

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de Fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Présenté par

BEGHAL LOUIZA & BENDRIS HAYETTE

Thème

Détermination expérimentale de l'enthalpie de vaporisation
du méthanol et calculs thermodynamiques

Soutenu le : 20 / 06 /2019

Devant le jury composé de :

Mr HAMACHI Mourad	Professeur à l'Université de Béjaïa	Président
Mme GUESSOUM Khadoudj	Maitre de conférences à l'Université de Béjaïa	Examinatrice
Mr ZAMOUCHE Abdelmalek	Maitre de conférences à l'Université de Béjaïa	Encadreur
Mr BERKANI Madjid	Professeur à l'Université de Béjaïa	Co-encadreur

Promotion 2018/2019

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

Remerciements

Nous remercions en premier lieu, Allah de nous avoir donné la volonté et le courage pour mener à bien ce travail.

Tous nos remerciements vont à :

Messieurs ZAMOUCHE Abdelmalek et BERKANI Madjid, respectivement Maître de Conférences au Département de Génie des Procédés et Professeur au Département de Chimie, pour avoir accepté de nous encadrer et pour leurs aides et leurs conseils. Ce fut un grand plaisir de travailler avec eux.

Monsieur HAMACHI Mourad et Madame GUESSOUM Khadoudj, respectivement Professeur au Département de Génie des Procédés et Maître de Conférences au Département de Génie des Procédés, pour le temps qu'ils ont consacré pour examiner ce travail.

Monsieur BOUHALI Mekki, Technicien au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse, Université de Béjaia, pour son soutien technique et en particulier pour la mise en place du dispositif expérimental.

Nous ne saurions oublier dans nos remerciements tous les membres des laboratoires de Génie des Procédés et toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Enfin nous remercions nos parents pour leur support.

Dédicaces

Nous avons l'honneur de dédier ce modeste travail à :

Mes parents,

Mes frères,

Mes sœurs,

Et à toute ma famille.

Sommaire

SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION.....	1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1 : Généralités sur le méthanol

I.1. Définition du méthanol	3
I.2. Industrie du méthanol dans le monde	3
I.3. Synthèse industrielle du méthanol.....	4
I.3.1. Procédé à haute pression.....	5
I.3.2. Procédé à basse pression.....	5
I.4. Thermodynamique de la réaction de synthèse du méthanol.....	6
I.5. Propriétés physiques et chimiques du méthanol.....	7
I.6. Utilisation du méthanol	7
I.7. Autres utilisations du méthanol	8
I.8. Marché du méthanol.....	9

Partie 2 : Grandeurs thermodynamiques du méthanol

I.1. Grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K.....	10
I.2. Pression de vapeur saturante	11
I.3. Equation d'Antoine.....	12
I.4. Capacité calorifique à pression constante et enthalpie de vaporisation.....	12

Partie 3 : Théorie et rappels sur la thermodynamique

I.1. Fonctions thermodynamiques d'état	14
I.2. Pression de vapeur d'un liquide pur et enthalpie de vaporisation.....	14
I.2. 1. Pression de vapeur d'un liquide pur.....	15
I.2. 2. Relation de Clapeyron.....	16
I.2. 3. Détermination de $\Delta_{\text{vap}}H$ à partir de la courbe de pression de vapeur.....	17

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1. Le dispositif expérimental.....	18
• Le calorimètre.....	19
• L'alimentation universelle.....	19
• Le compteur d'énergie.....	19
• Le thermomètre numérique.....	19
• La pompe à vide.....	20
• La bouteille de sécurité.....	20
II.2. La vaporisation du méthanol.....	20
II.3. Le méthanol utilisé.....	20
II.4. Mode opératoire.....	21
II.4.1. Procédé de vaporisation du méthanol.....	21
II.4.2. Etalonnage du calorimètre.....	22

**CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS
THERMODYNAMIQUES**

III.1. Résultats expérimentaux.....	24
III.1. 1. Enthalpie molaire de vaporisation du méthanol.....	24
III.1. 2. Incertitude et précision des résultats.....	28
III.2. Calculs thermodynamiques	30
III.2.1. Pression de vapeur saturante et enthalpie de vaporisation.....	30
III.2.2. Equation d'Antoine.....	36
III.2.3. Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de la littérature.....	37
III.3. Calcul des fonctions thermodynamiques.....	39
CONCLUSION.....	46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	47
ANNEXE.....	49

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Représentation stéréochimique du méthanol.....	3
Figure I.2 : Historique et prévision de l'offre et la demande du monde de méthanol.....	4
Figure I.3 : Principales voies d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale.....	8
Figure I.4 : Évolution du prix du méthanol en Europe entre 2002 et 2014 selon l'entreprise Methanex.....	9
Figure I.5 : Courbe de pression de vapeur $P = f(T)$	15
Figure II.1 : Dispositif expérimental de la vaporisation.....	18
Figure II. 2 : Evolution de la température en fonction du temps.....	23
Figure III. 1 : Evolution de la température vaporisation et d'étalonnage en fonction du temps.....	25
Figure III. 2 : Diagramme d'équilibre liquide – vapeur du méthanol.....	30
Figure III. 3 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $P = f(T)$	32
Figure III. 4 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $\ln P = f(T)$	32
Figure III. 5 : Variation de l'enthalpie molaire de vaporisation en fonction de la température.....	33
Figure III. 6 : Enthalpie de vaporisation du méthanol ajustée à l'aide d'un modèle polynomial.....	34
Figure III. 7 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $P = f(T)$	35
Figure III. 8 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $\ln P = f(T)$	35

Figure III. 9 : Variation de l'enthalpie molaire de vaporisation en fonction de la température.....	36
Figure III. 10 : Capacité calorifique du méthanol.....	39
Figure III.11 : Incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0 = f(T)$	43
Figure III.12 : L'entropie $S_T^0 = f(T)$	44
Figure III.13 : Fonction d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T} = f(T)$	45

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Propriétés physiques et chimiques du CH ₃ OH.....	7
Tableau I. 2 : Grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K.....	10
Tableau I. 3 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température du méthanol.....	11
Tableau I. 4 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température du méthanol.....	11
Tableau I. 5 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température du méthanol.....	12
Tableau I. 6 : capacité calorifique à pression constante des liquides et enthalpie de vaporisation du méthanol en fonction de la température du méthanol.....	13
Tableau I. 7 : capacité calorifique à pression constante des gaz en fonction de la température du méthanol.....	13
Tableau II. 1 : Propriétés physico-chimiques du méthanol utilisé.....	21
Tableau III. 1 : résultats expérimentaux concernant la vaporisation et l'étalonnage.....	24
Tableau III. 2 : Résultats expérimentaux concernant la vaporisation et l'étalonnage.....	25
Tableau III. 3 : Résultats de calculs concernant la vaporisation et l'étalonnage....	27
Tableau III. 4 : Résultats du calcul d'erreur.....	29
Tableau III. 5 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température.....	31
Tableau III. 6 : Récapitulatifs des différentes valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation (en kJ.mol ⁻¹) du méthanol.....	38
Tableau III. 7 : Ecart relatifs (%) entre les valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation issues des calculs de la littérature et celle déterminée expérimentalement dans ce travail.....	38

Tableau III. 8 : Valeurs des paramètres A, B, C, D, E et F issus des équations (1 - 4) dans le domaine de température 298.15 - 1500 K.....**40**

Tableau III. 9 : Fonctions thermodynamiques de CH₃OH dans le domaine 298.15 - 1500 K.....**42**

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le méthanol ou l'alcool méthylique est à température ambiante un liquide clair, incolore, avec une faible odeur, connu depuis le XVII^e siècle [1]. C'est l'un des produits les plus importants de la synthèse organique. Plusieurs produits chimiques peuvent être obtenus à partir du méthanol grâce à sa réactivité élevée. Il trouve une large utilisation en qualité de solvant, de semi produit pour la fabrication de matière indispensable à la synthèse organique. Il est utilisé principalement pour la production du formaldéhyde par oxydation où la consommation en méthanol atteint jusqu'à 50 % de la production totale. Il est également utilisé avec plusieurs acides organiques pour produire les esters méthyliques comme le méthyle acrylate. Comme il rentre aussi dans la production du diméthyltéréphtalate DMT, méthylamine, chlorométhane, méthacrylate de méthyle MAM.

Le procédé Monsanto de synthèse de l'acide acétique utilise le méthanol par carbonylation comme matière première. Durant ces dernières années, le méthanol est utilisé comme matière première pour la synthèse microbologique de l'albumine, ainsi que dans la synthèse d'additifs MTBE pour le carburant moteur [2].

En outre, le méthanol sert de solvant pour les encres, les colorants, les résines, les adhésifs, les biocarburants et l'aspartame. Il est également utilisé dans la fabrication des pellicules photographiques, des matières plastiques, des savons pour textiles, des colorants du bois, des tissus imprégnés, du verre de sécurité et des imperméabilisants [3].

Le spectre étendu des applications du méthanol nécessite la connaissance fondamentale de ses propriétés physico-chimiques et thermodynamiques.

Dans ce travail, nous avons déterminé expérimentalement par calorimétrie l'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol et déduit l'entropie molaire correspondante. L'utilisation de l'équation de Clapeyron nous permettra ensuite de calculer l'enthalpie de vaporisation du méthanol à partir de l'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température relevée dans la littérature [4-6]. Les résultats expérimentaux de l'enthalpie de vaporisation du méthanol obtenus seront ainsi comparés à ceux calculés d'après la littérature.

En outre, les capacités calorifiques à pression constante du méthanol relevées dans la littérature [4, 5] seront utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$, l'entropie S_T^0 et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Le *premier* est une synthèse bibliographique concernant les généralités sur le méthanol, les grandeurs thermodynamiques du méthanol et des rappels sur la thermodynamique.
- Le *deuxième* chapitre est relatif à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.
- Le *troisième* chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux et les calculs thermodynamiques.

Enfin, nous terminons par une conclusion, résumant l'ensemble des résultats obtenus et des perspectives pour des études ultérieures.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1 : Généralités sur le méthanol

1) Définition du méthanol :

Le méthanol (ou alcool méthylique, carbinol, alcool de bois, naphte de bois ou esprit de bois) est un composé chimique de formule : CH_3OH (Figure I. 1). C'est le plus simple des alcools et il se présente sous forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique un peu dégoutante, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol. Il est utilisé principalement dans la fabrication du formol, HCHO et du méthyltertiobutyléther, $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-CH}_3$, l'une des plus importantes matières premières organiques industrielles [2].

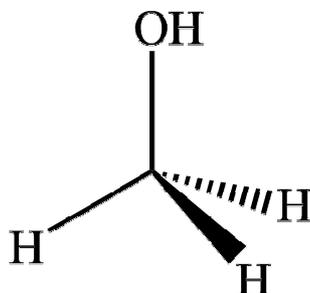


Figure I. 1 : Représentation stéréochimique du méthanol.

2) Industrie du méthanol dans le monde :

Le gaz naturel est la charge principale pour la fabrication du méthanol dont l'utilisation est très répandue en chimie, notamment dans la composition de l'éther méthyltertiobutylique. Il y a 18 usines de méthanol aux Etats-Unis et trois au Canada, qui au total ont une capacité de production de méthanol de plus de 10 millions de tonnes par an. A pleine capacité, ces usines consommeraient environ 280 milliards de ft^3 de gaz naturel par an.

Toutefois, certaines ont fermé leurs portes pour une période indéterminée, tandis que d'autres ont cessé leur activité pour au moins une partie de 2001. On ne connaît pas exactement la production de méthanol. Ni la consommation de gaz à cet égard. Toutefois, on estime qu'en 2001 la moitié de la capacité américaine de production de méthanol aurait été fermée (source : Banque de Réserve fédérale de Dallas). Par conséquent, la demande de gaz a baissé considérablement dans cette industrie en 2001 [7]. Comme dans le cas de l'ammoniac, la production du méthanol a tendance à se déplacer du Canada et des Etats-Unis vers des pays où les approvisionnements en gaz sont bon marché, notamment la Trinité, le Chili, L'Australie et la Nouvelle - Zélande. La [Figure I. 2](#) représente l'historique et prévision de l'offre et de la demande mondiale en méthanol.

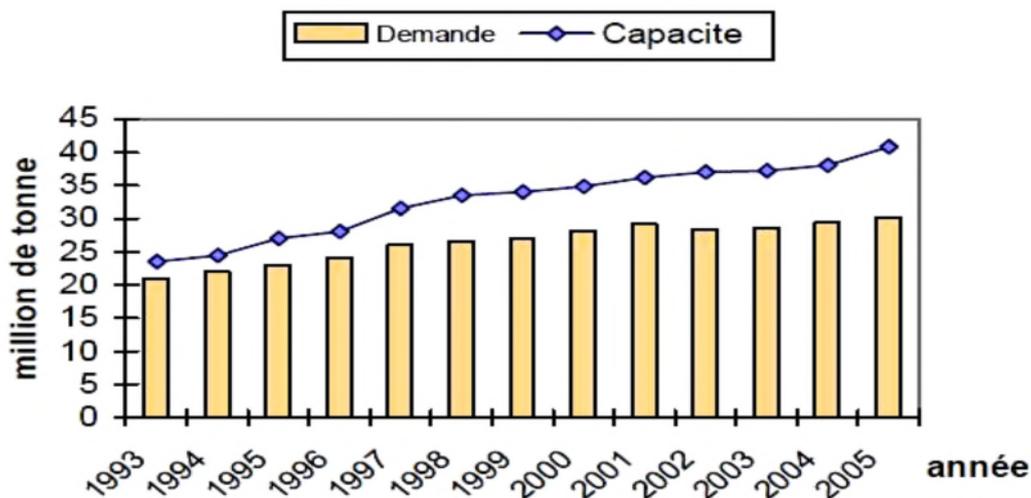


Figure I. 2 : Historique et prévision de l'offre et de la demande mondiale en méthanol.

