

## Méthode d'estimation de la chaleur latente de vaporisation d'un liquide

par René Bes

(L.A. CNRS 192, Institut du Génie Chimique, 31078 Toulouse Cedex)

En 1974, Brennan, Shapiro et Watton (1) ont proposé une méthode d'estimation de la chaleur latente de vaporisation de liquides volatils, basée sur le protocole suivant :

- a) on mesure le temps  $t$  nécessaire à l'évaporation complète d'un volume donné de liquide à différentes températures  $T$  (K);
- b) on trace  $(-\ln t)$  en fonction de l'inverse de la température absolue : la variation obtenue est linéaire et la pente s'identifie numériquement au rapport  $\left(-\frac{\Delta H_v}{R}\right)$ , où  $\Delta H_v$  est la chaleur latente de vaporisation du liquide dans l'intervalle de température considéré et  $R$ , la constante des gaz parfaits.

Pour expliquer le phénomène, les auteurs postulent l'existence d'une analogie entre la constante de vitesse d'évaporation :

$$k_{\text{évap.}} = (\text{constante}) \exp - \frac{\Delta H_v}{RT} \quad (\text{I})$$

et la constante de vitesse d'une réaction chimique, selon le formalisme d'Arrhénius :

$$k_{\text{réact.}} = A \cdot \exp - \frac{E}{RT} \quad (\text{II})$$

Ainsi présentée, cette méthode est extrêmement séduisante, plus particulièrement pour l'ingénieur bien souvent confronté au problème d'estimation des données manquantes (2). En revanche, pour celui chargé de l'enseignement de la chimie-physique (aussi rigoureux que possible), la méthode n'a pas de fondement théorique suffisant. Pour pallier cet inconvénient, nous proposons l'approche suivante.

Considérons la vitesse d'évaporation dans le vide d'un liquide pur maintenu à température constante (3) :

$$v = \frac{dm}{dt} = k \cdot s \cdot P_T (M/T)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III})$$

où  $s$  est la surface d'évaporation,  $P_T$  la pression de vapeur saturante à la température  $T$ ,  $M$  la masse molaire de la substance et  $k$  une constante.

En admettant que l'expression (III) est également valable pour l'évaporation sous pression constante (par exemple la pression atmosphérique), on obtient, après intégration, l'égalité :

$$\frac{P_{T_1}}{P_{T_2}} = \frac{t_2}{t_1} (T_1/T_2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV})$$

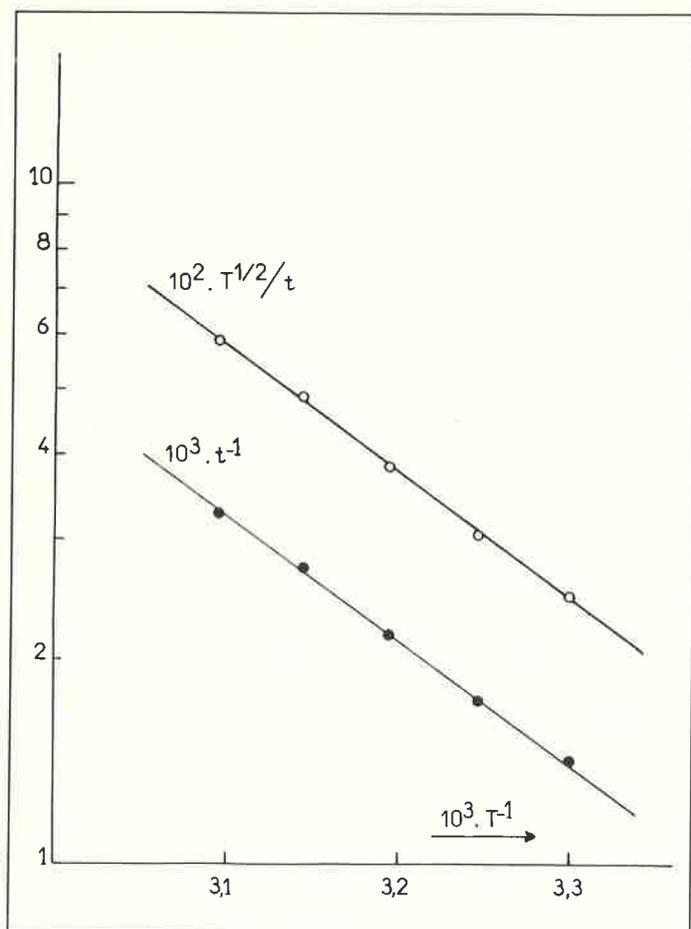
où  $t_1$  et  $t_2$  sont les temps nécessaires à l'évaporation de la même masse de substance aux températures absolues respectives  $T_1$  et  $T_2$ . Tenant compte de l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\ln \frac{P_{T_1}}{P_{T_2}} = - \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{V})$$

on obtient finalement la relation :

$$\ln \frac{t_2}{t_1} = - \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - \frac{1}{2} \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{VI})$$

