

M0010/95E

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE AUX UNIVERSITES

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

THESE DE MAGISTER

Par :

ALI KACEM Zahia
Ingénieur de l'E.N.P

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

TITRE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
THERMODYNAMIQUE DE SOLUBILITES
DE GAZ DANS LES LIQUIDES**

Proposé par :
Mme : W. YAICI

Dirigé par :
Mr : R. BELABBES
Mme : W. YAICI

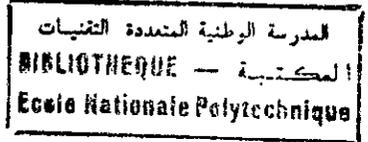
Soutenue devant le jury

Président : Mr : C.E. CHITOUR
Rapporteur : Mr : M. BENIDDIR
Examineurs : Mme : R. DERRICHE
Mme : F. BENTAHAR
Mme : F. YAGOUB

Professeur
Chargé de Cours
Chargé de Cours
Maître de Conférences
Chargé de Cours

JUILLET - 1995

REMERCIEMENTS



Ce travail a été réalisé au sein du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger .

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur R. BELABBES , Professeur de m'avoir permis de mener à bien ce travail, en me faisant bénéficier de son expérience et de sa compétence . Je l'en remercie en l'assurant de mon immense respect.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame W. YAICI , Chargée de Cours , qui a suivi ce travail , pour la bienveillance avec laquelle elle m'a prodiguée ses précieux conseils dont elle m'a fait profiter tout au long de ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur M. BENIDDIR , Chargé de Cours pour l'aide qu'il a bien voulu m'apporter en me conseillant et en contribuant à l'élaboration de ce travail, qu'il trouve ici l'expression de ma grande considération.

A Monsieur C.E CHITOUR , Professeur , j'exprime ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes remerciements à :

Madame R. DERRICHE , Chargée de Cours; Madame F. BENTAHAR, Maître de Conférences et Madame F. YAGOUB, Chargée de Cours d'avoir accepté de faire partie du jury.

Enfin , que tous ceux qui m'ont aidé et soutenu trouvent ici un témoignage de ma reconnaissance.

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE CENIE CHIMIQUE

THESE DE MAGISTER

TITRE

CONTRIBUTION A L'ETUDE
THERMODYNAMIQUE DE SOLUBILITES DE GAZ
DANS LES LIQUIDES

ملخص

الهدف من هذا العمل هو الحصول على مفهوم دقيق لظاهرة ذوبان الغازات في السوائل ، و من أجل هذا نستعمل جهاز من نوع بان نايم باير تحت ضغط جوي و في درجة حرارة تتراوح بين 283 K و 350 K .
فعالية هذا الجهاز يكمن في قياس ذوبان غاز النيتروجين في السيكلوهيكسان ، البنزين الطولين و الماء.

بواسطة الجهاز و نظريات مختلفة ، ساهمنا في تحديد ذوبان في درجات حرارة مختلفة للأزواج التالية : ديوكسيد الكربون - ماء ، نيتروجين - ماء ، أوكسجين - ماء ، هيدروجين - ماء ، هيليوم - ماء ، ديوكسيد كربون - ألكان و ديوكسيد كربون - أمينات حيث الذوبان يكون متبوعا بتفاعل كيميائي معطيا بذلك ذوبان أكبر.

RESUME

Le but de ce travail est d'acquérir une meilleure maîtrise du phénomène de solubilité des gaz dans les liquides .

L'appareil du type Ben-Naim - Baer a été désigné et réalisé pour la mesure de solubilité de gaz dans les liquides sous pression atmosphérique et dans une gamme de températures allant de 283 K à 350 K.

La performance de cet appareil est testée en mesurant les solubilités de l'azote dans le cyclohexane, le benzène, le toluène et l'eau.

A l'aide de l'appareil et de corrélations empiriques, nous avons contribué à la détermination des solubilités à différentes températures des systèmes : dioxyde de carbone - eau , azote - eau, oxygène.- eau , hydrogène - eau , hélium - eau , dioxyde de carbone - alcanes et dioxydes de carbone amines, ou l'absorption est accompagnée d'une réaction chimique donnant ainsi de plus grandes solubilités.

ABSTRACT

The purpose of this work is to give a deep understanding of the gas solubility phenomena in liquids.

An apparatus of the Ben-Naim - Baer type has been designed and realised for measurements of the solubility of gases in liquids under atmospheric pressure and at temperatures ranging from 283 K to 350 K.

The performance of apparatus was tested by measuring the solubilities of nitrogen in cyclohexane , in benzene , in toluene and in water.

By means of this apparatus and the emperic correlations , we have contributed in the determination of the solubilities corresponding to different temperatures of the following systems: carbon - dioxide - water, nitrogen - water, helium - water, carbon - dioxide -alcanes and carbon - amines where the absorption is accompanied with a chemical reaction giving big solubilities.

INTRODUCTION GENERALE 1

1- PARTIE THEORIQUE

1-1- RAPPELS SUR LA THERMODYNAMIQUE DES MELANGES

1-1-1- Introduction 3

1-1-2- Le potentiel chimique Applications au calcul des équilibres 3

1-1-3 Fugacité 4

1-1-4- Activité 5

1-1-5- Influence de la pression sur la fugacité 5

1-1-6- Influence de la température sur la fugacité 6

1-1-7- Coefficient de fugacité 6

1-1-8- Mélange idéal 7

1-1-9- Coefficient d'activité 7

1-1-10- Etat de référence 8

1-1-11- Grandeur molaire partielle 8

1-2- CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR 8

1-2-1- Convention symétrique 9

1-2-2- Convention dissymétrique 9

1-3- PHASE VAPEUR 10

1-3-1- Coefficient de fugacité 10

1-3-2- Equation de Viriel 12

1-3-3- Second coefficient de viriel 13

1-4- PHASE LIQUIDE	14
1-4-1 Fugacité	14
1-4-2- Activité	18
1-4-3- Coefficient d'activité	19
1-4-4- Modèles pour la phase liquide	22
1-5- SOLUBILITE DES GAZ DANS LES LIQUIDES	25
1-5-1- Introduction	25
1-5-2- Méthodes d'expressions de la solubilité des gaz	25
1-5-2-1- Le coefficient de Bunsen, α	25
1-5-2-2- Le coefficient d'Ostwald, L	26
1-5-2-3- Le coefficient d'absorption, β	26
1-5-2-4- La constante de Henry	26
1-5-2-5- La fraction molaire, x^G	27
1-5-2-6- Le pourcentage massique de solubilité, $W_t\%$	27
1-5-2-7- La masse de solubilité, C_w	28
1-5-2-8- Nombre de moles par unité de volume, n	28
1-5-3- Solubilité idéale des gaz	29
1-5-4- Signification thermodynamique de la loi de Henry	31
1-5-5- ESTIMATION DE LA SOLUBILITE DES GAZ DANS LES LIQUIDES	33
1-5-6- CALCUL DE LA SOLUBILITE DES GAZ A PARTIR DES DONNEES DE LITTERATURE	40
1-5-7- EFFET DE TEMPERATURE SUR LA SOLUBILITE DES GAZ	41
1-5-8- SOLUBILITE A HAUTE PRESSION	42
1-5-9- CAS DES MELANGES DE SOLVANTS	43

1-5-10- METHODES THERMODYNAMIQUES DE DETERMINATION DE SOLUBILITES:	43
---	-----------

1-5-11- SOLUBILITES DANS LES LIQUIDES ELECTROLYTIQUES:..	44
---	-----------

2- PARTIE EXPERIMENTALE ET CALCULS:	46
--	-----------

2.1- Introduction:	46
--------------------	----

2.2- Appareillage:	47
--------------------	----

2.3- Mode opératoire:	51
-----------------------	----

2.4- Solubilité de l'azote dans l'eau et dans des solvants organiques:	52
--	----

2.4.1- Calcul de solubilité de gaz dans des solvants purs à partir des données d'expériences:	52
---	----

2.4.1.1- Données expérimentales d'équilibre:	53
--	----

2.4.1.2- Estimation de la pression de vapeur des solvants:	55
--	----

2.4.1.3- Volume molaire des solvants purs:	56
--	----

2.4.1.4- Valeurs des facteurs de solubilité:	57
--	----

2.4.1.5- Calcul d'erreur:	60
---------------------------	----

2.4.2- Calcul de la solubilité de gaz dans les liquides:	65
--	----

2.4.2.1- Calcul du second coefficient de Viriel:	66
--	----

2.4.2.2- Détermination de la fugacité de l'azote liquide pur:	67
---	----

2.4.2.3- Paramètres de solubilité de solvants et du soluté et volume molaire de l'azote ... liquide:	67
---	----

2.4.2.4- Exemple de calcul et résultats:	68
--	----

2.4.2.5- Cas du système azote-eau:	69
------------------------------------	----

2.4.3- Données de littérature de solubilité de gaz dans les liquides organiques:	70
--	----

2.4.4- Comparaison et interprétation des résultats:	71
---	----

2.5- Solubilité des gaz dans l'eau:	72
-------------------------------------	----

2.6- Solubilité du dioxyde de carbone dans différents alcanes:	82
--	----

2.7- Solubilité du dioxyde de carbone dans des amines:	87
--	----

Introduction:	87
---------------	----

Conclusion:	90
-------------	----

CONCLUSION GENERALE	91
----------------------------	-----------

ANNEXES	
----------------	--

BIBLIOGRAPHIE	
----------------------	--

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

NOMENCLATURE

Nomenclature

Les propriétés extensives sont représentées par une lettre, majuscule.

Leurs valeurs ramenées à l'unité de quantité de matière (la mole) est représenté par une minuscule.

Exemple:

V volume de n moles.

v volume molaire.

a { activité.
 constante d'équation.

A constante d'équation.

b constante d'équation

B { second coefficient de Viriel.
 constante d'équation.

c concentration.