3) Synthèse industrielle du méthanol :

Dans l'industrie, il existe deux procédés de fabrication du méthanol. Ils diffèrent par le type de catalyseur utilisé et les conditions de déroulement du procédé (haute et basse pression).

3. 1) Procédé à haute pression :

Jusqu'à 1965 [8], on n'utilisait que le procédé à haute pression avec des catalyseurs constitués principalement d'un mélange homogène d'oxyde de chrome et de zinc ZnO/Cr_2O_3 . Il a été ensuite remplacé par un catalyseur à base de cuivre CuO .

La raison essentielle de ce changement est liée à sa faible activité relative qui nécessite d'opérer avec des températures entre 350 - 400 °C et une pression de 300 - 350 bars pour atteindre un taux de conversion raisonnable. Parmi les firmes qui ont industrialisé cette technologie, on peut citer : *BASF, ICI, Kellog, Power Gas, STONE & WEBSTER*.

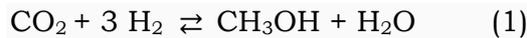
3. 2) Procédé à basse pression :

La synthèse du méthanol, due aux conditions opératoires typiques, a subi plusieurs changements depuis la fin des années 60, par l'introduction d'un catalyseur à base de cuivre Cu . Au moment où on ignore sa haute activité pour la synthèse du méthanol, ce type de catalyseur a été décrit par Natta [9]. En effet, les catalyseurs à base de cuivre étaient employés industriellement au Japon depuis les années 40 pour leurs performances dans la synthèse du méthanol. Cependant, ces catalyseurs sont très sensibles à certains poisons, particulièrement aux dérivés soufrés et halogénés. Ceci a empêché leurs industrialisations jusqu'à l'amélioration de leurs résistances ainsi la production d'un gaz de synthèse exempté d'impuretés. Le procédé à basse pression se déroule avec des températures entre 240 - 270 °C et une pression de 50 - 100 bars. Ce procédé est très répandu, de plus il assure plus que la moitié de la capacité de production mondiale du méthanol. Actuellement 80 % de la production mondiale du méthanol est obtenue sur des installations fonctionnant à basses pressions. Plus de la moitié du méthanol est actuellement synthétisé par le procédé *ICI* à partir du gaz naturel. Un second procédé, représentant plus de 20 % du marché, le procédé *LURGI* repose sur les mêmes réactions chimiques. Les concessionnaires des principales technologies industrielles sont : *ICI, Lurgi, Ammonia-casale, Topsoe et Mitsubishi...* etc. [8].

4) Thermodynamique de la réaction de synthèse du méthanol :

La synthèse du méthanol a fait l'objet de nombreuses études depuis ces vingt dernières années [10- 15]. Les résultats obtenus sur des catalyseurs à base de cuivre (CuO-ZnO-Al₂O₃ et/ou CuO-ZnO) ont démontré que cette réaction n'était pas aussi simple qu'elle y paraissait. En effet, elle résulterait d'une compétition de trois réactions :

- Synthèse du méthanol par hydrogénation du CO₂ :



$$\Delta H_{298}^0 = -49,47 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^0 = 3,3 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

- Réaction inverse de la conversion du gaz à l'eau, " Reverse Water Gas Shift, (RWGS) " :



$$\Delta H_{298}^0 = 41,14 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^0 = 28,64 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

- Synthèse du méthanol par hydrogénation du CO :



$$\Delta H_{298}^0 = -90,64 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -25,34 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

De toute évidence, l'élévation de la température est favorable à la réaction de RWGS en raison de son caractère endothermique. Pendant ce temps, comparé à la synthèse du méthanol, la réaction de RWGS a une énergie d'activation apparente plus élevée, ce qui signifie que l'augmentation de la production de CO est beaucoup plus rapide que celle du méthanol lorsque la température augmente. La synthèse du méthanol est une réaction réversible exothermique et son équation décroît avec l'augmentation de la température [16]. Par conséquent, l'augmentation de la température de réaction défavorise la synthèse du méthanol.

5) Propriétés physiques et chimiques du méthanol :

Dans le [tableau I. 1](#), nous avons regroupé les propriétés physiques et chimiques de CH₃OH relevées dans la littérature [4, 5].

Tableau I. 1 : Propriétés physiques et chimiques du CH₃OH.

Masse molaire	32,0419 g/mol
Masse volumique (1,013 bar et 20 °C)	791,5 kg.m ⁻³
Volume molaire (à température normale d'ébullition)	42,5 cm ³ .mol ⁻¹
Point de fusion	-97,5 °C
Point d'ébullition	64,5 °C
Couleur	liquide incolore
Odeur	caractéristique
Classe d'inflammabilité	Inflammable
Toxicité	Toxique
pKa	15,5 à 25 °C
Température critique	512,5 K
Pression critique	8,01 MPa
Volume critique	117 cm ³ .mol ⁻¹
Tension superficielle	22,17 mN.m ⁻¹ à 25 °C

6) Utilisation du méthanol :

Le méthanol représente un des plus importants intermédiaires chimiques et un grand nombre de produits peut être dérivé du méthanol tel que le formaldéhyde, l'acide acétique et le méthyltert-butyl éther (MTBE) [17]. En se basant sur des données de production mondiale pour l'année 2013 de différents produits à partir du méthanol, des données fournies par la base CIEC [18] sont synthétisées sur la [Figure I. 3](#) en vue d'identifier les principales voies d'utilisation de méthanol.

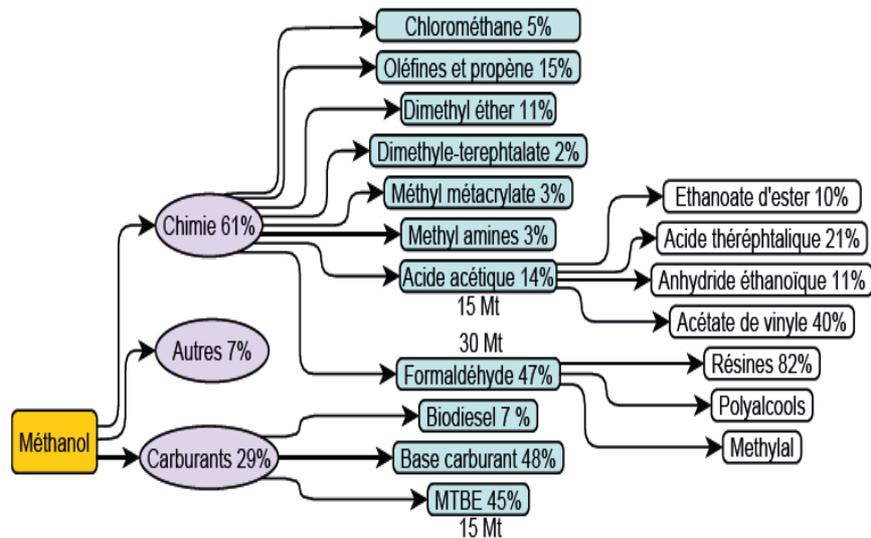


Figure I. 3 : Principales voies d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale.

L'organigramme de la [Figure I. 3](#) montre que le méthanol est majoritairement utilisé comme intermédiaire chimique ou comme carburant.

En tant qu'intermédiaire chimique, il est principalement utilisé pour produire du formaldéhyde qui sert à son tour à synthétiser d'autres produits tels que des résines et des polyalcools. En tant que carburant, le méthanol est soit utilisé directement comme dans le cas du carburant M100, soit mélangé à d'autres bases carburant issues d'énergies fossiles. Par ailleurs, le MTBE utilisé comme additif pour carburants en vue d'améliorer leur indice d'octane représente une portion non négligeable d'utilisation de méthanol. En plus d'usages dans la chimie, le diméthyle éther (DME) pourrait être utilisé comme carburant dans les moteurs diesel [19].

7) Autres utilisations du méthanol :

Le méthanol est utilisé également dans les applications suivantes :

- cristallisation, précipitation et nettoyage des sels d'halogénures de métaux alcalins ;
- précipitation des résines de polystyrène et de chloroprène ;
- nettoyage et séchage des fractions de charbon pulvérisé ;
- décapage des peintures ;
- nettoyage en surface des métaux ;
- nettoyage des résines échangeuses d'ions ;
- suppression de l'humidité et des résines du bois ;

- agent d'extraction dans les industries pétrolières, chimiques et agro-alimentaires ;
- combustible pour réchauds à fondue ;
- combustible pour réchauds de camping et chalumeaux à gaz ;
- dégivreur et liquide de lave-glace pour les véhicules automobiles ;
- antigel pour la déshydratation des pipelines.

8) Marché du méthanol :

La compilation des prix du méthanol en Europe publiés par le fournisseur de méthanol Methanex sur les douze dernières années a conduit à la courbe représentée sur la [Figure I. 4](#).

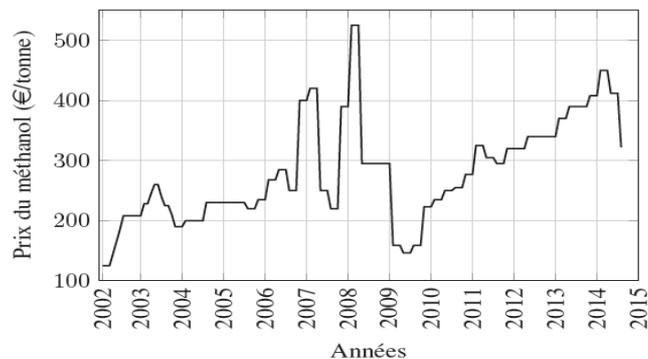


Figure I. 4 : Evolution du prix du méthanol en Europe entre 2002 et 2014 selon l'entreprise Methanex.

Jusqu'au troisième trimestre de l'année 2006, le prix moyen du méthanol était autour de 250 €/tonne. Au début de 2007, le prix du méthanol atteint un pic qui dépasse 400 €/tonne pour rechuter juste après de 40 %. Les prix du méthanol atteignent des records entre fin 2007 et début 2008 puis rechutent à nouveau pour atteindre un prix minimal au premier semestre 2009. Par la suite, les prix repartent progressivement à la hausse et se rapprochent des 500 €/tonne. Comme la majeure partie du méthanol est produite à partir de sources fossiles, le cours du méthanol dépend directement de celui de ces dernières. Si l'on superpose le prix du baril de pétrole et celui du méthanol sur les douze dernières années, on trouve qu'il y a une forte corrélation entre le cours des deux produits [20].

Partie 2 : Grandeurs thermodynamiques du méthanol

1) Grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K :

Nous avons relevé dans la littérature [5] toutes les grandeurs thermodynamiques de référence du méthanol (tableau I. 2). Certaines grandeurs seront utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$ (en kJ.mol⁻¹), l'entropie S_T^0 (en J. K⁻¹. mol⁻¹) et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$ (en J. K⁻¹. mol⁻¹) du méthanol.

Tableau I. 2 : Grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K.

$\Delta_f H^0$ (CH ₃ OH, liq) en kJ.mol ⁻¹	-239,2
$\Delta_f G^0$ (CH ₃ OH, liq) en kJ.mol ⁻¹	-166,6
S^0 (CH ₃ OH, liq) en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	126,8
C_p^0 (CH ₃ OH, liq) en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	81,1
$\Delta_f H^0$ (CH ₃ OH, gaz) en kJ.mol ⁻¹	-201,0
$\Delta_f G^0$ (CH ₃ OH, gaz) en kJ.mol ⁻¹	-162,3
S^0 (CH ₃ OH, gaz) en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	239,9
C_p^0 (CH ₃ OH, gaz) en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	44,1

Enthalpie molaire de vaporisation du méthanol :

$$\Delta_{vap} H^0(CH_3OH) = 35,21 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } T_{vap} = 337,65 \text{ K}$$

$$\Delta_{vap} H^0(CH_3OH) = 37,43 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } T = 298,15 \text{ K}$$

Enthalpie molaire de fusion du méthanol :

$$\Delta_{fus} H^0(CH_3OH) = 3,215 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } T_{fus} = 175,65 \text{ K}$$

Enthalpie molaire de combustion du méthanol liquide :

$$\Delta_c H^0(CH_3OH) = -726 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } T = 298,15 \text{ K}$$

2) Pression de vapeur saturante :

Nous avons relevé dans la littérature [4, 5] les pressions de vapeurs saturantes en fonction de la température du méthanol (tableau I. 3, I. 4 et I. 5). Ces données seront utilisées d'une part pour représenter le diagramme d'équilibre liquide - vapeur et d'autre part pour calculer l'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol.

