm Hg	-16,04352	-23,44545	0,62921	1,4

Nos résultats expérimentaux sont comparés aux pressions extrapolées au moyen de l'équation (8) de Scott et Osborn en utilisant les paramètres précédents:

(1) Dans le cas de C_{10} , C_{12} , C_{14} et C_{15} *n*-alcanes, les valeurs extrapolées à partir des données de Willingham et coll. [18] et Camin et Rossini [20] ou A.P.I. [19] sont en bon accord avec nos données expérimentales. En effet l'écart relatif est de l'ordre de 1% au milieu de notre gamme de mesures, un peu plus élevé avec les très faibles pressions ($\sim 3-5\%$) (Tableaux 2-5).

(2) Dans le cas de l'octadécane, la comparaison de nos résultats avec les valeurs extrapolées à partir des données d'A.P.I. (Tableau 6) conduit à des écarts relatifs variant de 5% pour les "fortes tensions" à 20% pour les pressions plus faibles. Nous pouvons remarquer que le lissage des données A.P.I. est mauvais, puisque la valeur de σ est de 1,2 (alors que dans le cas du

décane par exemple, pour un même domaine de pression et un même nombre de données $\sigma = 0,047$). Dans le cas des données de Macknick et Prausnitz [3], l'accord avec nos mesures est bon, lorsque celles-ci correspondent au même domaine de température que le nôtre ($335 \leq T < 361,15$ K). Par contre l'extrapolation des données de Macknick et Prausnitz à des températures plus élevées (afin de recouper nos mesures) conduit à des valeurs aberrantes.

(3) Dans le cas des *n*-alkylbenzènes, les données publiées dans les tables A.P.I., les seules apparemment disponibles dans la littérature, conduisent à un "mauvais" lissage par l'équation (8) comme en témoignent les valeurs élevées de σ [2,9]. L'extrapolation de ces données dans notre domaine de température est donc certainement assez aléatoire. Ceci explique peut être la valeur élevée de l'écart relatif $\Delta P^0/P$ (variant entre 5 et 20%) (Tableaux 7-9).

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient très vivement l'Institut Français du Pétrole pour son aide financière qui leur a permis de mener à bien le présent travail.

Les auteurs remercient également M. Claude Jambon, Maître de Conférences à l'Université de Lyon I, pour son aide lors de la mise au point du programme de lissage des données expérimentales par l'équation de Scott et Osborn.

NOMENCLATURE

P_i^0 ou P^0	pression de vapeur saturante du composant <i>i</i> à l'état pur
P_C	pression critique de l'hydrocarbure
<i>t</i>	température (°C)
<i>T</i>	température (K)
T_C	température critique de l'hydrocarbure
P_R	pression réduite de l'hydrocarbure ($P_R = P^0/P_C$)
T_R	température réduite de l'hydrocarbure ($T_R = T/T_C$)
ΔH_i^v	variation d'enthalpie du composé <i>i</i> accompagnant le changement de phase
ΔV_i^v	variation de volume du composé <i>i</i> accompagnant le changement de phase
ΔZ_i^v	variation du coefficient de compressibilité du composant <i>i</i> accompagnant le changement de phase

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N. Allemand, J. Jose et C. Michou-Saucet, *Thermochim. Acta*, 98 (1986) 237.
- 2 R. Kobayashi et F. Carruth, *J. Chem. Eng. Data*, 18 (1973) 115.
- 3 A.B. Macknick et J.M. Prausnitz, *J. Chem. Eng. Data*, 24 (1979) 175.
- 4 R. Planck et L. Riedel, *Ing. Arch.*, 16 (1948) 255.
- 5 C.S. Cargoe, *International Critical Tables*, Vol. III, McGraw-Hill, New York, 1928, p. 228.
- 6 T.R. Strobridge, Technical notes 129, National Bureau of Standards, Washington, DC, 1962.
- 7 A.A. Frost et D.R. Kalkwarf, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 264.
- 8 W. Waring, *Ind. Eng. Chem.*, (1954) 762.
- 9 D. Ambrose, J.F. Counsell et A.J. Davenport, *J. Chem. Thermodyn.*, 2 (1970) 283.
- 10 D. Ambrose, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 765.
- 11 D. Ambrose, J.F. Counsell et C.P. Hicks, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 771.
- 12 D. Ambrose et R.H. Davies, *J. Chem. Thermodyn.*, 12 (1980) 871.
- 13 D. Ambrose et C. Patel, *J. Chem. Thermodyn.*, 16 (1984) 459.
- 14 M.B. King et H. Al Najjaar, *Thermochim. Acta*, 29 (1974) 1003.
- 15 D.W. Scott et A.G. Osborn, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 2714.
- 16 E.R. Cox, *Ind. Eng. Chem.*, 28 (1936) 613.
- 17 N. Allemand, Thèse de 3^o Cycle, 1985, Université de Lyon I, Villeurbanne, France.
- 18 C.B. Willingham, W.J. Taylor, J.M. Pignocco et F.D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 35 (1945) 219.
- 19 A.P.I. Publications in Science and Engineering, Handbook of Vapour Pressures and Heats of Vaporisation of Hydrocarbons and Related Compounds; B.J. Zwolinski et R.C. Wilhoit, Thermodynamics Research Center, Department of Chemistry, Texas A & M University, College Station, TX.
- 20 D.L. Camin et F.D. Rossini, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 1173.
- 21 D. Discamps, Thèse de 3^o Cycle, Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, Rueil-Malmaison, France.