C { nombre de coordination.
 constante d'équation.

C_w masse de solubilité.

D constante d'équation.

E énergie d'interaction moléculaire.

f { fugacité.
 fonction.

G enthalpie libre.

H	{ enthalpie. constante de Henry.
K	constante d'équation.
L	coefficient d'Ostwald.
M	masse moléculaire.
n	{ nombre de moles. nombre de molécules.
N	rapport molaire.
P	pression.
Q	quantité de chaleur.
R	constante des gaz parfaits.
s	coefficient de Kuenen.
S	entropie.
t	température.
T	température absolue.
U	énergie interne.
w	masse.
W	travail.
W_t	pourcentage massique de solubilité.
x	fraction molaire en phase liquide.
y	fraction molaire en phase vapeur.
Z	facteur de compressibilité.
α	coefficient de Bunsen.
β	coefficient d'absorption.
γ	coefficient d'activité.

- δ paramètre de solubilité.
 Δ variation de quantité.
 θ moment dipolaire.
 μ potentiel chimique.
 η paramètre d'association.
 φ coefficient de fugacité.
 \varnothing fraction volumique.
 ω facteur acentrique.

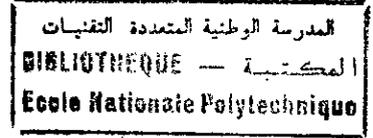
INDICES:

- c propriété critique.
f valeur final.
i,j désignent le constituant.
m désigne la valeur moyenne.
r propriété réduite.
1 solvant
2 soluté.

EXPOSANTS:

- E propriété d'excès.
g désigne le gaz.
id état idéal.
L état liquide.
Ls état de liquide saturé.
M propriété de mélange.
N propriété à $P_2 = 760$ mmHg.
r état de référence.
v état vapeur.

- S à saturation.
o constituant pur.
≠ état de gaz parfait.
* état de pression nulle.



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE:

Dans le domaine des industries chimiques, pétrochimiques agro-alimentaires et pharmaceutiques, on a souvent affaire à des opérations d'absorption gaz-liquide.

Lorsqu'on dimensionne un absorbeur ou un réacteur liquide, il est primordial de connaître la solubilité des gaz en présence de la phase liquide.

Déterminer cette grandeur est souvent un problème réel, tant est grande la variété des solvants et solutés utilisés.

L'état actuel des connaissances en physico-chimie ne permet pas un calcul purement théorique de cette grandeur; cependant de nombreux travaux ont été fait dans cette direction.

Nous nous proposons de présenter ici les corrélations empiriques ou semi-empiriques les plus usuelles pouvant servir à estimer cette valeur ainsi que les données de solubilités relatives à quelques systèmes telles qu'elles sont proposées par quelques chercheurs.

Les différentes méthodes expérimentales pouvant estimer la solubilité des gaz dans les liquides peuvent être classées sommairement en quatre catégories, qui sont: spectrométrie de masse, méthode chromatographique, méthode chimique et la méthode de saturation volumétrique et manométrique.

Le but de ce travail est de réaliser un appareil pour des mesures précises et rapides de solubilité des gaz dans des solvants organiques ou inorganiques.

Pour cela, nous avons opté en faveur de la méthode de saturation volumétrique et manométrique et l'appareil choisi est de type Ben-Naïm-Baer permettant de mesurer les solubilités des gaz dans les liquides sous pression atmosphérique et dans une gamme de température allant de 283 K à 350 K.

Le test de l'appareil est fait par comparaison des valeurs de solubilité déduite du volume de gaz dissous avec des valeurs de solubilités trouvés par différentes corrélations.

Puis nous nous sommes proposé de contribuer aux études suivantes:

- Variation des solubilités de différents gaz dans l'eau en fonction de la température.
- La solubilité du dioxyde de carbone dans les n-alcane C_6 , C_7 , C_8 , C_{10} et C_{12} .

Pour cela, une première étape consiste à l'étude de la variation de la solubilité du dioxyde de carbone dans chaque alcane cité. Et une deuxième étape qui a pour objet l'étude de la variation de la solubilité du dioxyde de carbone en fonction du nombre de carbone de la formule brute de l'alcane à température fixée.

- La solubilité gaz-liquide avec réactions chimiques.

Les systèmes choisis sont CO_2 -amines, vu que les amines sont souvent utilisées en industrie pour l'élimination des gaz acides comme le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone.

PARTIE THEORIQUE

1- PARTIE THEORIQUE:

1-1- Rappels sur la thermodynamique des mélanges:

1-1-1- Introduction: (47)

Un système matériel à l'équilibre, peut se trouver séparé entre plusieurs phases homogènes. Dans le cas d'un corps pur, ces phases sont évidemment de composition identiques, mais se distinguent par les valeurs des propriétés spécifiques au sein de chacune d'entre elles (densité, volume molaire, etc...), par contre, la frontière qui les sépare ne s'oppose pas aux variations complémentaires de volume, au transfert de chaleur et au transfert de matière.

Les conditions d'équilibre qui en résultent doivent donc être respectées; la pression et la température seront donc les mêmes de part et d'autre de ces frontières.

1-1-2- Le potentiel chimique: Applications au calcul des équilibres (41, 42):

Le calcul des équilibres de phases de systèmes à plusieurs constituants s'effectue à partir du concept de potentiel chimique.

Si on appelle G l'enthalpie libre du système de N molécules, on définit le potentiel chimique μ_i du constituant i dans le mélange par:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (1)$$

L'enthalpie libre du mélange est alors:

$$G = \sum n_i \cdot \mu_i \quad (2)$$

Considérons un système constitué de deux phases A et B en équilibre. La température et la pression y sont uniformes et tout transfert de matière entre les deux phases est réversible. Si, à température et à pression constantes, dn_i molécules du constituant i passent de la phase A vers la phase B, on a:

$$: \begin{cases} dG^A = -\mu_i^A dn_i \\ dG^B = -\mu_i^B dn_i \end{cases} \quad (3)$$

La variation d'enthalpie libre de l'ensemble des deux phases est alors:

$$dG = [\mu_i^B - \mu_i^A] dn_i \quad (4)$$

et puisqu'il s'agit d'un équilibre:

$$dG = 0 \quad (5)$$

Ce qui donne:

$$\mu_i^A = \mu_i^B \quad (6)$$

Cette relation exprime la condition d'équilibre: l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans chacune des phases.

1-1-3 Fugacité: (30, 38, 41, 47)

On définit la fugacité f_i du constituant i dans un mélange à l'aide de la relation:

$$[d\mu_i]_T = RT d \ln f_i \quad (7)$$

On choisit en outre la condition aux limites:

$$\frac{f_i}{y_i^P} \longrightarrow 1 \text{ quand } P \longrightarrow 0 \quad (8)$$

Dans ces conditions la relation (6) qui exprime l'équilibre s'écrit en termes de fugacité:

$$RT \ln \frac{f_i^A}{f_i^B} = \mu_i^A - \mu_i^B = 0 \quad (9)$$

Cette relation montre qu'à l'équilibre la fugacité d'un constituant est la même dans chacune des phases.

1-1-4- Activité: (38, 47)

Par définition, l'activité d'un constituant dans un mélange est égale au quotient de sa fugacité dans un mélange considéré f_i par sa fugacité dans un état de référence choisi à l'avance f_i^r , soit:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^r} \quad (10)$$

1-1-5- Influence de la pression sur la fugacité: (47)

A l'aide de la relation de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \bar{v}_i \quad (11)$$

Et de la relation de définition de la fugacité (7), on peut calculer l'influence de la pression sur la fugacité:

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad (12)$$

La quantité \bar{v}_i introduite dans la relation (11) est le volume molaire partiel du constituant dans le mélange, définit par:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (13)$$

V étant le volume des $N = n_1 + n_2 + \dots + n_j$ molécules du mélange. \bar{v}_i est souvent très différent du volume v_i^* du corps pur dans le même état physique surtout à haute pression, même dans la phase vapeur. \bar{v}_i est calculé habituellement à l'aide d'une équation d'état de la phase étudiée, c'est à dire une relation entre les propriétés du fluide (pression, température, volume, composition).

Comme la plupart des équations d'état sont explicites en pression, on préfère écrire la relation (13) sous la forme:

$$\bar{v}_i = \frac{-\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,n_j}} \quad (14)$$

1-1-6- Influence de la température sur la fugacité: (47)

Soit g l'enthalpie libre molaire, liée à la fugacité par:

$$g(T,P) = g(T,P_0 \longrightarrow 0) + RT \ln \frac{f}{f_0} \quad (15)$$

$$\text{et } g(T,P) - g^*(T,P) = RT \ln \frac{f}{P} \quad (16)$$

puisque si $P_0 \longrightarrow 0$:

$$g(T,P_0) \longrightarrow g^*(T,P_0) \quad (17)$$

$$\text{et } f_0/P_0 \longrightarrow 1 \quad (18)$$

On peut écrire donc:

$$\frac{g - g^*}{RT} = \ln \frac{f}{P} \quad (19)$$

et, appliquant la relation de Gibbs Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{f}{P}}{\partial T} \right)_P = - \frac{h - h^*}{RT^2} \quad (20)$$

Soit, la pression étant constante:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = \frac{h - h^*}{RT^2} \quad (21)$$

h étant l'enthalpie molaire du fluide réel et h^* l'enthalpie molaire du gaz parfait à la même température, la quantité $h - h^*$ est appelée enthalpie molaire résiduelle du fluide.

1-1-7- Coefficient de fugacité: (28,35)

Le coefficient de fugacité ϕ_i est défini comme étant le quotient de fugacité en phase vapeur par sa pression partielle, c'est à dire par la valeur que prendrait cette fugacité dans un mélange de gaz parfaits à la même température T , pression P et composition y_i .