Tableau I. 3 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température du méthanol [4].

t / °C	P / mmHg	t / °C	P / mmHg
0	29,6	110	3561
10	54,7	120	4751
20	96	130	6240
30	160	140	8080
40	260,5	150	10320
50	460	160	13000
60	625	170	16230
65,8	760	180	20030
70	896	190	24500
80	1341	200	29700
90	1897	210	35750
100	2621	220	42700

Tableau I. 4 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température du méthanol [5].

T / K	P / kPa	T / K	P / kPa
230	0,1	270	3,3
235	0,2	275	4,5
240	0,4	280	6,2
245	0,5	285	8,3
250	0,8	290	11
255	1,2	295	14,4
260	1,7	300	18,7
265	2,4		

Tableau I. 5 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température du méthanol [5].

t / °C	P / Pa	t / °C	P / Pa
-87	1	- 20,4	1000
-69	10	15,2	10000
- 47,5	100	64,2	100000

3) Equation d'Antoine :

La pression de vapeur du méthanol est représentée à l'aide de l'équation d'ANTOINE dans le domaine ($15 < t < 84$ °C) :

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + t} \quad (P / \text{mmHg}, t / \text{°C})$$

Les paramètres A, B et C relevés de la littérature [6] sont :

$$A = 8,08097 \quad B = 1582,271 \quad C = 239,726$$

4) Capacité calorifique à pression constante et enthalpie de vaporisation :

Les capacités calorifiques à pression constante des liquides en fonction de la température et l'enthalpie de vaporisation (tableau I. 6) ont été relevées dans la littérature [4]. D'autre part, les capacités calorifiques à pression constante des gaz en fonction de la température (tableau I. 7) ont été relevées dans la référence [5]. Ces données seront utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$ (en kJ.mol⁻¹), l'entropie S_T^0 (en J. K⁻¹. mol⁻¹) et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$ (en J. K⁻¹. mol⁻¹) du méthanol.

Tableau I. 6 : Capacité calorifique à pression constante des liquides et enthalpie de vaporisation du méthanol en fonction de la température [4].

t / °C	L_{vap} / kJ.kg ⁻¹	C_P (kJ. kg ⁻¹ .K ⁻¹)	t / °C	L_{vap} / kJ.kg ⁻¹	C_P (kJ. kg ⁻¹ .K ⁻¹)
10	1201,4	2,3776	70	1109,3	2,5828
20	1190,9	2,4070	80	1084,2	2,6246
30	1178,4	2,4404	90	1059,1	2,6749
40	1163,7	2,4739	100	1029,8	2,7125
50	1147	2,5074	120	971,2	2,8088
60	1130,2	2,5451			

Tableau I. 7 : Capacité calorifique à pression constante des gaz en fonction de la température du méthanol [5].

T / K	C_P / J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	T / K	C_P / J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
298,15	44,101	900	85,025
300	44,219	1000	89,597
400	51,713	1100	93,624
500	59,800	1200	97,165
600	67,294	1300	100,277
700	73,958	1400	103,014
800	79,838	1500	105,422

Partie 3 : Théorie et rappels sur la thermodynamique

1) Fonctions thermodynamiques d'état :

Un système thermodynamique est décrit par les fonctions d'état suivantes :

Energie interne : U

Enthalpie : $H = U + PV$

Entropie : S

Energie libre : $F = U - TS$

Enthalpie libre : $G = H - TS$

Pour un système ouvert réversible :

$$U = U(S, V, n) : \quad dU = -P dV + T dS + \mu dn$$

$$F = F(T, V, n) : \quad dF = -P dV - S dT + \mu dn$$

$$H = H(S, P, n) : \quad dH = V dP + T dS + \mu dn$$

$$G = G(T, P, n) : \quad dG = V dP - S dT + \mu dn$$

Le potentiel chimique d'un corps pur est donc donné par :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$$

2) Pression de vapeur d'un liquide pur et enthalpie de vaporisation :

Considérons un liquide pur placé dans un ballon sous vide ; des molécules de liquides se vaporisent et un équilibre s'établit entre les phases liquides et vapeur, pour une pression déterminée par la nature du liquide et de la température. Cette pression est appelée pression de vapeur saturante du liquide à la température considérée.

L'équilibre entre les phases, donc de la pression de vapeur sont indépendants de la quantité de liquide et de vapeur aussi longtemps que les deux phases coexistent. Quand la température T augmente, la pression de vapeur saturante augmente jusqu'au point critique (T_c, P_c) , pour lequel les deux phases deviennent un fluide hypercritique homogène. Si la pression au-dessus du liquide est maintenue à une valeur fixe, le liquide se vaporise à une température pour laquelle la pression de vapeur est égale à la pression externe. Cette température est la température d'ébullition du liquide à la pression extérieure considérée. La température d'ébullition est une fonction de la pression extérieure. On montre que la variation de la température d'ébullition avec la pression extérieure est identique à la variation de la pression de vapeur avec la température [21].

2. 1) Pression de vapeur d'un liquide pur :

Le système étudié comporte un seul constituant, pouvant se répartir entre deux phases, une phase liquide et une phase vapeur, la variance du système est :
$$\nu = c + 2 - \phi = 1 + 2 - 2 = 1$$

Le système est donc MONOVARIANT : on ne peut choisir arbitrairement qu'un seul paramètre d'équilibre (T ou P par exemple) ; les autres sont alors déterminés. Le diagramme d'état prend l'allure schématisée sur la [Figure I. 5](#). La courbe d'équilibre $P = f(T)$ des deux phases est la courbe de pression de vapeur limitée vers les hautes pressions au point critique C , vers les basses pressions au point triple T .

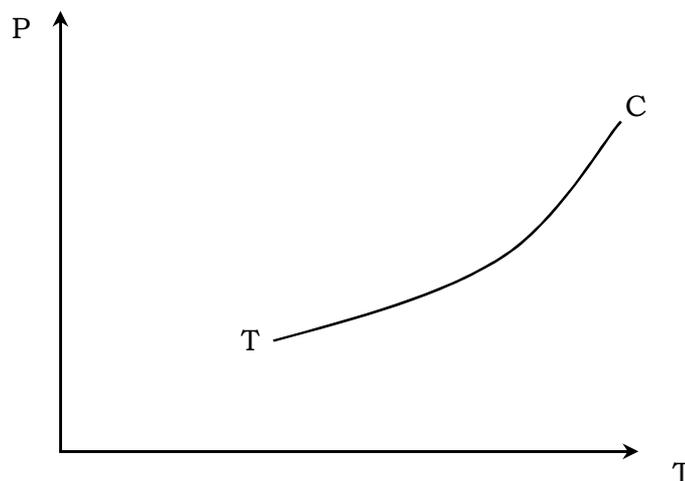


Figure I. 5 : Courbe de pression de vapeur $P = f(T)$

2. 2) Relation de Clapeyron :

Le corps pur est en équilibre, à la température T sous une pression P , sous deux phases : liquide \rightleftharpoons vapeur,

A l'équilibre, les potentiels chimiques des deux phases sont identiques :

$$\mu_l(T, P) = \mu_v(T, P) \quad (\text{I. 1})$$

Toute perturbation du système le fait alors évoluer. S'il se trouve finalement dans un nouvel état d'équilibre, à $T + dT$ et $P + dP$, alors :

$$\mu_l(T + dT, P + dP) = \mu_v(T + dT, P + dP) \quad (\text{I. 2})$$

La combinaison des relations (I. 1) et (I. 2) permet d'écrire :

$$d\mu_l(T, P) = d\mu_v(T, P) \quad (\text{I. 3})$$

Soit : $v_l dP - s_l dT = v_v dP - s_v dT$ qui peut s'écrire : $\frac{dP}{dT} = \frac{s_v - s_l}{v_v - v_l}$

A l'équilibre : $\Delta G = \mu_l - \mu_v$; on déduit que : $\Delta_{vap} S = \frac{\Delta_{vap} H}{T}$

D'où la relation de CLAPEYRON qui permet de tracer le diagramme $P = f(T)$ du corps pur :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta_{vap} H}{\Delta V} \quad (\text{I. 4})$$

$\Delta_{vap} H(T, P) = H_v - H_l$: est l'enthalpie molaire de vaporisation du liquide pur à la température T et sous une pression P .

$\Delta V(T, P) = v_v - v_l$ est la différence entre les volumes molaires de la vapeur et du liquide, appelée dilatation spécifique molaire.

2. 3) Détermination de $\Delta_{\text{vap}}H$ à partir de la courbe de pression de vapeur :

Deux hypothèses permettent de simplifier l'équation (I. 4) :

- On néglige le volume molaire du liquide v_l devant le volume molaire de la vapeur v_v . Cette hypothèse est d'autant plus valable que la pression est plus faible.
- On assimile la vapeur à un gaz parfait, soit : $v_v = \frac{RT}{P}$; la relation (I. 4) devient celle de CLAUSIUS - CLAPEYRON :

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} \quad (\text{I. 5})$$

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

1) Le dispositif expérimental :

L'installation pour la détermination de l'enthalpie de la vaporisation des liquides a été réalisée au laboratoire (Figure II. 1). Les parties principales de cette installation, commercialisées par PHYWE system, sont :

- 1- Le calorimètre
- 2- L'alimentation universelle
- 3- Le compteur d'énergie
- 4- Le thermomètre numérique
- 5- La pompe à vide
- 6- La bouteille de sécurité

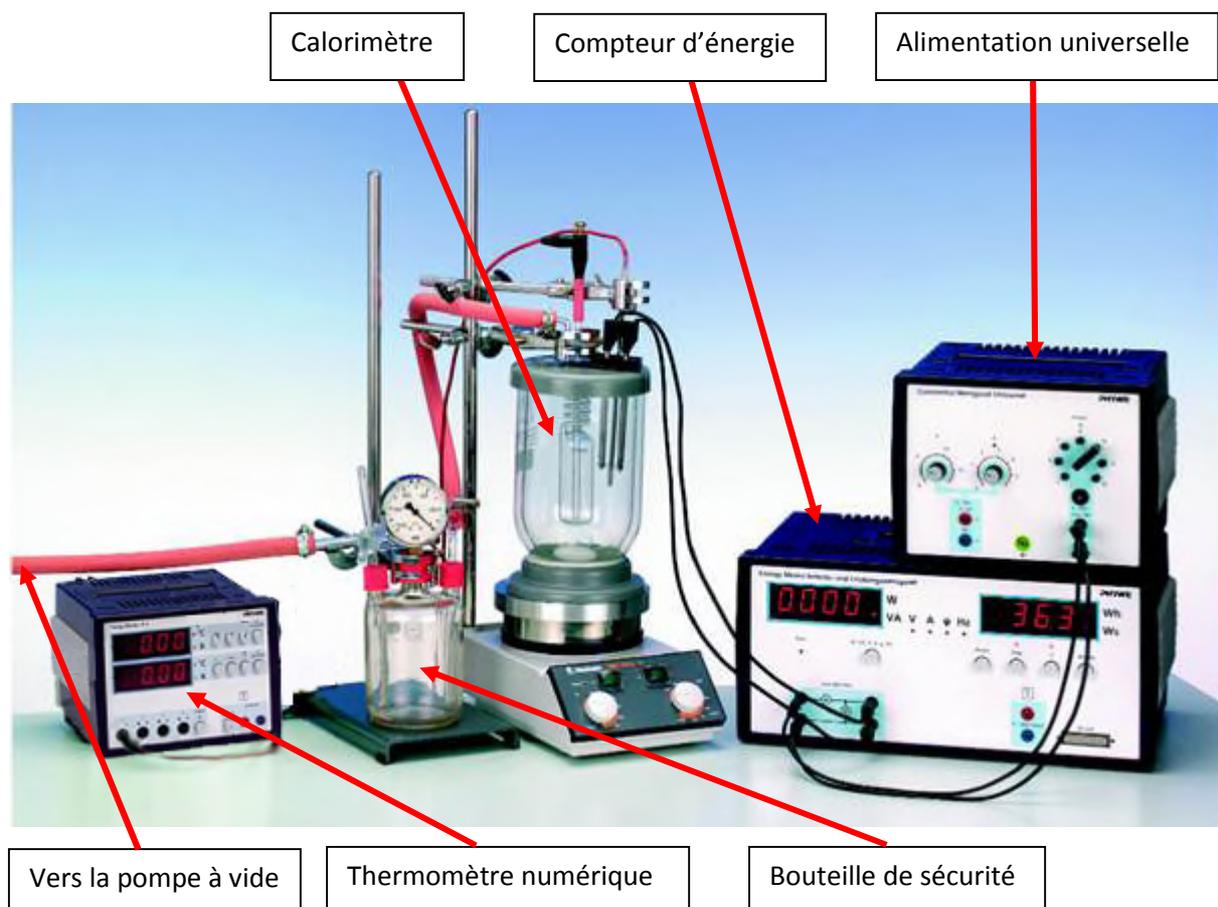


Figure II. 1 : Dispositif expérimental de la vaporisation.