Le temps nécessaire à l'évaporation complète d'une certaine masse de



Représentation graphique des équations (VII) et (VIII) :  $t$  est en seconde et  $T$  en Kelvin.

liquide à la température  $T$  est donc donné par l'expression :

$$\ln \frac{1}{t} = - \frac{\Delta H_v}{RT} - \frac{1}{2} \ln T + \text{constante} \quad (\text{VII})$$

Dans l'intervalle de température où l'équation de Clausius-Clapeyron est valable, la variation du terme en  $\ln T$  est négligeable devant celle du terme en  $1/T$  et, dès lors, en première approximation :

$$\ln \frac{1}{t} = - \frac{\Delta H_v}{RT} + \text{constante} \quad (\text{VIII})$$

Au total, par la formulation d'une seule hypothèse, il est possible de justifier cette méthode d'obtention de la chaleur latente de vaporisation d'un liquide. Notons que les équations obtenues ne font pas intervenir la masse initiale de liquide considéré.

A titre d'illustration, la figure présente les résultats obtenus à partir d'un échantillon de 0,5 ml de benzène dans l'intervalle de température 30-50 °C. Le processus expérimental est très simple : on dépose à l'aide d'une micropipette le liquide dans un verre de montre propre et sec disposé à la surface d'un bain thermorégulé. Le temps nécessaire à l'évaporation totale (commodément visible, car la gouttelette est grossie par effet de loupe) est parfaitement reproductible d'une expérience à l'autre : ainsi, sur dix essais effectués à 50 °C, la dispersion est de  $\pm 3$  s pour un temps d'évaporation moyen de 5 mn 5 s. On obtient  $\Delta H_v = 8,4 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ , en bon accord avec les valeurs recommandées (4) à 25 °C ( $8,09 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ ), et à la température normale d'ébullition (80,1 °C) :  $7,35 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ . Sur un échantillon de 0,2 ml, Brennan, Shapiro et Watton avaient trouvé  $7,8 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ .

#### Bibliographie

- (1) J. F. Brennan, J. S. Shapiro et E. C. Watton, *J. Chem. Educ.*, 1974, **51**, 276.
- (2) H. Gardy et J. Mahenc, *Entropie*, 1968, **19**, 19.
- (3) I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 1913, **2**, 331.
- (4) B. J. Zwolinski et R. C. Wilhoit, *Handbook of vapor pressures and heats of vaporization of hydrocarbons and related compounds*, API 44 - TRC, n° 101, 1971.

## Sur l'équation d'état de Tait-Tammann pour les liquides Établissement de l'équation d'état des liquides normaux

par Philippe Lambiliotte et Jozsef Orszagh

(Université nationale du Zaïre, Campus de Lubumbashi, Faculté Polytechnique, Département de Chimie, B.P. 3439 Lubumbashi, Zaïre)



Ph. Lambiliotte



J. Orszagh

#### Liste des symboles utilisés

- $V$  = volume,
- $V_0$  = volume sous la pression atmosphérique,
- $P$  = pression,
- $A, B, B_i$  et  $C$  = coefficients empiriques ajustables,
- $a, b$  = constantes de l'équation de Van der Waals,
- $R$  = constante des gaz parfaits,
- $T$  = température absolue,
- $P_i$  = pression interne ou densité d'énergie de cohésion,
- $E$  = énergie interne,
- $\alpha$  = coefficient de dilatation thermique,
- $\beta$  = coefficient de compressibilité isotherme,
- $P_0$  = pression atmosphérique,
- $\beta_0$  = coefficient de compressibilité mesuré à  $P = P_0$ ,
- $\alpha_0$  = coefficient de dilatation thermique mesuré à  $P = P_0$ ,
- $\bar{h}$  = constante qui ne dépend que de la température,
- $\omega$  = constante caractérisant une catégorie de liquide,
- $V_i$  = volume interne,
- $V_L$  = volume libre dans un liquide.