1-1-8- Mélange idéal: (47)

Un mélange est idéal si à température et pression constantes, la fugacité de chaque constituant est proportionnelle à sa concentration exprimée en fraction molaire:

$$f_i(T,P) = x_i \cdot f_{i \text{ pur}}^0(T,P) \quad (22)$$

L'enthalpie libre de mélange d'une telle solution est alors:

$$G_m^{\text{id}} = RT \sum x_i \ln x_i \quad (23)$$

1-1-9- Coefficient d'activité: (38, 41, 47)

Le coefficient d'activité γ_i du constituant i dans le mélange est défini par:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (24)$$

Il permet une simple mesure des déviations par rapport à l'idéalité.

On appelle enthalpie libre d'excès la différence entre l'enthalpie libre de mélange G_m du système réel et l'enthalpie libre du même système supposé idéal:

$$G^E = G_m - G_m^{\text{id}} \quad (25)$$

On a alors la relation:

$$G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (26)$$

L'application de la relation de Maxwell permet de la même façon que pour la fugacité de définir l'influence de la pression sur le coefficient d'activité:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad (27)$$

Si l'on évalue le coefficient d'activité à température et pression constantes, la fonction analytique qui le représente doit satisfaire la relation de Gibbs Duhem dans sa forme simplifiée:

$$[\sum x_i d \ln \gamma_i]_{T,P} = 0 \quad (28)$$

1-1-10- Etat de référence: (13, 38, 39, 47)

Pour étudier le comportement d'un constituant d'un mélange, on doit choisir un état de référence. Ce choix est arbitraire et varie avec la nature du constituant du mélange, mais la température de l'état de référence est identique à celle du mélange.

En phase vapeur, l'état de référence peut-être: corps pur, état gazeux, pression et température du mélange.

En phase liquide: solvant, corps pur, état liquide, pression et température du mélange, soluté à dilution infinie dans un solvant.

1-1-11- Grandeur molaire partielle: (3, 13, 47)

Pour décrire un mélange homogène, on choisit comme variable indépendante la pression, la température et la quantité de chacun des constituants représentés par le nombre de moles n_i .

Ainsi pour toute grandeur extensive:

$$V = V(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i).$$

$$H = H(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i).$$

La grandeur molaire partielle est Considérée être la contribution du constituant i au volume, à l'enthalpie etc..., du mélange, donc une grandeur molaire partielle mesure la réponse du mélange à l'addition d'un de ces constituants.

1-2- Calcul des équilibres liquide-vapeur: (39, 13, 28)

Un tel équilibre est caractérisé par l'égalité de la fugacité de chaque constituant dans chacune des phases, phase liquide notée "L", phase vapeur notée "V".

$$f_i^V = f_i^L \quad (29)$$

On évalue la fugacité en phase vapeur f_i^V à l'aide de la relation:

$$f_i^V = y_i \cdot \phi_i \cdot P \quad (30)$$

P étant la pression de l'équilibre.

On évalue la fugacité en phase liquide $f_i^L(P_2)$ à une pression arbitraire constante P_2 sous la forme:

$$f_i^L(P_2) = x_i \gamma_i(P_2) f_i^0(P_2) \quad (31)$$

Dans cette expression, le coefficient d'activité $\gamma_i(P_2)$ et la fugacité dans l'état de référence $f_i^0(P_2)$ sont évalués à la pression constante P_2 et la forme analytique de la représentation de $\gamma_i(P_2)$ doit satisfaire l'équation de Gibbs Duhem simplifiée.

Pour calculer $f_i^L(P)$, fugacité du constituant i en phase liquide sous la pression P , on écrit alors:

$$f_i^L(T, P, x_j) = x_i \gamma_i(P_2, T, x_j) \cdot f_i^0(P_2) \exp \int_{P_2}^P \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dP \quad (32)$$

Dans cette expression l'exponentielle est appelée correction de Poynting.

1-2-1- Convention symétrique: (39, 13, 28)

Si, pour les deux constituants du mélange on évalue ainsi le coefficient d'activité en prenant des états de référence identiques pour chaque constituant, les coefficients d'activité représentent un comportement symétrique.

En effet dans ce cas:

$$\gamma_i \longrightarrow 1 \text{ quand } x_i \longrightarrow 1 \quad (33)$$

1-2-2- Convention dissymétrique: (39, 13, 28)

Dans le cas d'un équilibre en présence d'un corps non condensable noté "2" ($T_{c2} < T < T_{c1}$), le corps pur "2" dont la température critique T_{c2} est inférieure à la température d'équilibre du système ne peut pas exister à l'état liquide pur. La fugacité de référence $f_i^L(T, P)$ caractérise alors un équilibre hypothétique.

Dans ce cas Prausnitz a recommandé l'utilisation d'états de référence différents pour chacun des constituants du mélange:

- Pour le liquide normal "1", le liquide pur à la température d'équilibre et sous sa tension de vapeur, soit $P_1 = P_{s1}$.

- Pour le non condensable "2", l'état d'infinie dilution dans le mélange à la température d'équilibre et à la pression P_{s1} , ce qui l'amène à prendre pour fugacité de référence le coefficient de Henry défini par:

$$H_{2,1}^{PS1} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_2^L}{x_2} \quad (34)$$

Nous avons alors:

$$f_1^L = x_1 \gamma_1(P) \cdot f_1^0(P_{s1}) \quad (35)$$

$$f_2^L = x_2 \gamma_2(P) \cdot H_{2,1} \quad (36)$$

Les relations (37) et (38) montrent le comportement dissymétrique des coefficients d'activité par suite du choix d'états de référence différents pour chacun des constituants du système; en effet:

$$\gamma_1 \longrightarrow 1 \text{ quand } x_1 \longrightarrow 1 \quad (37)$$

$$\gamma_2 \longrightarrow 1 \text{ quand } x_2 \longrightarrow 0 \quad (38)$$

1-3- Phase vapeur:

1-3-1- Coefficient de fugacité (3, 38, 42, 47)

Le calcul de la fugacité f_i^V en phase vapeur nécessite la connaissance du coefficient de fugacité ϕ_i , donné par:

$$\phi_i(T, P, y_i) = \frac{f_i^V(T, P, y_i)}{P \cdot y_i} \quad (39)$$

L'énergie libre de Gibbs est par définition égale à:

$$G = H - T \cdot S \quad (40)$$

H- Enthalpie.

T- Température.

S- Entropie du système.

Par définition de l'enthalpie:

$$H = U + PV \quad (41)$$

U- Energie interne du système.

En passant à la différentielle:

$$dG = dU + P.dV + VdP - TdS - SdT$$

Le premier principe de la thermodynamique nous permet d'écrire:

$$dU = dQ + dW \quad (42)$$

Q et W étant les quantités de chaleur et d'énergie mises en jeu.

Sachant que:

$$dW = -PdV \quad (43)$$

et que pour une transformation réversible:

$$dQ = TdS$$

alors:

$$dG = SdT - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

d'où:

$$dG = VdP - SdT \quad (44)$$

Dans le cas d'un mélange de constituants de même nature, le degré de désordre reste toujours le même, ce qui signifie que l'entropie du système ne varie pas, c'est à dire que $dS=0$, soit à T constante:

$$dG = V.dP.$$

Pour calculer le coefficient de fugacité d'un constituant i , nous introduisons le potentiel chimique μ_i qui est par définition égal à:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (45)$$

Où μ_i^0 est le potentiel chimique du corps i pur à la température et à la pression du mélange.

Il vient des deux dernières équations, à température constante:

$$RT d \ln f_i = v_i dP$$

Où v_i est le volume molaire de i dans le mélange.

Après intégration nous aurons:

$$\text{Ln} \left[\frac{f_i}{\lim_{P \rightarrow 0} f_i} \right] = \int_0^P \frac{V_i}{RT} dP \quad (46)$$

On peut donc écrire à T constante:

$$\text{Ln } \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P (V_i - \frac{RT}{P}) dP \quad (47)$$

avec:

$$\varphi_i \longrightarrow 1 \text{ si } P \longrightarrow 0.$$

1-3-2- Equation de Viriel: (3, 38, 41, 45, 47)

Parmi les équations empiriques d'état proposés, on utilise l'équation de viriel (Masson et Spurling) pour les composés polaires.

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots \quad (48)$$

$$Z = 1 + B'(T)P + C'(T) \cdot P^2 + \dots \quad (49)$$

$$\text{avec: } B' = \frac{B}{RT}, \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (50)$$

B et C sont appelés deuxième et troisième coefficient de viriel respectivement, le développement en volume et en pression peut être tronqué après le second terme et on a:

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{V} \quad (51)$$

$$Z = 1 + B'(T).P = 1 + \frac{B(T)}{RT} P \quad (52)$$

Cette forme simplifiée est beaucoup plus restreinte.

Cette relation reste satisfaisante dans le cas où la densité reste inférieure à la moitié de la densité critique idéale.

1-3-3- Second coefficient de viriel: (3, 38, 47)

Berthelot (9) proposa le premier une équation d'état dans laquelle le coefficient de viriel s'exprimait par une relation simple en fonction des coordonnées critiques et de la température réduite:

$$\frac{BP_c}{RT_c} = \frac{9}{128} \left(1 - \frac{6}{T_r^2}\right) \quad (53)$$

Mais les résultats qui découlent de l'emploi de cette relation s'écartent des résultats expérimentaux, on préfère cependant une relation proposée par Pitzer (36)

L'expression qui suit n'est valable que pour les substances apolaires pour lesquelles elle est d'une précision remarquable:

$$\frac{BP_c}{RT_c} = \left[\frac{BP_c}{RT_c}\right]^{(0)} + \omega \left[\frac{BP_c}{RT_c}\right]^{(1)} \quad (54)$$

Où:

$$\left[\frac{BP_c}{RT_c}\right]^{(0)} = 0,1445 - 0,33.T_r^{-1} - 0,1385.T_r^{-2} - 0,0121.T_r^{-3} \quad (55)$$

$$\left[\frac{BP_c}{RT_c}\right]^{(1)} = 0,073 + 0,46.T_r^{-1} - 0,50.T_r^{-2} - 0,097.T_r^{-3} - 0,073.T_r^{-6}$$

Cette corrélation utilise le principe des états correspondants en tenant compte des effets de taille des molécules par l'intermédiaire des facteurs acentriques .