- **Le calorimètre**

Le calorimètre est un vase à double paroi en verre de type Dewar. C'est un dispositif permettant d'obtenir un système thermodynamique isolé qui a pour objet la mesure des énergies de changement d'état et des capacités thermiques. Le vase Dewar permet de contenir un récipient de vaporisation en verre, dans lequel on met le liquide à vaporiser, une résistance électrique chauffante pour l'étalonnage, un barreau magnétique pour l'agitation et une sonde de température.

- **L'alimentation universelle**

C'est une source d'énergie permettant d'alimenter tous types d'appareils. Elle fournit un courant continu variable et réglé avec une tension de 0... 18 V et une limite de courant sélectionnable de 0,05... 5 A. L'alimentation est également équipée d'un voltmètre / ampèremètre.

- **Le compteur d'énergie**

Le compteur d'énergie est un instrument contrôlé par microprocesseur pour la mesure de la puissance électrique d'une charge et de l'énergie électrique consommée pendant la période de mesure. La puissance et l'énergie sont affichées sur deux écrans adjacents de sorte que la relation entre les deux quantités puisse être directement observée. L'instrument mesure les valeurs efficaces réelles de la tension (V) et du courant (A). À partir de ceux-ci, la puissance réelle (W), la puissance apparente (VA), l'angle de phase (φ) et la fréquence (Hz) sont calculés, ainsi que l'énergie (Ws ou Wh) en utilisant le temps (s ou h). Toutes ces valeurs peuvent également être affichées.

- **Le thermomètre numérique**

Le thermomètre numérique est un instrument moderne et très convivial permettant de mesurer et afficher la valeur de la température du milieu en ° C ou en K. La sonde de mesure utilisée Pt 100 est extrêmement précise, stable et avec une plage de mesure -50 ° C ... + 300 ° C. La résolution atteinte est de 0,01 K.

- **La pompe à vide**

La pompe à vide provoque une dépression dans récipient de vaporisation permettant ainsi d'aspirer et déplacer le liquide vaporisé. La pompe à membrane utilisée permet un vide assez poussé de $4 \cdot 10^{-4}$ mbar.

- **La bouteille de sécurité**

La bouteille de sécurité est munie d'un manomètre permettant d'indiquer la dépression provoquée lors de la vaporisation du liquide. L'entrée de la bouteille est reliée au récipient de vaporisation afin de piéger le liquide vaporisé et protéger ainsi la pompe. La sortie quant à elle est reliée par l'intermédiaire d'une vanne vers la pompe à vide.

2) La vaporisation du méthanol :

Dans ce travail, on se propose de déterminer expérimentalement par calorimétrie l'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol. La méthode consiste à créer, à température ambiante, une dépression dans le récipient contenant le méthanol à vaporiser. Le passage du méthanol de l'état liquide à l'état vapeur absorbe de la chaleur entraînant ainsi une diminution de la température dans l'enceinte expérimentale. La mesure de l'évolution de la température en fonction du temps permet d'accéder à l'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol. L'étalonnage du calorimètre est réalisé à l'aide d'une résistance électrique chauffante.

3) Le méthanol utilisé :

Les propriétés physico-chimiques du méthanol utilisé sont présentées dans le [tableau II. 1](#) suivant :

Tableau II. 1 : Propriétés physico-chimiques du méthanol utilisé.

Fournisseur	Biochem Chemopharma
Formule brute	CH ₃ OH
Masse molaire (g/mol)	32,04
Pureté %	min 99
Etat physique	Liquide
Densité (g/ml) à 20°C	0,791
Domaine de distillation en °C	64 à 65
Résidu en évaporation (mg / kg)	50

4) Mode opératoire :

La détermination par calorimétrie de l'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol nécessite deux expériences : la vaporisation du méthanol et l'étalonnage du calorimètre.

4. 1) Procédé de vaporisation du méthanol :

- On place le récipient de vaporisation sec et propre dans un erlenmeyer.
- On introduit 15 mL du liquide à évaporer (le méthanol) à l'aide d'une seringue dans le récipient de vaporisation à travers le tube d'admission droit. Une valve de contrôle d'air est attachée à ce tube à l'aide d'un tuyau de 5 cm.
- On remplit le calorimètre de 900 g d'eau distillée à la température ambiante et on insère le serpentín de chauffage, la sonde de température et le récipient de vaporisation dans le calorimètre.
- On relie le récipient de vaporisation à la pompe à vide par l'intermédiaire de la bouteille de sûreté (Figure II. 1).
- On attend jusqu'à ce qu'un équilibre de la température ait été atteint (10 minutes approximativement). L'équilibre thermique est assuré par agitation à l'aide d'un barreau magnétique contenu à l'intérieur du calorimètre.

- On met en marche, la pompe à vide et on commence le procédé de vaporisation en ouvrant soigneusement la valve de contrôle d'air. Ce qui permet de suivre l'évolution de la température en fonction du temps (Figure II. 2). Lorsque la température de l'eau a diminué d'environ 1 °C, on ferme la valve de contrôle d'air, on arrête la pompe à vide et on laisse entrer l'air dans la bouteille de sécurité.
- On retire immédiatement le tuyau reliée au tube de sortie d'air du récipient de vaporisation et on ferme ce tube de sortie avec un bouchon en caoutchouc.
- On continue à mesurer et enregistrer la température du système jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre ait été atteint (Figure II. 2).
- Maintenant, on peut effectuer le calibrage électrique pour déterminer la capacité calorifique totale du calorimètre (ou constante d'étalonnage).

4. 2) Etalonnage du calorimètre :

Pour déterminer la capacité calorifique du calorimètre, on effectue le calibrage électrique selon la procédure suivante.

- On branche le compteur d'énergie à l'alimentation universelle pour le chauffage électrique en 10 Volt (C.A). On appuie sur le bouton <Initialiser>, puis on attend jusqu'à la valeur du travail électrique affichée dans le compteur d'énergie est égale à 4000 W.S (Watt. Seconde) ou bien 1,111 W.h, à ce moment-là, on appuie sur le bouton stop du compteur d'énergie.
- On met les extrémités libres des câbles de raccordement de la résistance de chauffage dans les prises de sortie du compteur d'énergie, ensuite quand la température de système augmentera d'un 1 ° C on débranche la résistance de chauffage.
- On continue à mesurer pendant trois minutes puis on arrête l'enregistrement de la température (Figure II. 2).
- On retire ensuite le récipient de vaporisation fermé avec précaution. Après séchage, on le pèse dans l'erlenmeyer précédemment utilisé.

- A partir des deux pesées, c.-à-d. avant et après la vaporisation, la quantité de substance vaporisée peut être calculée. Le récipient de vaporisation doit être bien nettoyé et séché avant d'effectuer une nouvelle mesure.

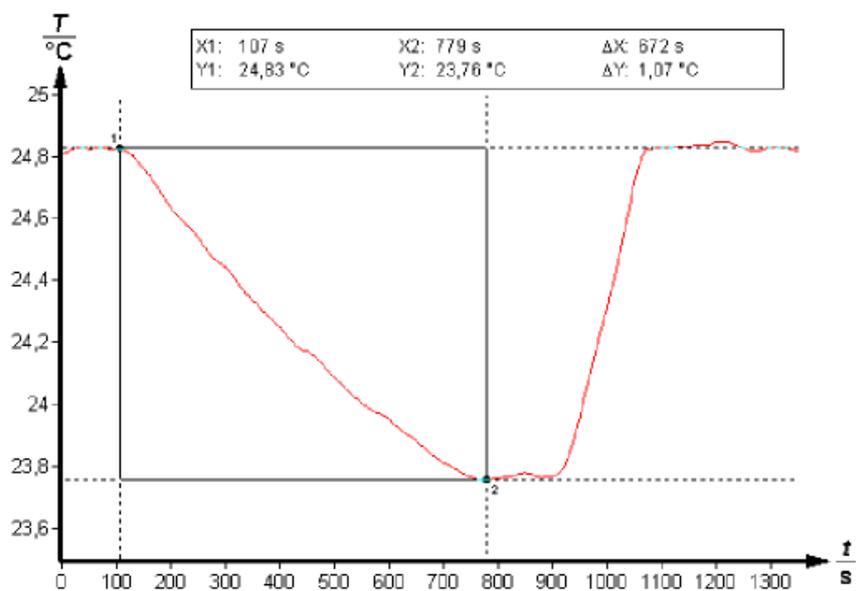


Figure II. 2 : Evolution de la température en fonction du temps.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS THERMODYNAMIQUES

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS THERMODYNAMIQUES

1) Résultats expérimentaux :**1. 1) Enthalpie molaire de vaporisation du méthanol :**

Au cours de cette étude, nous avons déterminé expérimentalement par calorimétrie l'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol et déduit l'entropie molaire correspondante. Les résultats expérimentaux obtenus pour quatorze essais sont rassemblés dans le [tableau III. 1](#) suivant :

Tableau III. 1 : Résultats expérimentaux concernant la vaporisation et l'étalonnage.

Essai	Vaporisation			Etalonnage			m / g
	T _i / °C	T _f / °C	ΔT _{vap}	T _i / °C	T _f / °C	ΔT _{el}	
1	20,91	19,97	-0,94	19,97	20,96	0,99	3,8041
2	21,05	19,98	-1,07	19,98	21,10	1,12	3,8085
3	21,20	20,23	-0,97	20,23	21,27	1,04	3,4120
4	20,83	19,77	-1,06	19,77	20,81	1,04	4,1594
5	21,11	20,12	-0,99	20,12	21,13	1,01	3,5076
6	21,11	20,09	-1,02	20,09	21,13	1,04	3,8860
7	20,91	19,89	-1,02	19,89	20,94	1,05	3,7892
8	20,90	19,90	-1,00	19,90	20,97	1,07	3,7062
9	21,11	20,11	-1,00	20,11	21,13	1,02	3,9255
10	21,30	20,30	-1,00	20,30	21,40	1,10	3,4852
11	21,40	20,40	-1,00	20,40	21,40	1,00	4,2847
12	23,81	22,76	-1,05	22,76	23,86	1,10	3,7194
13	21,40	20,34	-1,06	20,34	21,36	1,02	4,3004
14	22,04	21,00	-1,04	21,00	22,03	1,03	4,2295

La variation de la température au cours de l'expérience est déterminée à l'aide d'un chronomètre. Les résultats expérimentaux obtenus pour un essai sont donnés dans le [tableau III. 2](#) et représentés graphiquement sur la [Figure III. 1](#).

Tableau III. 2 : Résultats expérimentaux concernant la vaporisation et l'étalonnage.

t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	21,11	10	20,32
1	21,11	11	20,21
2	21,11	12	20,12
3	21,11	13	20,09
4	20,98	14	20,09
5	20,89	15	20,09
6	20,75	16	20,64
7	20,65	17	21,13
8	20,53	18	21,13
9	20,42	19	21,13

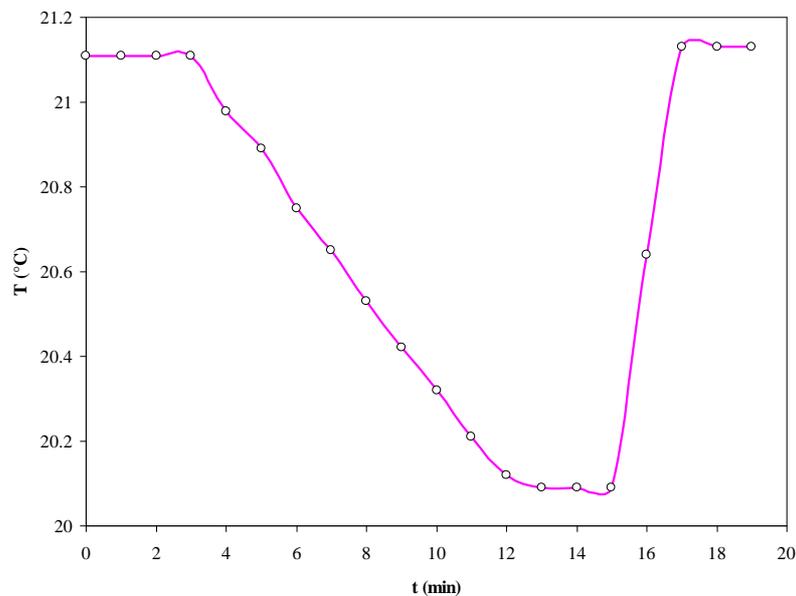


Figure III. 1 : Evolution de la température vaporisation et d'étalonnage en fonction du temps.

La mesure de l'évolution de la température en fonction du temps permet d'accéder à l'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol. L'étalonnage du calorimètre étant réalisé à l'aide d'une résistance électrique chauffante.