L'influence importante des forces de cohésion polaire et d'une auto-association éventuelle n'est pas représentée, pour cela cette corrélation ne s'applique qu'aux fluides normaux c'est à dire apolaires et non associés.

O' Connel et Prausnitz (34) ont proposé une extension de la relation liant le coefficient de viriel à la température réduite et à trois paramètres spécifiques du composé considéré :

- Le facteur acentrique du composé homomorphe ω_H , c'est à dire du composé apolaire de même volume et de même forme que la substance considérée.
- Le moment dipolaire réduit:

$$\theta_r = 10^5 \theta_1^2 \frac{P_c}{T_c} \quad (56)$$

- Un paramètre d'association η dont la détermination est empirique; les valeurs de ce paramètre sont fournies dans les publications originales.

La relation qui lie le second coefficient de Viriel précité est de la forme:

$$\frac{BP_c}{RT_c} = f^0(T_r) + \omega_H f^1(T_r) + f_\theta(\theta_r, T_r) + \eta f_0(T_r) \quad (57)$$

Dans laquelle les fonctions $f^0(T_r)$ et $f^1(T_r)$ sont identiques à: $\left[\frac{BP_c}{RT_c} \right]^{(0)}$ et

$\left[\frac{BP_c}{RT_c} \right]^{(1)}$ d'une part, et d'autre part:

Si $\theta \geq 4$

$$f_0(T_r) = -5,23722 + 5,665805 \text{ Ln } \theta_r - 2,133816 (\text{Ln } \theta_r)^2 + 0,2525373 (\text{Ln } \theta_r)^3 + 1/\text{Tr} \\ [5,76977 - 6,181427 \text{ Ln } \theta_r + 2,28327 (\text{Ln } \theta_r)^2 - 0,26490 (\text{Ln } \theta_r)^3]$$

et Si $\theta < 4$

$$f_\theta(\theta_r, T_r) = 0 \\ f_0(T_r) = -\exp[6,6(0,7 - T_r)] \quad (59)$$

1-4- Phase liquide:

1-4-1 Fugacité: (30, 38, 41, 47)

Le potentiel chimique μ_i du composant i s'écrit

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$$

où μ_i^0 est le potentiel chimique du composant i à l'état standard.

En phase liquide, on pourra écrire alors:

$$dG_i = d\mu_i = d(RT \ln f_i^L) = v_i^L dP$$

Soit alors pour le constituant i pur:

$$RT d \ln f_i^L = v_i^L dP \quad (60)$$

où v_i^L est le volume molaire partiel du constituant i dans le mélange liquide.

L'intégration de l'équation précédente donne:

$$\ln \frac{f_i^L}{f_i^S} = \frac{v_i^{LS}}{RT} (P - P^S) \quad (61)$$

Où f_i^S est la fugacité du constituant i à l'équilibre et à la pression P^S .

En rapportant la fugacité des liquides à une pression de référence de zéro, on aura:

$$\ln \frac{f_i^L}{f_i^{L^*}} = \frac{v_i^{LS}}{RT} P$$

d'où:

$$f_i^L = f_i^{L^*} \exp \frac{v_i^{LS} \cdot P}{RT} \quad (62)$$

$f_i^{L^*}$ étant la fugacité du constituant i dans le mélange liquide ramenée à la pression nulle.

Le terme $\exp (v_i^L / RT)$ est appelé facteur de corrélation "Poynting".

Le volume molaire partiel est défini par l'équation suivante :

$$V = \sum_i n_i v_i^{LS}(T) \quad (63)$$

où $v_i^{LS}(T)$ est le volume molaire partiel du constituant i liquide à saturation.

Le choix de cette équation est dû au fait que le volume d'excès du mélange est généralement faible et que les volumes liquides sont peu sensibles à la pression, du moins aux pressions modérées.

En utilisant l'équation précédente et en admettant que le liquide est incompressible, on aura:

$$f_i^L = f_i^{L^*} \exp \frac{v_i^{LS} \cdot P}{RT} \quad (64)$$

L'état de référence choisi dans ce travail est le liquide pur à la température T et sous la pression nulle, cela veut dire que:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$$

On dit que les coefficients d'activité sont définis en convention, symétrique, convention la plus fréquemment utilisée, quand on travaille dans un domaine de température inférieure à la température critique des constituants.

Ainsi il s'avère important d'évaluer la fugacité du constituant i pur liquide à la température T du mélange, ramenée à pression nulle $f_i^{OL^*}$.

D'après Lewis, on peut écrire à l'équilibre thermodynamique liquide-vapeur:

$$f_i^{v^*} = f_i^{L^*}$$

En phase vapeur

$$f_i^{v^*} = \varphi_i^S(T, P_i^*) P_i^S(T)$$

En tenant compte de l'équation (60)

$$f_i^{L^*} = \varphi_i^S(T, P_i^*) P_i^S(T) \quad (65)$$

L'équation (62) modifiée donne:

$$f_i^{L^z} = f_i^{OL^z} \exp \frac{v_i^{LS} P_i^s}{RT} \quad (66)$$

En tirant $f_i^{OL^z}$ de l'équation (66):

$$f_i^{OL^z} = f_i^{L^z} \exp - \frac{v_i^{LS} P_i^s}{RT} \quad (67)$$

En substituant l'équation (65) dans l'équation (67) on abouti à:

$$f_i^{OL^z} = \varphi_i^s(T, P^z) \cdot P_i^s(T) \exp \left[- \frac{v_i^{LS} P_i^s}{RT} \right] \quad (68)$$

La connaissance de la fugacité de i pur liquide à la température T , ramenée à pression nulle; exige la détermination du coefficient de fugacité φ_i de i à saturation. Celui-ci peut être évalué en utilisant l'équation (47):

$$\text{Ln} \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$

En utilisant l'équation l'état de Viriel:

$$Pv_i = Z_i RT$$

et en la combinant avec l'équation (47) on aura:

$$\text{Ln} \varphi_i = \int_0^P \frac{Z_i RT - RT}{RTP} dP$$

Ce qui donne après simplification:

$$\text{Ln} \varphi_i = \int_0^P \frac{Z_i - 1}{P} dP \quad (69)$$

écrivait l'équation d'état de viriel, développement en pression, tronqué au second terme:

$$Z_i = 1 + \frac{B_{ii}P}{RT}$$

Substituons Z_i dans l'équation (69):

$$\text{Ln} \varphi_i = \int_0^P \frac{1 + \frac{B_{ii}P}{RT} - 1}{P} dP$$

1-4-3- Coefficient d'activité: (38, 41, 47)

Dans les relations qui expriment les conditions d'équilibre, on substitue la fugacité au potentiel chimique.

Il convient donc ici de comparer la fugacité en mélange et la valeur que prendrait cette grandeur si le mélange était idéal. On a, selon la relation de définition (71):

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^f}$$

Pour un mélange idéal, la fugacité du constituant i s'écrira:

$$f_i^{id} = f_i^f x_i$$

En remplaçant f_i^f dans l'équation de définition (71):

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} x_i$$

Par définition, le rapport de l'activité à la fraction molaire est appelé coefficient d'activité, et noté γ_i :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{f_i^{id}}$$

Compte tenu du choix que nous avons fait pour l'état de référence au paragraphe (1-4-1), et en adoptant les mêmes notations:

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^{L^*}$$

Ce qui donne pour la phase liquide:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{L^*}$$

$$\text{et } f_i^{L^*} = \gamma_i x_i f_i^{OL^*}$$

En substituant dans cette dernière relation, $f_i^{OL^*}$, par l'équation (68):

$$f_i^{L^*} = \gamma_i x_i \phi_i^s P_i^s P_i^s \exp - \frac{v_i^{LS} P_i^s}{RT}$$

et en remplaçant $f_i^{L\neq}$ dans l'équation (64), on tira f_i^L :

$$f_i^L = \gamma_i x_i \varphi_i^s P_i^s P_i^s \exp - \frac{v_i^{LS} (P - P_i^s)}{RT}$$

et en tenant compte de la relation (70), donnant φ_i^s , on arrive à:

$$f_i^L = \gamma_i x_i P_i^s \exp - \frac{B_{1i} P_i^s + v_i^{LS} (P - P_i^s)}{RT}$$

Le coefficient d'activité peut être calculé enfin par:

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i P_i^s \exp \frac{B_{1i} P_i^s + v_i^{LS} (P - P_i^s)}{RT}} \quad (73)$$

On peut aussi rattacher le coefficient d'activité au potentiel chimique:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Sachant que l'enthalpie libre de Gibbs est égale à:

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

où n_i est le nombre de moles du constituant i et μ_i son potentiel chimique:

L'enthalpie libre mise sous la forme différentielle et appliquée à un système de composition variable, s'écrit:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

de plus:

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

En égalisant ces deux équations:

$$\sum_i n_i d\mu_i = VdP - SdT$$

à température et pression constantes:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

d'où:

$$\sum_i n_i RT d \ln a_i = 0$$

En remplaçant a_i par $\gamma_i x_i$ et en divisant par n :

$$\sum_i \frac{n_i}{n} RT d \ln \gamma_i + \sum_i \frac{n_i}{n} RT d \ln x_i = 0$$

d'où:

$$\sum_i x_i RT d \ln \gamma_i + \sum_i x_i RT d \ln x_i = 0$$

On aboutit enfin à l'équation de Gibbs Duhem:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0$$

Pour obtenir des coefficients d'activité dont les variations avec la composition respectent l'équation de Gibbs Duhem, le meilleur moyen de les calculer et de les définir par dérivation partielle de l'enthalpie libre d'excès:

$$\mu_i^E = \left[\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i}$$

μ_i^E est le potentiel chimique d'excès du constituant i dans le mélange. Il est par définition égale à:

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{id}$$

avec:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i$$

et:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

Soit:

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$$

d'où

$$RT \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial n g^E}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \quad (74)$$

En choisissant une expression de $g^E(T, x_i)$ valable dans tout un domaine de température, on déduira les enthalpies molaires ou chaleur intégrale de mélange par l'équation:

$$\frac{h^M}{R} = \left[\frac{\partial (g^E / RT)}{\partial (1/T)} \right] \quad (75)$$

C'est à ce niveau qu'intervient le modèle de la phase liquide, en effet un modèle représentant la phase liquide est une relation qui exprime l'énergie libre d'excès en fonction de toutes les variables entrant en ligne de compte dans cette phase.

d'où on a:

$$g^E = g^E(x_1, x_2, \dots, x_1, T, P, A, B)$$

Les termes A et B sont soit des propriétés des corps en présence (volume molaire, énergie cohésive), dans le cas de modèles prédictifs du type Floy-Huggins et Scatchard-Hildebrand, soit des paramètres ajustables en fonction des données expérimentales, dans le cas de modèles empiriques et semi-empiriques du type Wilson, NTRL, UNIQUAC et UNIFAC.

1-4-4- Modèles pour la phase liquide: (3, 20, 21, 22, 38, 47)

Il existe des théories dites prédictives dans ce sens qu'elles déterminent la loi de variation des coefficients d'activité avec la composition d'une part, et que, d'autre part les paramètres qui entrent dans les expressions ainsi établies et peuvent être calculés à partir des propriétés des corps purs.

On mentionne dans ce cas la théorie de Scatchard-Hildebrand, dont le domaine d'application et la précision sont limités de sorte que lorsque l'on dispose de données expérimentales suffisantes en nombre et en qualité, on préfère exprimer les grandeurs d'excès (enthalpie libre d'excès et coefficient d'activité) à l'aide d'expressions dont la forme est parfois suggérée par un modèle moléculaire de la phase liquide, et dont les paramètres sont ajustables de sorte qu'ils soient confirmés avec les données expérimentales et que ces modèles sont des solutions de l'équation différentielle de Gibbs-Duhem (condition nécessaire dictée par la thermodynamique).

Les équations qui ont été proposées sont nombreuses et différentes par leur forme et le nombre de paramètres à ajuster.

On s'intéressera ici uniquement au modèle prédictif simple. Dans ce cas chaque modèle du constituant 1 se trouve au centre d'une cellule, entourée de molécules

de constituant 1 ou de constituant 2, dans des proportions égales aux proportions volumiques, soit:

$$C_1 \varnothing_1 \text{ molécules de 1 et } C_1 \varnothing_2 \text{ molécules de 2.}$$

C_1 étant le nombre de premiers sites voisins.

$$\text{avec } \varnothing_1 = \frac{n_1 v_1}{n_1 v_1 + n_2 v_2}; \quad \varnothing_2 = \frac{n_2 v_2}{n_1 v_1 + n_2 v_2}; \quad \varnothing_1 + \varnothing_2 = 1$$

n_1 et n_2 étant le nombre de molécules, V_1 et V_2 les volumes moléculaires.

En admettant que les nombres de coordination C_1 et C_2 et que les énergies d'interactions E_{11} et E_{22} ne soient pas modifiées lors du mélange, on calculera l'énergie de cohésion (différence entre l'énergie interne du système et celle du gaz parfait) de la façon suivante:

$$\begin{aligned} U_1 - U_1^\# &= 1/2 n_1 C_1 E_{11} \\ U_2 - U_2^\# &= 1/2 n_2 C_2 E_{22} \\ U - U^\# &= 1/2 [n_1 c_1 (\varnothing_1 E_{11} + \varnothing_2 E_{22}) + n_2 c_2 (\varnothing_1 E_{12} + \varnothing_2 E_{22})] \end{aligned}$$

U désigne l'énergie interne et $\#$ le gaz parfait:

L'énergie interne du mélange est égale à:

$$\begin{aligned} U^M &= U - (U_1 + U_2) = (U - U^\#) - [(U_1 - U_1^\#) + (U_2 - U_2^\#)] \\ U^M &= \frac{1}{2} \left[\varnothing_1 \varnothing_2 V \left(\frac{c_1}{v_1} + \frac{c_2}{v_2} \right) E_{12} - \frac{c_1}{v_1} C_1 - \frac{c_2}{v_2} E_{22} \right] \\ U^M &= A \cdot V \cdot \varnothing_1 \varnothing_2 \end{aligned}$$

où V désigne le volume du mélange.

En supposant:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{c_1}{v_1} + \frac{c_2}{v_2} \right) E_{12} = - \left(\frac{c_1}{v_1} E_{11} \cdot \frac{c_2}{v_2} E_{22} \right)^{1/2}$$

en trouve:

$$A = \left[\left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{c_1}{v_1} E_{11} \right)^{1/2} - \left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{c_2}{v_2} E_{22} \right)^{1/2} \right]^2$$

Les termes $\frac{1}{2} \frac{c_1}{v_1} E_{11}$ et $\frac{1}{2} \frac{c_2}{v_2} E_{22}$ sont les énergies de cohésion rapportée à l'unité

de volume des corps purs:

$$-\frac{1}{2} \frac{C_1}{V_1} E_{11} = \frac{U_1 - U_1^x}{v_1^0} = \delta_1^2$$

$$-\frac{1}{2} \frac{C_2}{V_2} E_{22} = \frac{U_2 - U_2^x}{v_2^0} = \delta_2^2$$

où δ_1 et δ_2 sont les paramètres de solubilité des constituants 1 et 2.

L'énergie interne du mélange s'écrit finalement:

$$U^M = (\delta_1 - \delta_2)^2 V \phi_1 \phi_2$$

ou pour une mole:

$$U^M = (\delta_1 - \delta_2)^2 V \phi_1 \phi_2$$

Si on admet que le mélange se fait sans changement de volume et que l'entropie d'excès est nulle, on aboutit à l'enthalpie libre d'excès:

$$g^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 v \phi_1 \phi_2$$

Si l'on raisonne sur un mélange complexe on aboutit à la relation:

$$g^E = \frac{1}{2} v \sum_i \sum_j (\delta_i - \delta_j) \phi_i \phi_j$$

Ce modèle permet de calculer les coefficients d'activité.

Pour un mélange binaire:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_1 &= (\delta_1 - \delta_2)^2 v_1^0 \phi_2^2 \\ RT \ln \gamma_2 &= (\delta_1 - \delta_2)^2 v_2^0 \phi_1^2 \end{aligned} \quad (76)$$

Pour un mélange à n constituants:

$$RT \ln \gamma_i = (\delta_1 - \delta_m)^2 v_i^0 \quad (77)$$

v_1^0 désignant le volume molaire du constituant 1 pur et δ_m le paramètre de solubilité moyen calculé par l'expression.

$$\delta_m = \sum_{j=1}^K \phi_j \delta_j$$

1-5- Solubilité des gaz dans les liquides:

1-5-1- Introduction: (44,48)

La distinction entre équilibre liquide-vapeur et solubilité des gaz dans les liquides n'est souvent pas clair.

Comme l'équilibre propane-méthane est établi autour de la température critique du méthane et au dessous de la température critique du propane d'où le système est classé comme étant équilibre liquide-vapeur ou solubilité gaz-liquide.

Les solubilités de quelques systèmes sont connues avec des données suffisantes, alors qu'un nombre considérable de solubilités gaz-liquide à un certain domaine de pression et de température reste le siège d'étude vu le manque de données.

A cause de cela, la comparaison des solubilités obtenues expérimentalement ne peuvent être toutes comparées aux valeurs théoriques.

1-5-2- Méthodes d'expressions de la solubilité des gaz:

(5, 14, 12, 50, 51)

La solubilité des gaz est exprimée de différentes manières selon la nature du problème auquel le chercheur est confronté.

Nous nous proposons de présenter ici les relations empiriques ou semi-empiriques les plus usuelles pouvant servir à estimer ces valeurs. Malheureusement la validité de ces relations est en général restreinte à une classe de produits. Avant d'utiliser de telles relations pour estimer des solubilités de gaz dans des liquides il faut s'assurer qu'il existe des valeurs expérimentales tabulées relatives au système auquel on s'intéresse. Ce n'est que dans le cas contraire qu'on aura à utiliser ces relations en tenant soigneusement compte des conditions de validité.

1-5-2-1- Le coefficient de Bunsen, α :

Le coefficient du Bunsen est égal au volume de gaz (ramené aux conditions standards de température et de pression, soit 0°C et une atmosphère) absorbé par l'unité de volume de solvant liquide, la pression partielle de gaz étant d'une atmosphère.

1-5-2-2- Le coefficient d'Ostwald, L:

Le coefficient d'Ostwald, L, est défini comme étant le rapport entre le volume du gaz dissout et celui du liquide. Les deux volumes étant pris à la même température.

$$L = \frac{V^G}{V^L}$$

Si le gaz est idéal et si la loi de Henry est applicable, le coefficient d'Ostwald est indépendant de la pression partielle du gaz.

En pratique, il est nécessaire d'indiquer la température et la pression totale pour lesquelles le coefficient d'Ostwald a été mesuré.

La fraction molaire x^G est liée au coefficient d'Ostwald par:

$$x^G = \left[\frac{\frac{RT}{P^G} + B_{22}}{L \cdot V^{OL}} + 1 \right]^{-1} \quad (82)$$

où P^G est la pression partielle du gaz et B_{22} le second coefficient de viriel.