L'enthalpie de vaporisation du méthanol est calculée selon l'équation :

$$\Delta_{vap}h = -C_k \Delta T_{vap} \quad (\text{III. 1})$$

Le travail électrique fourni au système s'exprime par la relation :

$$W_{el} = C_k \Delta T_{el} \quad (\text{III. 2})$$

L'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol est :

$$\Delta_{vap}H = \frac{\Delta_{vap}h}{n} \quad (\text{III. 3})$$

$$\text{Soit : } \Delta_{vap}H = -W_{el} \frac{\Delta T_{vap}}{\Delta T_{el}} \frac{M}{m} \quad (\text{III. 4})$$

On en déduit l'entropie molaire de vaporisation du méthanol :

$$\Delta_{vap}S = \frac{\Delta_{vap}H}{T_{vap}} \quad (\text{III. 5})$$

ΔT_{vap} : Différence de température de vaporisation

ΔT_{el} : Différence de température de calibration

W_{el} : Travail électrique

C_k : Capacité calorifique du calorimètre

n : quantité de méthanol vaporisée (m/M)

Les résultats de calculs pour les quatorze essais sont rassemblés dans le tableau III. 3 suivant :

Tableau III. 3 : Résultats de calculs concernant la vaporisation et l'étalonnage.

Essai	$C_k / \text{J. K}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}}H / \text{kJ. mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}}S / \text{J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1}$
1	4040,40	31,99	94,74
2	3571,43	32,15	95,22
3	3846,15	35,03	103,75
4	3846,15	31,40	93,00
5	3960,40	35,81	106,06
6	3846,15	32,35	95,81
7	3809,52	32,86	97,32
8	3738,32	32,32	95,72
9	3921,57	32,01	94,80
10	3636,36	33,43	99,01
11	4000,00	29,91	88,58
12	3636,36	32,89	97,41
13	3921,57	30,97	91,72
14	3883,50	30,60	90,63

1. 2) Incertitude et précision des résultats :

Nos résultats expérimentaux sont évidemment entachés d'une certaine erreur qu'il faut évaluer.

La capacité calorifique du calorimètre s'exprime par la relation :

$$C_k = \frac{W_{el}}{\Delta T_{el}} \quad (\text{III. 6})$$

L'incertitude relative commise sur C_k est alors :

$$\frac{\Delta C_k}{C_k} = \frac{\Delta W_{el}}{W_{el}} + \frac{\Delta(\Delta T_{el})}{\Delta T_{el}} \quad (\text{III. 7})$$

L'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol s'exprime par la relation :

$$\Delta_{vap} H = -C_k \Delta T_{vap} \frac{M}{m} \quad (\text{III. 8})$$

L'incertitude relative commise sur l'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol est :

$$\frac{\Delta(\Delta_{vap} H)}{\Delta_{vap} H} = \frac{\Delta C_k}{C_k} + \frac{\Delta(\Delta T_{vap})}{\Delta T_{vap}} + \frac{\Delta m}{m} \quad (\text{III. 9})$$

D'après l'équation (5) on en déduit l'incertitude relative commise sur l'entropie molaire de vaporisation du méthanol :

$$\frac{\Delta(\Delta_{vap} S)}{\Delta_{vap} S} = \frac{\Delta(\Delta_{vap} H)}{\Delta_{vap} H} + \frac{\Delta T_{vap}}{T_{vap}} \quad (\text{III. 10})$$

- Erreur absolue sur la pesée $\Delta m = \pm 0,0001 \text{ g}$
- Erreur absolue sur la lecture de la température $\Delta(\Delta T) = \pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$
- Erreur absolue sur le travail électrique $\Delta W_{el} = \pm 1 \text{ W.S}$

Les résultats de calculs obtenus sont représentés dans le [tableau III. 4](#) suivant :

Tableau III. 4 : Résultats du calcul d'erreur.

Essai	C_k (J. K ⁻¹)	$\frac{\Delta C_k}{C_k}$ %	$\Delta_{vap}H$ (kJ. mol ⁻¹)	$\frac{\Delta(\Delta_{vap}H)}{\Delta_{vap}H}$ %	$\Delta_{vap}S$ (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	$\frac{\Delta(\Delta_{vap}S)}{\Delta_{vap}S}$ %
1	4040,40	1,04	31,99	2,10	94,74	2,10
2	3571,43	0,92	32,15	1,85	95,22	1,86
3	3846,15	0,99	35,03	2,02	103,75	2,02
4	3846,15	0,99	31,40	1,93	93,00	1,93
5	3960,40	1,02	35,81	2,03	106,06	2,03
6	3846,15	0,99	32,35	1,97	95,81	1,97
7	3809,52	0,98	32,86	1,96	97,32	1,96
8	3738,32	0,96	32,32	1,96	95,72	1,96
9	3921,57	1,01	32,01	2,01	94,80	2,01
10	3636,36	0,93	33,43	1,93	99,01	1,94
11	4000,00	1,03	29,91	2,03	88,58	2,03
12	3636,36	0,93	32,89	1,89	97,41	1,89
13	3921,57	1,01	30,97	1,95	91,72	1,95
14	3883,50	1,00	30,60	1,96	90,63	1,96
Moyenne	3832,71	0,99	32,41	1,97	95,98	1,97

Nous constatons ainsi que l'incertitude relative moyenne sur l'enthalpie et l'entropie molaire de vaporisation du méthanol n'excède pas 2 %.

2) Calculs thermodynamiques :

2.1) Pression de vapeur saturante et enthalpie de vaporisation :

En utilisant les données issues de la littérature [4], nous avons représenté le diagramme d'équilibre liquide – vapeur du méthanol (Figure III. 2). Un modèle polynomial de troisième degré a été utilisé pour ajuster ces données.

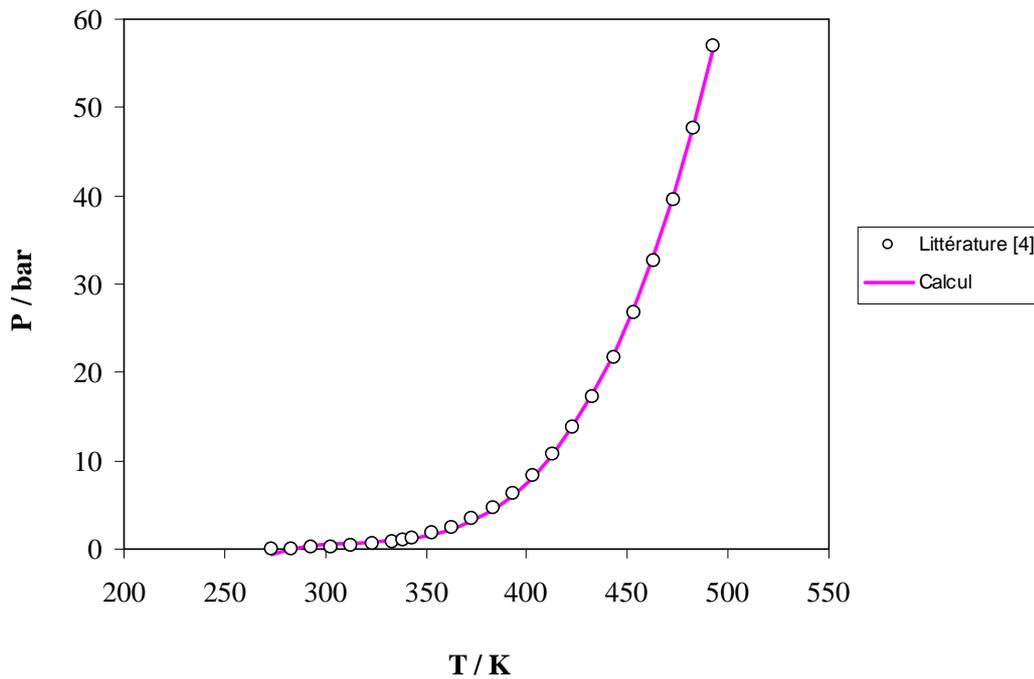


Figure III. 2 : Diagramme d'équilibre liquide – vapeur du méthanol.

L'utilisation d'un domaine modéré en pression nous permet de supposer que le gaz est parfait. Par suite, nous avons représenté l'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température (tableau III. 5).

Tableau III. 5 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température [4].

T / K	P / bar	LnP
273,15	0,04	-3,23
283,15	0,07	-2,62
293,15	0,13	-2,06
303,15	0,21	-1,55
313,15	0,35	-1,06
323,15	0,61	-0,49
333,15	0,83	-0,18
338,95	1,01	0,01
343,15	1,19	0,18
353,15	1,79	0,58
363,15	2,53	0,93
373,15	3,49	1,25
383,15	4,75	1,56
393,15	6,33	1,85

L'utilisation d'un modèle polynomial de troisième degré permet d'ajuster correctement les données (Figure III. 3 et III. 4).

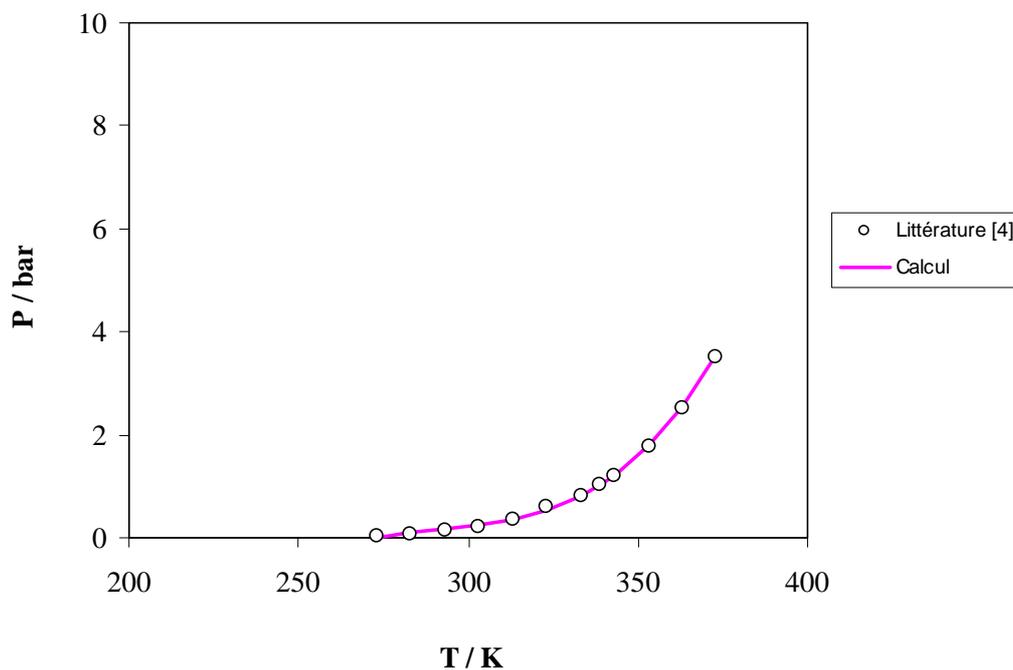


Figure III. 3 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $P = f(T)$.

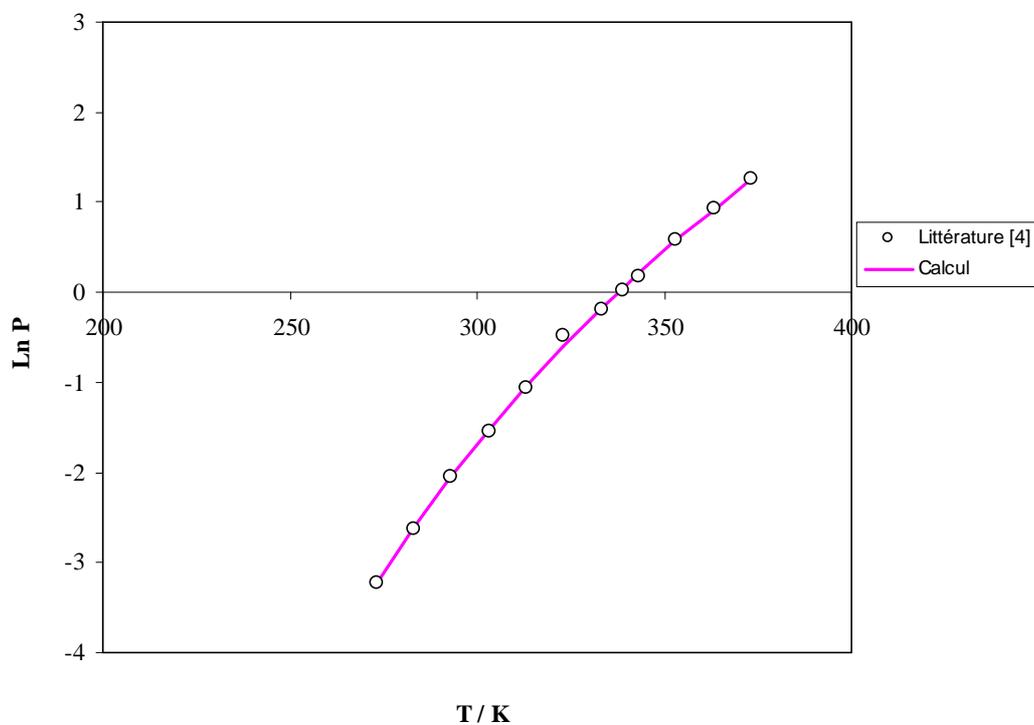


Figure III. 4 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $\ln P = f(T)$.