1-5-2-3- Le coefficient d'absorption, β :

Il existe plusieurs définitions du coefficient d'absorption, la plus utilisée est celle qui considère que ce coefficient est le volume du gaz, rapporté à 273,15K et à 1 atmosphère, dissout par unité de volume du liquide quand la pression totale est une atmosphère.

β est lié au coefficient de Bunsen par:

$$\beta = \alpha / (1 - P^L) \quad (83)$$

où P^L la pression partielle du liquide en atmosphère.

1-5-2-4- La constante de Henry:

Dans le domaine des solubilités faibles, et si la phase vapeur peut être assimilée à un gaz parfait, on peut écrire:

$$x^G = \frac{P^G}{H} \quad (84)$$

Où x^G désignant la fraction du gaz dissous dans la phase liquide, P^G sa pression partielle en phase vapeur, H sa constante de Henry. D'autres formules existent, à savoir:

$$P^G = K_1 C^L \quad (85)$$

$$C^G = K_2 C^L \quad (86)$$

Où K_1 et K_2 sont des constantes, C la concentration et L et G se réfèrent au liquide et au gaz respectivement.

1-5-2-5- La fraction molaire, x^G :

Pour un système binaire, la fraction molaire est donnée par:

$$x^G = \frac{n^G}{n^G + n^L} \quad (87)$$

$$X^G = \frac{\frac{W^G}{M^G}}{\frac{W^G}{M^G} + \frac{W^L}{M^L}} \quad (88)$$

Où n est le nombre de moles de la substance (G pour le gaz et L pour le liquide), W est la masse de la substance et M est la masse molaire.

Pour éviter toute ambiguïté, la pression partielle du gaz (ou la pression totale) et la température de mesure doivent être spécifiées.

1-5-2-6- Le pourcentage massique de solubilité, $W_t\%$:

Pour un système binaire, il est donné par:

$$W_t\% = 100 \cdot \frac{W^G}{W^G + W^L} \quad (89)$$

Où W est la masse de la substance.

Comme dans le cas de la fraction molaire, la pression (partielle ou totale) et la température doivent être spécifiées.

Le pourcentage massique de solubilité et la fraction molaire sont liés par:

$$x^G = \frac{W_{t\%} / M^G}{W_{t\%} / M^G + (100 - W_{t\%}) / M^L} \quad (90)$$

1-5-2-7- La masse de solubilité, C_w :

La masse de solubilité est le nombre de moles du gaz dissout, par gramme de solvant quand la pression partielle du gaz est de une atmosphère.

La masse de solubilité est liée à la fraction molaire, à une pression partielle de une atmosphère par:

$$x^G = \frac{C_w M^L}{1 + C_w M^L} \quad (91)$$

Où M^L est la masse molaire du solvant.

1-5-2-8- Nombre de moles par unité de volume, n :

Souvent pour les systèmes à plusieurs substances, la densité du mélange liquide n'est pas connue et la solubilité est considéré comme étant le nombre de moles de gaz par unité de volume du mélange liquide.

Cette solubilité est liée à la fraction molaire par:

$$x^G = \frac{n \bar{V}^L}{1 + n \bar{V}^L} \quad (92)$$

où \bar{V}^L est le volume molaire du liquide.

1-5-3- Solubilité idéale des gaz: (40)

Si une phase gazeuse et une phase liquide sont en équilibre, alors pour tout composant i , la fugacité dans les deux phases doit être la même.

$$f_i^{\text{gaz}} = f_i^{\text{liquide}}$$

Cette dernière équation ne peut être utilisée sauf si l'on dispose des données illustrant la variation de la fugacité avec la température, la pression et avec la composition. En introduisant la loi de Raoult et en négligeant les écarts par rapport à l'idéalité. L'effet dû à la pression de la phase condensée et aux interactions soluté-solvant, l'équation d'équilibre simplifiée s'écrit :

$$P_i = x_i P_i^S \quad (93)$$

La solubilité x_i donnée par l'équation (93) est appelée solubilité idéale du gaz.

En plus des hypothèses introduites pour obtenir l'équation (93), un problème se pose pour l'évaluation de P_i^S quand la solution est à température supérieure à la température critique du composant pur i .

Dans ce cas, il est suggéré d'extrapoler la courbe de pression de saturation du liquide pur à la température de la solution.

La pression de saturation du liquide hypothétique est généralement trouvée par extrapolation sur un graphe à échelle semi-logarithmique où est portée la pression de saturation en fonction de l'inverse de la température absolue tel qu'il est montré sur la figure 1.

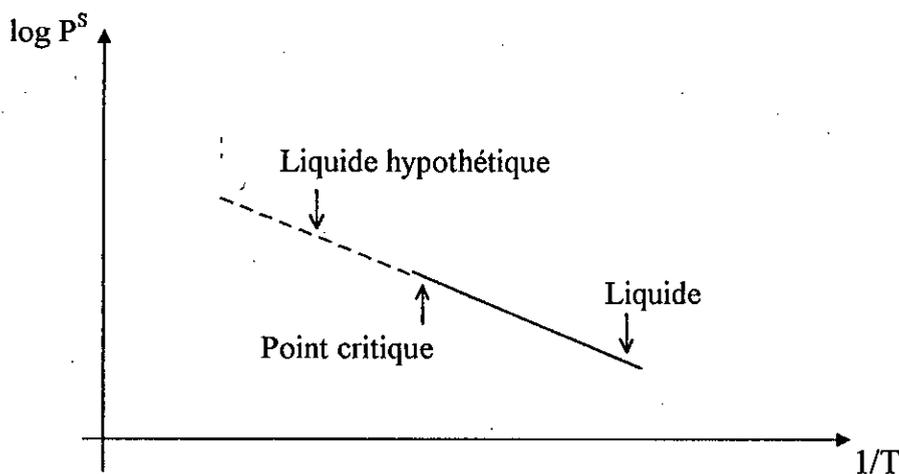


Figure1: Extrapolation de la pression de saturation du liquide dans la région de liquide hypothétique.

La solubilité idéale calculée à partir de l'équation (93) et de l'extrapolation du graphe de la figure 1 donne généralement de bons résultats pourvu que la pression partielle du gaz ne soit pas importante et que la solution soit à une température bien au dessous de la température critique du solvant et légèrement au dessus de la température critique du gaz (soluté).

Dans le cas où les propriétés physiques du soluté et du solvant sont similaires (exemple du chlore dans le tétrachlorure de carbone) la solubilité idéale est très proche de la valeur expérimentale.

La solubilité idéale donnée par l'équation (93) présente deux sérieuses défaillances. Tout d'abord, elle est indépendante de la nature du solvant, l'équation (93) suggère qu'à une température et à une pression partielle fixée, un gaz donné à la même solubilité dans différents solvants.

Cette conclusion est évidemment en contradiction avec les observations.

De plus, l'équation (93) combinée à l'extrapolation à partir de la figure 1, prévoit qu'à une pression partielle constante, la solubilité d'un gaz diminue toujours quand la température augmente; ceci est souvent vérifié mais pas toujours.

En effet, la solubilité de certains gaz légers tels que hélium, l'hydrogène et le néon augmente quand la température augmente dans la plupart des solvants.

1-5-4- Signification thermodynamique de la loi de Henry: (40)

Il a été observé que la solubilité d'un gaz dans un liquide est souvent proportionnelle à sa pression partielle dans la phase gazeuse tant que la pression partielle est faible.

L'équation décrivant cette observation est connue sous le nom de la loi de Henry.

$$P_i = y_i P = Kx_i \quad (94)$$

où K est une constante de proportionnalité qui, pour un soluté et un solvant donnés, dépend seulement de la température.

L'équation (94) constitue souvent une excellente approximation quand la solubilité et la pression partielle du soluté sont faibles et quand la température est bien au dessous de la température critique du solvant.

En générale, pour de nombreux systèmes, la pression partielle ne doit pas excéder 5 ou 10 atmosphères et la solubilité ne doit pas excéder 3% (mole); cependant dans ces systèmes où la soluté et le solvant sont chimiquement très différents (exemple du système contenant l'hélium ou l'hydrogène) une déviation par rapport à l'équation (94) est observée pour de faibles solubilités.

D'un autre côté et dans certains systèmes (exemple du système dioxyde de carbone/Benzène à température ambiante), l'équation (94) est vérifiée aux pressions partielles et aux solubilités élevées, mais ces cas là sont rares.

Les hypothèses sur lesquelles est basée l'équation (94) peuvent être reconnues en comparant celle-ci avec l'équation (60).

La comparaison des termes de gauche montre que dans la loi de Henry, le gaz est considéré comme idéal et la fugacité est donc remplacée par la pression partielle; la comparaison des termes de droite montre que la fugacité dans la phase liquide est proportionnelle à la fraction molaire et la constante de proportionnalité

déterminée empiriquement dépend de la nature du soluté et du solvant et de la température.

La signification thermodynamique de cette constante peut-être établie en

Comparant la fugacité dans le liquide telle qu'elle est donnée par la loi de Henry avec celle obtenue traditionnellement en utilisant le coefficient d'activité γ et la fugacité standard f^0

$$f_2^L = K_{x_2} = H_{2,1} x_2, \quad H_{2,1} x_2 = \gamma_2 x_2 f_2^0 \quad (95)$$

ainsi:

$$K = H_{2,1} = \gamma_2^\infty f_2^0 \quad (96)$$

où 1 désigne le solvant et 2 le soluté.

A une température et à une pression donnée, la fugacité standard est constante et ne dépend pas de la fraction molaire du soluté dans la phase liquide.

Puisque K ne dépend pas de x_2 , il s'en suit que d'après l'équation (96), le coefficient d'activité doit être aussi indépendant de x_2 .

La constante du coefficient d'activité constitué d'idée essentielle des hypothèses de la loi de Henry.

Le coefficient d'activité soluté est toujours indépendant de la fraction molaire du soluté pourvu que celle-ci soit suffisamment petite.

Prenons le cas où γ_2 approche l'unité quand la fraction molaire de 2 tend vers l'unité. On pourra exprimer $\ln \gamma_2$ sous forme d'une série en $(1-x_2)$

$$RT \ln \gamma_2 = A (1-x_2)^2 + B (1-x_2)^3 + \dots \quad (97)$$

Où A, B, \dots sont des constantes dépendant de la température et des forces intermoléculaires existant entre le soluté et le solvant.

L'équation (97) montre que si $x_2 \ll 1$ alors γ_2 ne dépend presque pas de x_2 et la loi de Henry constitue une bonne approximation.

Du point de vue moléculaire, le coefficient d'activité du soluté reste constant si l'environnement dans lequel la molécule du soluté se trouve inchangé. Cet

environnement n'est pas altéré aussi longtemps que la fraction molaire du soluté est petite.

Dans ce cas les interactions entre les molécules ne sont pas sensibles aux variations de x_2 , ainsi γ_2 n'est pas affecté.

L'équation (97) fournit des renseignements appréciables sur la loi de Henry.

Considérons le cas où seulement le premier terme de la série est pris en considération, tous les autres sont supposés négligeables.

Le coefficient A mesure l'écart par rapport à l'adéalité; A peut être positif, négatif ou nul. Dans tous les cas c'est la valeur absolue de A/RT qui détermine le domaine de validité de la loi de Henry.

En effet si $A/RT=0$ (solution idéale) la loi de Henry peut être appliquée pour toute la gamme de composition $0 \leq x_2 \leq 1$.

Si A/RT est petit par rapport à l'unité, alors le coefficient d'activité γ_2 ne change pas beaucoup même pour une valeur de x_2 assez appréciable, mais s'il est élevé, une faible valeur de x_2 peut provoquer une variation significative du coefficient d'activité avec la composition. Dans le cas limite où x_2 approche zéro, le logarithme du coefficient d'activité approche la valeur de A/RT et la loi de Henry demeure toujours applicable et valable comme relation limite.

1-5-5- Estimation de la solubilité des gaz dans les liquides: (23, 40)

Les corrélations de solubilité des gaz dans les liquides utilisent deux paramètres: le paramètre de solubilité du solvant (δ_1) et le paramètre d'énergie de Lennard-Jones: (E/k) qui est déterminé à partir des données du second coefficient de Viriel du soluté.

Les figurés 2 et 3 donnent les solubilités de quelques gaz en fonction du paramètre de solubilité du solvant et du paramètre d'énergie de Lennard-Jones respectivement à 25°C et à la pression partielle du gaz d'une atmosphère.

Les corrélations de Hildebrand constituent un excellent outil pour l'estimation des solubilités des gaz dans les systèmes apolaires à des températures avoisinant 25°C , tant que l'entropie de la solution reste indépendante de la température.

Malheureusement, les données de solubilité aux températures plus grandes ou plus basses que la température de 25°C sont rares et de ce fait les corrélations empiriques ne pourront pas être utilisées. Il est donc nécessaire de voir si des méthodes théoriques appropriées existent.

Une méthode rigoureuse permettant la prévision de la solubilité des gaz nécessite une connaissance approfondie et exacte de la théorie des solutions.

Une telle théorie n'existe pas encore, mais pour une description des systèmes apolaires, la théorie des solutions régulières et le théorème des états correspondants peuvent servir de base pour un schéma de corrélation, que nous allons d'ailleurs décrire.

Considérons un composant gazeux de fugacité f_2^0 , dissous de façon isotherme dans un liquide loin de sa température critique.

La solution subit une variation d'enthalpie et d'entropie.

En plus le gaz subit une nette diminution de volume; ainsi le volume molaire partiel du soluté dans la phase condensée est plus petit que le volume dans la phase gazeuse.

C'est cette nette variation de volume qui permet de distinguer une solution d'un gaz dans un liquide d'une solution d'un autre liquide ou d'un solide.

De ce fait, pour pouvoir appliquer la théorie des solutions régulières (sans changement de volume), il est nécessaire tout d'abord de condenser le gaz dans un volume égal au volume molaire partiel qu'aura le gaz dans le solvant liquide.

Ce processus est établi en deux étapes 1 et 2:

$$\Delta g = \Delta g_1 + \Delta g_2 \quad (98)$$

$$\Delta g_1 = RT \ln \left(\frac{f_2^{OL}}{f_2^G} \right) \quad (99)$$

$$\Delta g_2 = RT \ln (\gamma_2 x_2) \quad (100)$$

où f_2^{OL} est la fugacité du soluté liquide pur (hypothétique) et γ_2 est le coefficient d'activité du soluté quand l'état de référence considéré est le liquide pur (hypothétique).

Dans la première étape, le gaz est condensé selon une transformation isotherme jusqu'à ce que l'on obtienne un liquide de volume désiré.

Dans la seconde étape, le liquide obtenu est dissout dans le solvant. Quand le soluté dans la solution liquide est en équilibre avec le gaz de fugacité f_2^G l'équation d'équilibre s'écrit:

$$\Delta g = 0 \quad (101)$$

Le coefficient d'activité du gaz soluté est donné pour une solution régulière par l'équation:

$$RT \ln \gamma_2 = v_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1^2 \quad (102)$$

où δ_1 est le paramètre de solubilité du solvant, δ_2 le paramètre de solubilité du soluté, v_2^L le volume molaire du soluté liquide et ϕ_1 la fraction volumique du solvant.

La substitution des équations (98), (99), (100) et (76) dans l'équation (101) donne la solubilité:

$$\frac{1}{x_2} = \frac{f_2^{ol}}{f_2^G} \exp \frac{v_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1^2}{RT} \quad (103)$$

L'équation (103) est la formule de base de la corrélation. Elle englobe trois paramètres pour le composant gazeux à l'état de liquide hypothétique: la fugacité du liquide pur, le volume du liquide et le paramètre de solubilité.

Tous ces paramètres dépendent de la température; cependant la théorie des solutions régulières considère que pour une composition constante, le logarithme du coefficient d'activité du soluté est inversement proportionnel à la température:

$$\text{Ln } \gamma = \alpha \frac{1}{T} \quad (104)$$

donc la quantité $v_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1^2$ est indépendante de la température.

Il en résulte que la température peut être choisie pour v_2^L et δ_2 pourvu que cette même température soit aussi utilisée pour v_1^L et δ_1 (généralement la température choisie est de 25°C).

La fugacité du liquide hypothétique doit être cependant traitée comme une fonction de la température.

Les trois paramètres de corrélation pour les gaz solutés ont été calculés par Prausnitz et Shair (37) à partir des données expérimentales de solubilité".

Le volume molaire v_2^L et le paramètre de solubilité δ_2 , pris à 25°C sont donnés pour quelques gaz en annexe. 1. Cependant, comme il a déjà été expliqué, l'équation (103) n'est pas restreinte à la température 25°C; elle peut être utilisée à toute température pourvu qu'elle soit assez éloignée de la température critique du solvant. Une corrélation similaire a été établie par Yen et Mc Ketta (52).

La fugacité du liquide pur hypothétique est obtenu par corrélation tel qu'il est montré sur la figure (4).

La fugacité du soluté divisée par sa pression critique est portée en fonction de la température réduite du soluté.

Les fugacités dans la figure (4) sont données pour une pression totale de une atmosphère.

Si la solution est à une haute pression, une correction doit être apportée à la valeur de la fugacité sur la figure (4), ainsi:

$$f_2^{\text{OL}} = f_2^{\text{OL}} \exp \frac{v_2^{\text{L}}(p-1)}{RT} \quad (105)$$

(à pression totale P) (de la figure 4) où P est en atmosphère.

L'équation (103) contient le terme ϕ_1 qui représente la fraction de volume du solvant.

Si la pression partielle du gaz n'est pas élevée, x_2 est généralement petit et ainsi ϕ_1 tendra vers l'unité.

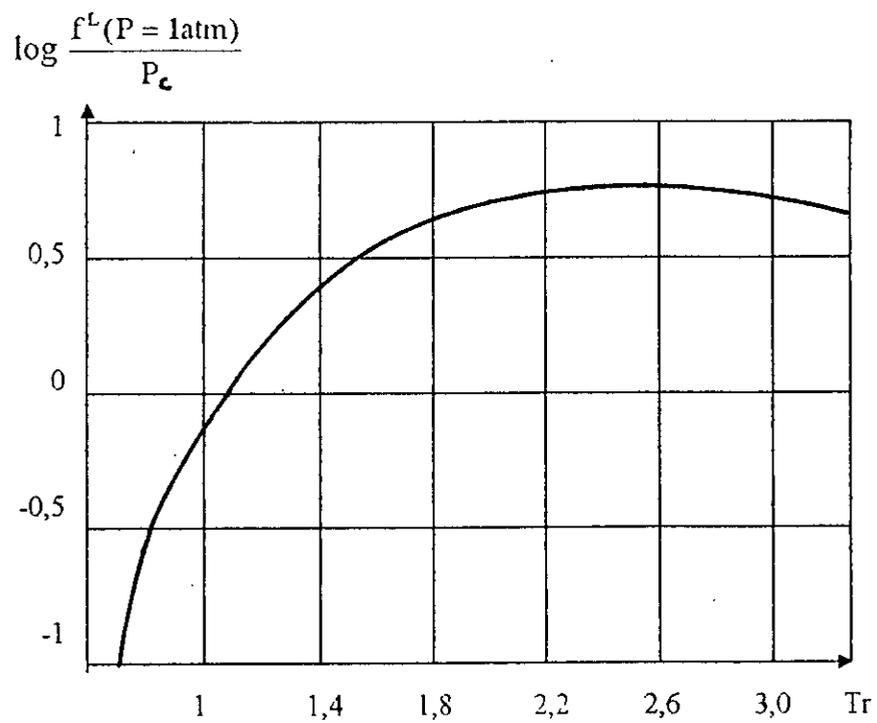


Fig4: Fugacité de liquide hypothétique à une pression de 1 atm (réf. 37)

1-5-6- Calcul de la solubilité des gaz à partir des données de littérature: (50, 51)

La solubilité des gaz dans les liquides dépend étroitement de la température, c'est pourquoi la fraction molaire x_2 est généralement corrélée en portant $-RT \ln x_2$ en fonction de T .