Le modèle polynomial de troisième degré utilisé s'exprime par l'équation :

$$\ln P = 7,4779 \cdot 10^{-7} T^3 - 8,84832 \cdot 10^{-4} T^2 + 3,80529 \cdot 10^{-1} T - 56,3995 \quad \text{avec : } R^2 = 0,999$$

Par suite, nous pouvons calculer l'enthalpie molaire de vaporisation d'après l'équation CLAUSIUS - CLAPEYRON :

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H = (22,4337 \cdot 10^{-7} T^2 - 17,69664 \cdot 10^{-4} T + 3,80529 \cdot 10^{-1}) RT^2$$

Cette équation permet de représenter graphiquement la variation de l'enthalpie molaire de vaporisation en fonction de la température (Figure III. 5).

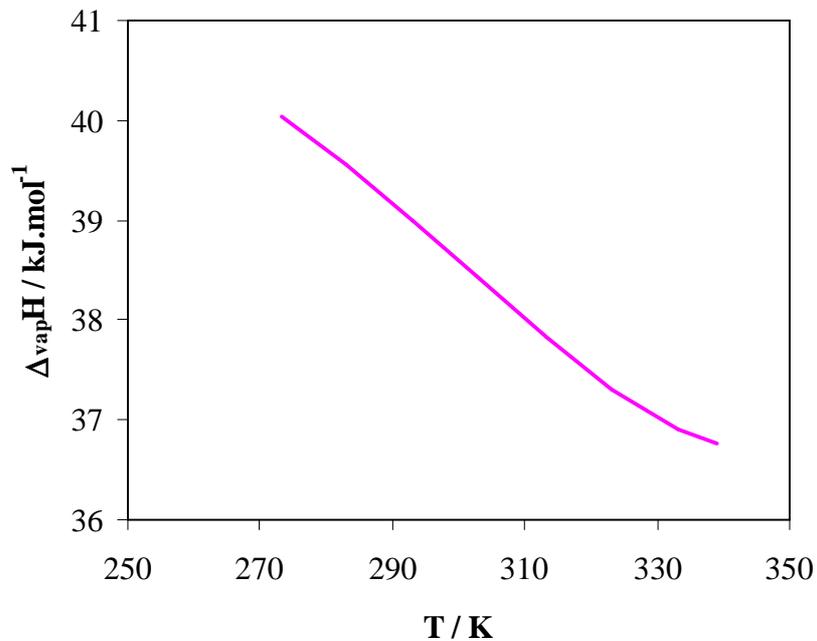


Figure III. 5 : Variation de l'enthalpie molaire de vaporisation en fonction de la température [4].

En outre, nous avons représenté graphiquement (Figure III. 6) les données numériques de l'enthalpie de vaporisation du méthanol issues de la littérature [4]. Un modèle polynomial de troisième degré a été utilisé pour ajuster ces données.

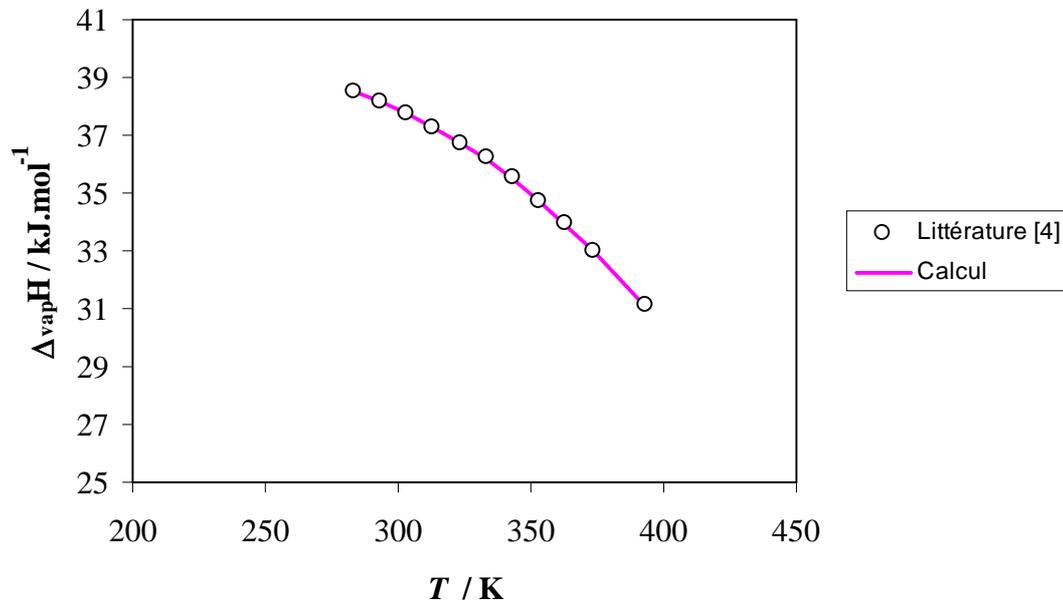


Figure III. 6 : Enthalpie de vaporisation du méthanol ajustée à l'aide d'un modèle polynomial.

Le modèle polynomial de troisième degré utilisé s'exprime par l'équation :

$$\Delta_{\text{vap}}H = 3,68214 \cdot 10^{-7} T^3 - 7,09437 \cdot 10^{-4} T^2 + 2,8486 \cdot 10^{-1} T + 6,36373 \quad \text{avec : } R^2 = 0,999$$

Les mêmes calculs réalisés précédemment ont été effectués en utilisant les données issues de la référence [5]. Les résultats de calculs sont représentés graphiquement (Figure III. 7 et III. 8).

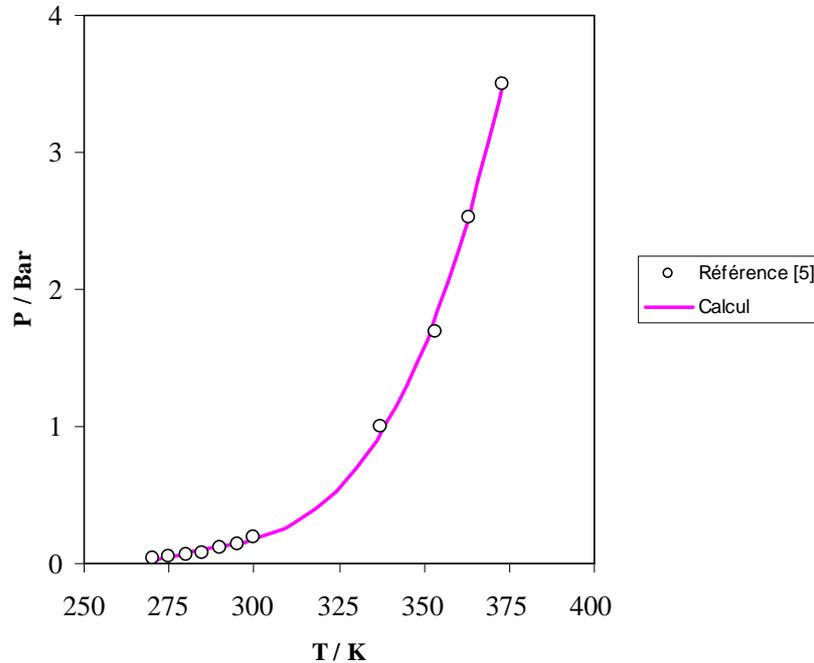


Figure III. 7 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $P = f(T)$.

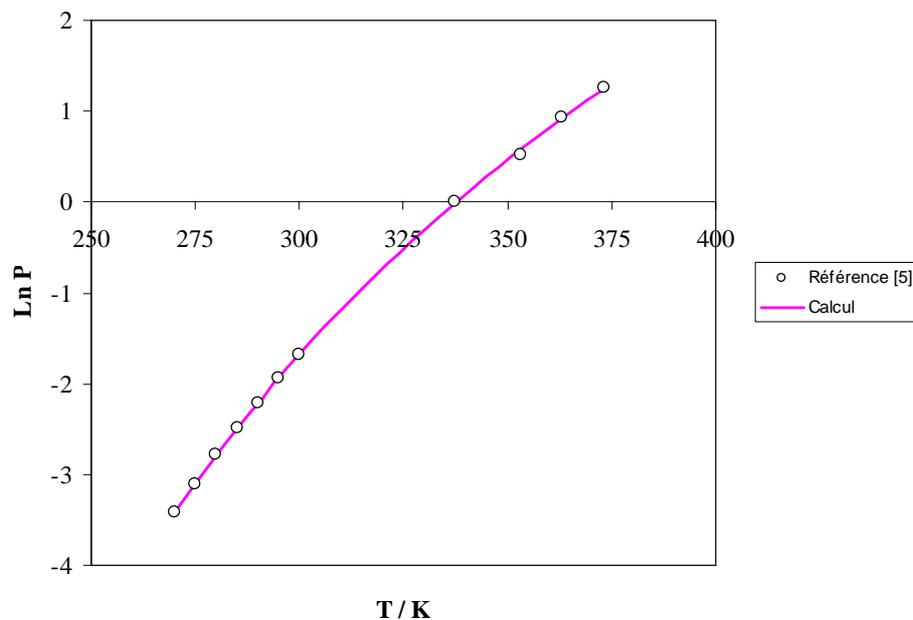


Figure III. 8 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $\text{Ln}P = f(T)$.

Le modèle polynomial de troisième degré utilisé s'exprime par l'équation :

$$\ln P = 7,29106 \cdot 10^{-7} T^3 - 8,86127 T^2 + 0,371045 T - 55,1604 \quad \text{avec : } R^2 = 0,999$$

Par suite, nous pouvons calculer l'enthalpie molaire de vaporisation d'après l'équation CLAUSIUS - CLAPEYRON :

$$\Delta_{\text{vap}} H = (21,87318 \cdot 10^{-7} T^2 - 17,72254 \cdot 10^{-4} T + 0,371045) RT^2$$

Cette équation permet de représenter graphiquement la variation de l'enthalpie molaire de vaporisation en fonction de la température (Figure III. 9).

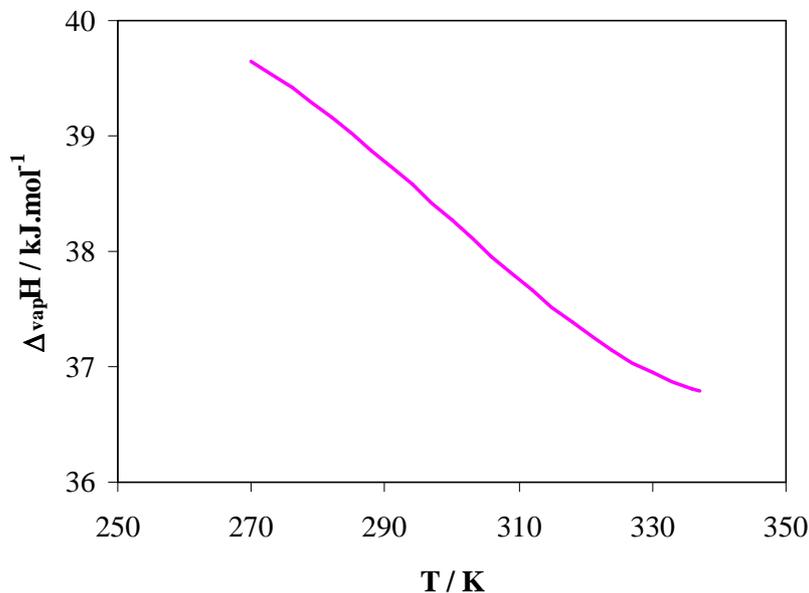


Figure III. 9 : Variation de l'enthalpie molaire de vaporisation en fonction de la température [5].

2. 2) Equation d'Antoine :

La pression de vapeur du méthanol est représentée à l'aide de l'équation d'ANTOINE dans le domaine ($15 < t < 84$ °C) :

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + t} \quad (P / \text{mmHg}, t / ^\circ\text{C})$$

Les paramètres A, B et C relevés de la littérature [6] sont :

$$A = 8,08097 \quad B = 1582,271 \quad C = 239,726$$

L'équation précédente s'écrit sous la forme :

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C - 273,15 + T} = \frac{\text{Ln}P}{2,3} \quad (T / K)$$

L'équation de CLAUSIUS - CLAPEYRON donne :

$$\Delta_{\text{vap}} H = RT^2 \frac{d\text{Ln}P}{dT} = 2,3 RT^2 \frac{B}{(C - 273,15 + T)^2}$$

$$\text{Soit : } \Delta_{\text{vap}} H = 2,3 RT^2 \frac{B}{(C - 273,15 + T)^2}$$

2. 3) Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de la littérature :

La valeur moyenne de l'enthalpie molaire de vaporisation déterminée expérimentalement dans ce travail vaut :

$$\Delta_{\text{vap}} H = 32,41 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } T_0 = 21,36 \text{ °C} = 294,51 \text{ K}$$

La connaissance des capacités thermique de méthanol nous permet de calculer l'enthalpie molaire de vaporisation en fonction de la température, en utilisant la Loi de Kirchhoff, à partir de l'équation suivant :

$$\Delta_{\text{vap}} H_T = \Delta_{\text{vap}} H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_T = \Delta_{\text{vap}} H_{T_0} + \Delta C_p (T - T_0)$$

$$\text{Avec : } \Delta C_p = C_p(\text{gaz}) - C_p(\text{liquide}) = 44,1 - 81,1 = -37 \text{ J. K}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$$

Nous pouvons calculer ainsi l'enthalpie de vaporisation :

$$\Delta_{\text{vap}} H = 30,81 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } T_{\text{vap}} = 337,65 \text{ K}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H = 32,28 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } T_{\text{vap}} = 298,15 \text{ K}$$

Dans le [tableau III. 6](#), nous avons rassemblé les différentes valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation issues des calculs de la littérature et celle déterminée expérimentalement dans ce travail.

Tableau III. 6 : Récapitulatifs des différentes valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation (en kJ.mol⁻¹) du méthanol.

Température (K)	Référence [4]		Référence [5]	Référence [6]	Ce travail
	Pression de vapeur	Enthalpie	Pression de vapeur	Equation d'Antoine	Expérimental
298,15	38,70	37,99	37,43	38,38	32,28
337,65	36,79	35,84	35,21	37,27	30,81

Nous pouvons ainsi calculer l'écart relatif entre nos résultats expérimentaux de ceux la littérature :

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{lit}} - \Delta_{\text{vap}} H_{\text{exp}}}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{lit}}} \cdot 100 \quad (\%)$$

Les résultats sont rassemblés dans le [tableau III. 7](#).

Tableau III. 7 : Ecart relatifs (%) entre les valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation issues des calculs de la littérature et celle déterminée expérimentalement dans ce travail.

Température (K)	Référence [4]		Référence [5]	Référence [6]
	Pression de vapeur	Enthalpie	Pression de vapeur	Equation d'Antoine
298,15	17	15	14	16
337,65	16	14	12	17

Nous constatons que l'écart relatif maximal entre les valeurs la littérature et celle déterminée expérimentalement dans ce travail n'excède pas 17 %.

3) Calcul des fonctions thermodynamiques :

Les capacités calorifiques à pression constante du méthanol relevées dans la littérature [4, 5] ont été représentées à l'aide d'une expression polynomiale de la forme :

$$C_p^0 = AT^2 + BT + C \quad (\text{J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (\text{III. 1})$$

La Figure III. 10 donne une représentation analytique de la capacité calorifique à pression constante.

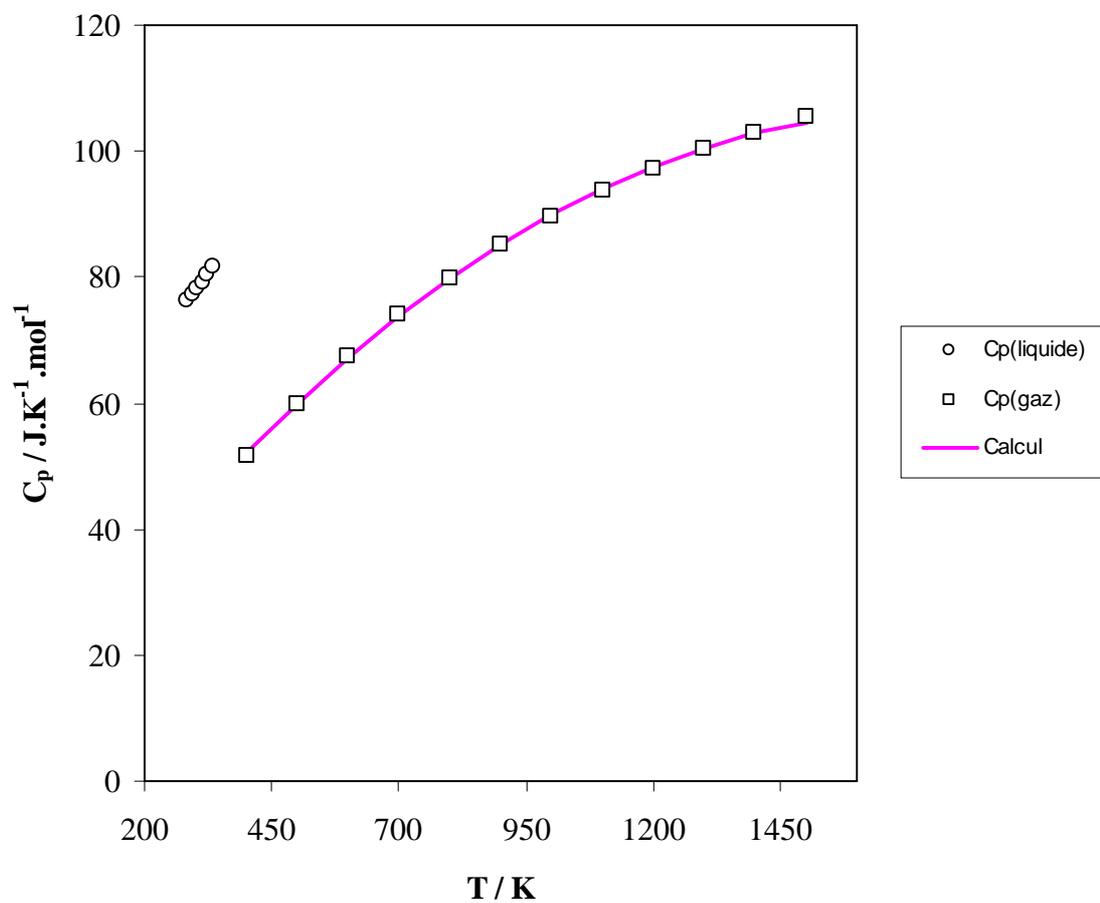


Figure III. 10 : Capacité calorifique du méthanol.

L'expression analytique de $C_p^0 = f(T)$ (en J. K⁻¹. mol⁻¹) est utilisée alors pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$ (en kJ.mol⁻¹), l'entropie S_T^0 (en J. K⁻¹. mol⁻¹) et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$ (en J. K⁻¹. mol⁻¹) du méthanol. Les fonctions thermodynamiques du méthanol ont été calculées jusqu'à 1500 K à l'aide des équations suivantes :

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p^0 dT \quad \text{Soit : } H_T^0 - H_{298}^0 = \frac{1}{3} AT^3 + \frac{1}{2} BT^2 + CT + D \quad (\text{III. 2})$$

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT \quad \text{Soit : } S_T^0 = \frac{1}{2} AT^2 + BT + C \ln T + E \quad (\text{III. 3})$$

$$-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T} = \frac{1}{6} AT^2 + \frac{1}{2} BT + C \ln T - DT^{-1} + F \quad (\text{III. 4})$$

Les paramètres A, B, C, D, E et F sont ainsi tabulés dans le domaine de température 298.15 - 1500 K (tableau III. 8). Les constantes D, E et F sont calculées à 298,15 K

Tableau III. 8 : Valeurs des paramètres A, B, C, D, E et F issus des équations (1 - 4) dans le domaine de température 298.15 - 1500 K

Etat physique	CH ₃ OH (liquide)	CH ₃ OH (gaz)
Domaine de température en K	298,15 – 338	338 – 1500
A. 10 ⁵ (J. K ⁻³ . mol ⁻¹)	89,2860	-2,9995
B. 10 ³ (J. K ⁻² . mol ⁻¹)	-435,714	104,648
C (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	127,906	15,1461
D (J. mol ⁻¹)	-26657	27665
E (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	-511,73	119,19
F (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	639,64	104,04

L'enthalpie molaire de vaporisation, à la température de vaporisation, relevée dans la littérature [5] et les données des capacités calorifiques à pression constante ont été employées dans ce calcul.

L'entropie standard S^0 (298.15 K) également nécessaire dans ce calcul a été prise de la littérature [5].

Les valeurs des fonctions thermodynamiques calculées aux températures choisies sont présentées dans le [tableau III. 9](#).

Les fonctions thermodynamiques de CH_3OH sont tabulées dans le domaine de température 298.15 - 1500 K ([tableau III. 9](#)) mais également représentées dans les [Figures III. 11](#), [III. 12](#) et [III. 13](#).

Tableau III. 9 : Fonctions thermodynamiques de CH₃OH dans le domaine 298.15 - 1500 K

$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p^0(T)}{J \cdot K^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{H_T^0 - H_{298}^0}{kJ \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_T^0}{J \cdot K^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$ $J \cdot K^{-1} \text{mol}^{-1}$
298.15	77.367	0.000	126.800	126.800
300	77.549	0.143	127.279	126.801
338	82.580	3.150	136.714	127.386
338	47.601	38.360	240.994	127.386
400	52.206	41.456	249.395	145.756
500	59.971	47.070	261.890	167.751
600	67.137	53.430	273.467	184.417
700	73.702	60.477	284.317	197.921
800	79.668	68.150	294.554	209.366
900	85.033	76.390	304.253	219.375
1000	89.799	85.137	313.464	228.327
1100	93.965	94.330	322.223	236.469
1200	97.531	103.910	330.557	243.965
1300	100.497	113.816	338.484	250.933
1400	102.863	123.989	346.022	257.458
1500	104.629	134.369	353.183	263.603

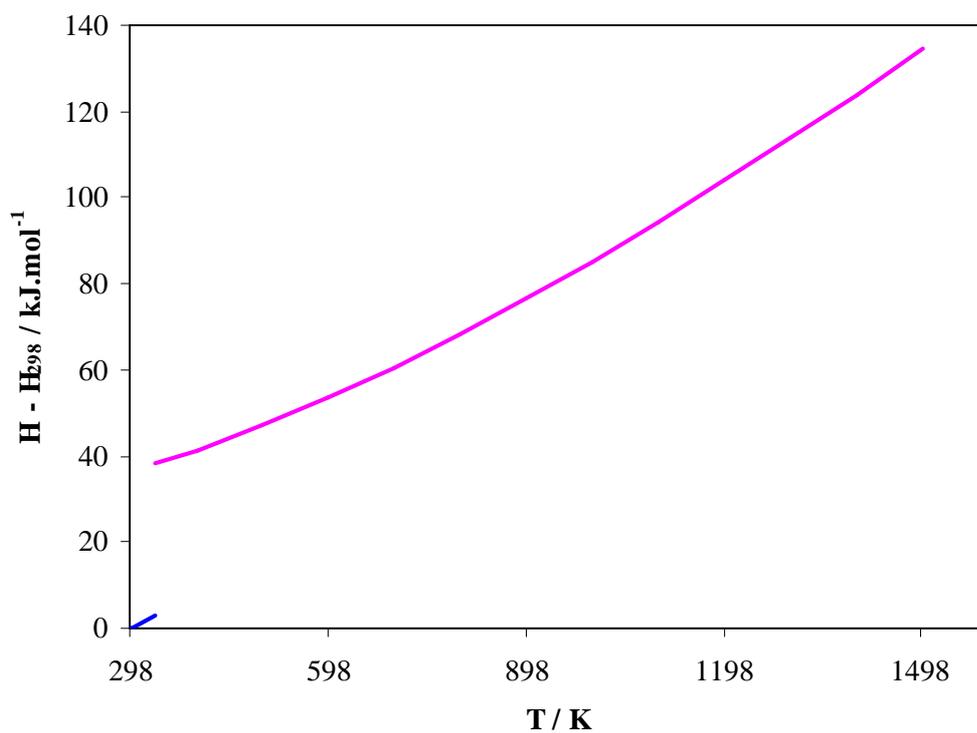


Figure III. 11 : Incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0 = f(T)$

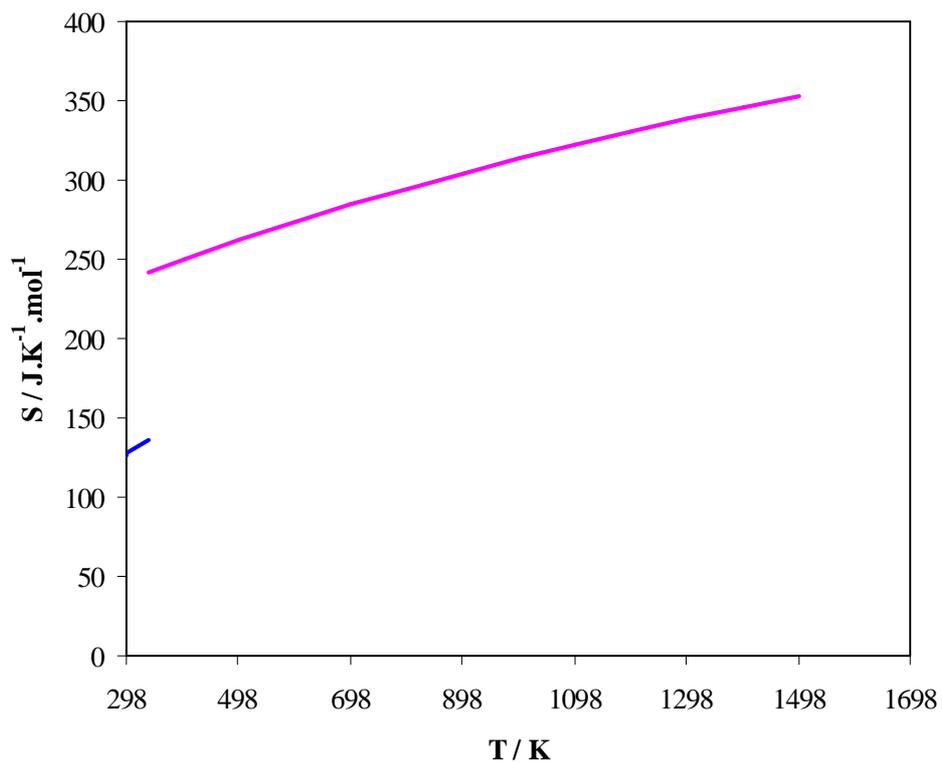


Figure III. 12 : L'entropie $S_T^0 = f(T)$

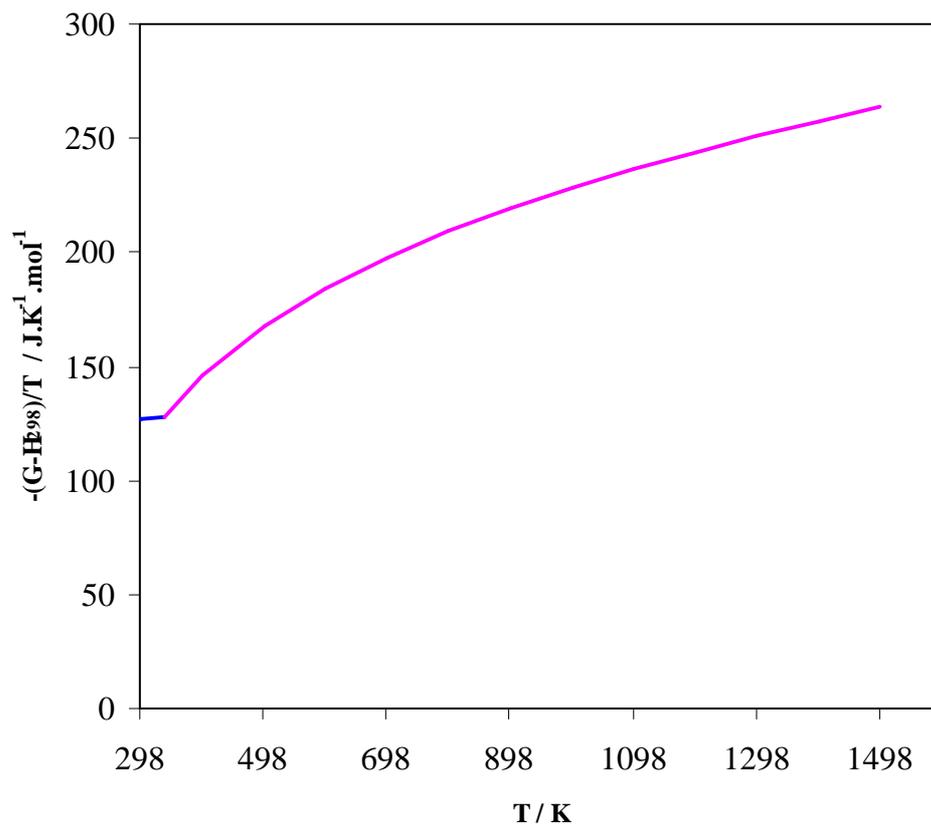


Figure III. 13 : Fonction d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T} = f(T)$

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons déterminé expérimentalement par calorimétrie l'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol et déduit l'entropie molaire correspondante. Cette étude comporte la mise en place au laboratoire d'un dispositif pour la détermination de l'enthalpie de vaporisation des liquides.

Les résultats expérimentaux conduisent à une enthalpie molaire de vaporisation de $\Delta_{\text{vap}}H = 32,41 \pm 0,64 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 294,51 K. L'entropie molaire de vaporisation déduite de l'enthalpie vaut : $\Delta_{\text{vap}}S = 95,98 \pm 1,90 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'utilisation de l'équation de Clapeyron nous a permis ensuite de calculer l'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol à partir de l'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température relevée dans la littérature. Les résultats expérimentaux de l'enthalpie de vaporisation molaire du méthanol obtenus ont ainsi été comparés à ceux calculés d'après la littérature.

L'écart relatif (%) maximal entre les valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation issues des calculs de la littérature et celle déterminée expérimentalement dans ce travail n'excède pas 17 %.

En outre, les capacités calorifiques à pression constante du méthanol relevées dans la littérature ont été utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$, l'entropie S_T^0 et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$.

En termes de perspectives, le même dispositif sera utilisé pour déterminer les propriétés thermodynamiques d'autres liquides inconnus et compléter ainsi les tables thermodynamiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Dumont, J.C. Guibet, J.Y. Portas : "Le méthanol. Réalité et perspective". (1987).
- [2] Alain Chauvel, Gilles Lefebvre et L. Gastex : "Procédé de pétrochimie : caractéristiques techniques et économiques" Tome 1, Editions Technip (1985).
- [3] <https://www.aquaportail.com/definition-13250-methanol.html>.
- [4] M. Jacek Amanowicz, Tableaux de valeurs pour les calculs des procédés de transfert de matière, OPU, Alger (1994).
- [5] W. M. Haynes, David R. Lide, Thomas J. Bruno, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition, CRC Press (Taylor and Francis Group), USA (2017).
- [6] Gmehling and Onken, vapor-liquid Equilibrisme data Collection, DECHEMA Chemistry Data ser. Vol 1 (parts 1-10), Frankfurt (1977).
- [7] <https://www.methanex.com/about-methanol>.
- [8] A. Chauvel, G. Lefebvre and P. Leprince. "Petrochemical process: technical and economic characteristics ", Volume 2, Editions Technip. (1989).
- [9] H I. de Lasa, I B. Dybkjaer, H. Topose, "Design of ammonia and methanol synthesis reactors" citer dans "chemical reactor design and technology" (1956).
- [10] Lachowska, Maria, and Jerzy Skrzypek. "Methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Mn-promoted copper/zinc/zirconia catalysts." *Reaction kinetics and catalysis letters* 83.2 (2004): 269-273.
- [11] Qi, Gong-Xin, et al. "Low-temperature methanol synthesis catalyzed over Cu/ γ -Al₂O₃-TiO₂ for CO₂ hydrogenation." *Catalysis letters* 72.3-4 (2001): 191-196.
- [12] Xin, A. N., et al. "Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation with a Cu/Zn/Al/Zr fibrous catalyst." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 17.1 (2009): 88-94.
- [13] Fujiwara, Masahiro, et al. "Development of composite catalysts made of Cu-Zn-Cr oxide/zeolite for the hydrogenation of carbon dioxide." *Applied Catalysis A: General* 121.1 (1995): 113-124.

- [14] Klier, K. "Methanol synthesis." *Advances in catalysis*. Vol. 31. Academic Press, 1982. 243-313.
- [15] Chinchin, G. C., et al. "Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of ¹⁴C-labelled reactants." *Applied Catalysis* 30.2 (1987): 333-338.
- [16] Ahouari, Hania, et al. "Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over copper based catalysts." *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis* 110.1 (2013): 131-145.
- [17] Olah, George A., Alain Goeppert, and GK Surya Prakash. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. John Wiley & Sons, 2018.
- [18] <http://www.essentialchemicalindustry.org/>
- [19] Roetzel, Wilfried, and Bernhard Spang. "C3 typical values of overall heat transfer coefficients." *VDI Heat Atlas* (2010): 75-78.
- [20] ARAB Sofiane, Développement d'un procédé de synthèse de méthanol à partir de CO₂ et H₂, Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, France (2014).
- [21] Madjid Berkani et Abdelmalek Zamouche, Polycopié de travaux pratiques de thermodynamique, 2^{ème} année (N5), 3^{ème} années (N6) et Licence en Génie des Procédés, Université de Bejaia, Algérie (2013).

ANNEXE

ANNEXE**Résultats expérimentaux concernant la vaporisation et l'étalonnage.**

Essai 1			
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	20,91	13	20,21
1	20,91	14	20,12
2	20,91	15	20,06
3	20,91	15	19,97
4	20,91	17	19,97
5	20,89	18	19,97
6	20,79	19	19,97
7	20,70	20	20,96
8	20,60	21	20,96
9	20,53	22	20,96
10	20,45	23	20,96
11	20,37	24	20,96
12	20,28	25	20,96

Essai 2			
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	21,04	10	20,19
1	21,05	11	20,07
2	21,05	12	19,98
3	21,05	13	19,98
4	20,99	14	20,35
5	20,86	15	20,92
6	20,71	16	21,10
7	20,58	17	21,10
8	20,44	18	21,10
9	20,31		

Essai 3			
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	21,20	9	20,46
1	21,20	10	20,32
2	21,20	11	20,23
3	21,20	12	20,23
4	21,12	13	20,69
5	20,97	14	20,92
6	20,83	15	21,27
7	20,70	16	21,27
8	20,56	17	21,27

Essai 4			
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	20,83	10	20,00
1	20,83	11	19,89
2	20,83	12	19,79
3	20,83	13	19,77
4	20,74	14	19,77
5	20,62	15	19,77
6	20,48	16	20,39
7	20,37	17	20,81
8	20,25	18	20,81
9	20,12	19	20,81

Essai 5			
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	21,10	11	20,37
1	21,10	12	20,27
2	21,11	13	20,17
3	21,11	14	20,12
4	21,09	15	20,12
5	20,96	16	20,12
6	20,89	17	20,50
7	20,79	18	21,13
8	20,69	19	21,13
9	20,58	20	21,13
10	20,49		

Essai 6			
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	21,11	11	20,21
1	21,11	12	20,12
2	21,11	13	20,09
3	21,11	14	20,09
4	20,98	15	20,09
5	20,89	16	20,64
6	20,75	17	21,13
7	20,65	18	21,13
8	20,53	19	21,13
9	20,42	20	21,13
10	20,32		

Essai 7			
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	20,91	10	20,07
1	20,91	11	19,97
2	20,91	12	19,89
3	20,91	13	19,89
4	20,77	14	19,89
5	20,63	15	20,4
6	20,51	16	20,94
7	20,43	17	20,94
8	20,29	18	20,94
9	20,17		

Essai 8			
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	20,90	10	20,14
1	20,90	11	20,02
2	20,90	12	19,93
3	20,90	13	19,90
4	20,82	14	19,90
5	20,70	15	19,90
6	20,59	16	20,49
7	20,45	17	20,97
8	20,34	18	20,97
9	20,25	19	20,97

Essai 9			
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	21,11	10	20,35
1	21,11	11	20,27
2	21,11	12	20,11
3	21,11	13	20,11
4	21,01	14	20,11
5	20,9	15	20,37
6	20,78	16	20,9
7	20,67	17	21,13
8	20,56	18	21,13
9	20,46	19	21,13

Essai 10			
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	21,3	11	20,55
1	21,3	12	20,45
2	21,3	13	20,35
3	21,3	14	20,3
4	21,21	15	20,3
5	21,15	16	20,3
6	21,05	17	20,9
7	20,95	18	21,34
8	20,84	19	21,4
9	20,74	20	21,4
10	20,66	21	21,4

Essai 11			
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	21,4	10	20,56
1	21,4	11	20,47
2	21,4	12	20,4
3	21,4	13	20,4
4	21,3	14	20,4
5	21,15	15	20,98
6	21,03	16	21,4
7	20,91	17	21,4
8	20,8	18	21,4
9	20,68		

Essai 12			
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	23,81	10	22,76
1	23,81	11	22,76
2	23,81	12	23,46
3	23,81	13	23,86
4	23,68	14	23,86
5	23,52	15	23,86
6	23,24	16	23,86
7	23,01	17	23,86
8	22,77	18	23,86
9	22,76		

Essai 13			
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	23,91	10	23,06
1	23,91	11	22,96
2	23,91	12	22,96
3	23,91	13	22,96
4	23,86	14	23,58
5	23,72	15	23,94
6	23,57	16	23,94
7	23,44	17	23,94
8	23,3	18	23,94
9	23,18		

Essai 14			
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
0	22,04	10	21,2
1	22,04	11	21,12
2	22,04	12	21
3	21,93	13	21
4	21,79	14	21
5	21,68	15	21,51
6	21,58	16	22,03
7	21,49	17	22,03
8	21,38	18	22,03
9	21,29	19	22,03

Résumé : L'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol a été déterminée expérimentalement par calorimétrie à température ambiante. Cette étude comporte la mise en place au laboratoire d'un dispositif pour la détermination de l'enthalpie de vaporisation des liquides. Les résultats expérimentaux conduisent à une enthalpie molaire de vaporisation de $\Delta_{\text{vap}}H = 32,41 \pm 0,64 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 294,51 K. L'entropie molaire de vaporisation déduite de l'enthalpie vaut : $\Delta_{\text{vap}}S = 95,98 \pm 1,90 \text{ J. K}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$. L'utilisation de l'équation de Clapeyron nous a permis ensuite de calculer l'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol à partir de l'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température relevée dans la littérature. Les résultats expérimentaux de l'enthalpie de vaporisation molaire du méthanol obtenus ont ainsi été comparés à ceux calculés d'après la littérature. En outre, les capacités calorifiques à pression constante du méthanol relevées dans la littérature ont été utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie, l'entropie et les fonctions d'énergie de Gibbs.

Mots-clés : Méthanol, calorimétrie, thermodynamique et enthalpie molaire de vaporisation.