Plusieurs équations ont été proposées en ce sens. Wilhelm et Battino (51) utilisèrent les relations:

$$-RT \ln x_2 = A_0 + A_1 T \quad (106)$$

où A_0 et A_1 sont des constantes pour quelques systèmes. Pour d'autres systèmes où les données d'expériences sont particulièrement précises dans une gamme de température données, l'expression suivante est utilisée:

$$-RT \ln x_2 = A'_0 + A'_1 T + A'_2 T^2 \quad (107)$$

où A'_0 , A'_1 et A'_2 sont des constantes dont les valeurs sont tabulées en (réf 41).

La dépendance température-solubilité peut être aussi illustrée par l'expression: $-R \ln x_2 = A + B/T + C \ln T + DT$ (108)

Où T est la température en Kelvin, A , B , C et D sont des constantes dépendant du système.

Dans cette dernière relation proposées par Glem (17), l'inclusion du quatrième terme dépend de la précision et du nombre des points.

Benson et Krause (8), proposent une équation de la forme:

$$-\ln x_2 = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} + \dots + \frac{a_n}{T^n} \quad (109)$$

a_0, a_1, \dots, a_n , étant des constantes.

Cependant, Wilhelm et Al (50) note que l'équation (108) corrèle la solubilité et la température avec un haut degré de précision.

De plus, la différentiation de cette équation conduit à quelques fonctions thermodynamiques, telles que:

$$\Delta H_2^0 = -B + CT + DT^2 \quad (110)$$

$$\Delta S_2^0 = A + C_p C \ln T + 2 DT \quad (111)$$

$$\Delta G_2^0 = \Delta H_2^0 - T\Delta S_2^0 \quad (112)$$

où :

ΔH_2^0 est la variation de l'enthalpie standard de la solution.

ΔS_2^0 est la variation de l'entropie standard de la solution.

ΔG_2^0 est la variation de l'énergie de Gibbs de la solution.

Dans un intervalle de température réduit où ΔH_2^0 peut-être considérée comme constante, la solubilité $x_2(T)$ à la température T se calcule d'après:

$$\ln \frac{x_2(T)}{x_2(T_0)} = \frac{\Delta H_2^0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

à conditions de connaître $x_2(T_0)$, T_0 et ΔH_2^0 .

D'autres chercheurs ont effectué des travaux sur la variation de la solubilité des gaz dans les liquides avec la température. Les résultats de ces travaux sont donnés dans les références (1, 10, 15, 16, 18, 29, 32).

1-5-7- Effet de température sur la solubilité des gaz: (47, 41)

L'effet de la température sur les solubilités est variable: Cuber et Prausnitz ont étudié la solubilité de l'hydrogène, du méthane et de l'éthane dans divers solvants organiques entre 25 et 200°C; d'après leurs résultats, la solubilité de l'hydrogène croît avec la température, alors que celle de l'éthane décroît et celle du méthane passe par un minimum.

D'après ces auteurs, on doit pouvoir observer un tel minimum pour la solubilité de n'importe quel gaz dans n'importe quel solvant apolaire à pression modérée si on choisit l'intervalle de température.

Théoriquement, à partir de la constante de Henry, on peut établir la loi de variation de cette constante avec la température.

$$\left(\frac{\partial \ln H}{\partial T} \right)_P = \frac{h_2^L - h_2^g}{RT^2} \quad (113)$$

Dans cette expression, le numérateur est l'enthalpie molaire de dissolution du gaz parfait, dans la phase liquide à dilution infinie. On peut en déduire l'influence de la température sur la solubilité des gaz.

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \text{Ln}x_2\right)_P = -\frac{\bar{h}_2^v - \bar{h}_2^{L\infty}}{RT^2} \quad (114)$$

ou:

$$\left(\frac{\partial \text{Ln}x_2}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right)_P = \frac{\bar{h}_2^v - \bar{h}_2^{L\infty}}{R}$$

Dans la mesure où le terme $\bar{h}_2^v - \bar{h}_2^{L\infty}$ ne dépend pas de la température, dans un système d'axes $\left(\text{Ln}x_2, \frac{1}{T}\right)$ la variation de la solubilité avec la température est approximativement linéaire et la pente est égale à l'enthalpie de dissolution à dilution infinie, changée de signe et divisé par la constante R.

Cette relation n'est cependant valable que pour les faibles solubilités puisque l'on a admis que le coefficient d'activité est égal à n. De l'expression il ressort que la règle générale est une diminution de la solubilité quand la température augmente.

En fait, les mesures expérimentales de Prausnitz (38), Tabeshita (43) et Wilhelm (50) ont montré que pour les gaz rares par exemple, cette solubilité passe par un minimum, et plus généralement, on considère que:

- Si $x_2 < 10^{-3}$ la solubilité augmente avec la température
- Si $x_2 > 10^{-3}$ la solubilité diminue avec la température

1-5-8- Solubilité à haute pression: (47, 41)

Les lois citées jusqu'ici n'étaient valables que pour des pressions modérées, l'erreur commise en les utilisant aux pressions élevées est considérable même lorsque le titre à saturation x_A^* reste petit.

$$\text{Ln} \frac{f_A}{x_A^*} = \text{Ln}H + \frac{v_A(P_{\text{tot}} - P_B^S)}{RT} \quad (115)$$

Dans cette équation, H, est la constante de Henry, P_B^S est la pression de vapeur saturante du solvant pur.

P_{tot} la pression totale; \bar{v}_A est le volume molaire partiel du soluté A à dilution infinie en phase liquide.

L'équation (115) n'est valable que lorsque le titre molaire x_A^* reste très petit devant 1. Cette restriction est d'autant plus astreignante que soluté et solvant sont de natures chimiques plus différentes. Lorsqu'elle n'est pas vérifiée, on peut utiliser l'équation suivante proposée par Orentliker et Prausnitz.

$$\ln \frac{f_A}{x_A^*} = \ln H + \frac{\bar{v}_A (P_{\text{tot}} - P_B^s)}{RT} + \frac{A(x_B^2 - 1)}{RT} \quad (116)$$

Cette équation a l'inconvénient de faire intervenir un terme A dépendant du couple AB.

Pour le cas particulier important de la solubilité de l'hydrogène dans les solvants organiques sous pression, un travail récent de Sebastien, Lin et Chao où ces auteurs représentent la fugacité f_A de l'hydrogène par une formule du type:

$$\ln \frac{f_A}{x_A^*} = \ln \left(\frac{f_A}{x_A^*} \right)_{P=0} + \frac{P \bar{V}_A}{RT} \quad (117)$$

1-5-9- Cas des mélanges de solvants: (39, 40)

Pour obtenir la solubilité d'un gaz dans un mélange de solvants B_i , Reid, Prausnitz et Sherwood conseillent d'estimer la constante de Henry H du mélange à partir des constantes de Henry H_i relatives aux différents solvants:

$$\ln H_{\text{mél}} = \sum_i x_i \ln H_i \quad (118)$$

Cette relation (118) est rigoureuse si le mélange des solvants est un mélange idéal; elle constitue une approximation acceptable même pour les mélanges non idéaux.

1-5-10- Méthodes thermodynamiques de détermination de solubilités: (47, 34, 41)

Ces dernières années ont vu apparaître des outils thermodynamiques puissants permettant de décrire avec peu de paramètres empiriques le comportement à l'équilibre de mélanges.

Citons en particulier la théorie "UNIQUAC" (Universal Quasi Chemical) qui part d'une hypothèse sous la forme de l'enthalpie libre d'excès.

Pour décrire un équilibre binaire, cette méthode ne requiert, en plus des données relatives aux deux composants, que de deux paramètres relatifs au mélange.

Comme on s'appuie sur un modèle justifié théoriquement, on peut déterminer les dits paramètres à partir de quelques points expérimentaux et extrapoler à d'autres températures et pressions totales. Si on n'a aucune donnée expérimentale, on peut estimer les paramètres nécessaires à l'utilisation d'UNIQUAC à l'aide d'une méthode de contribution de groupes, elle aussi récente, appelée "UNIFAC" (Universal Functional Group Activity Coefficient).

En raison de la complexité mathématique de ces méthodes destinées au travail sur ordinateur, il n'est pas question de les présenter en détail ici.

1-5-11- Solubilités dans les liquides électrolytiques: (47, 38)

Lorsque de l'eau contient des sels dissous, la solubilité d'un gaz s'en trouve affectée; la solubilité peut être abaissée ou accrue.

Van Krevelen et Hoftijzer proposent d'utiliser l'expression suivante originellement proposée par Setchenow qui relie la constante de Henry en présence d'un sel à sa valeur en l'absence de sel et à la force ionique de la solution:

$$\log_{10} \frac{H}{H_0} = h \cdot I \quad (119)$$

H est la constante de Henry en présence de sel.

H_0 est la constante de Henry en l'absence de sel.

I est la force ionique de la solution et est défini de la manière suivante:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (120)$$

Où C_i est la concentration des ions de valence Z_i

Le coefficient de sel (Salting coefficient) est la somme des contributions du gaz et des amines et cations présents:

$$h = h_+ + h_- + h_G \quad (121)$$

Lorsqu'on est en présence d'un mélange de plusieurs sels, Danckwerts propose d'utiliser une expression de la forme:

$$\log_{10} \frac{H}{H_0} = \sum h_i I_i \quad (122)$$

PARTIE EXPERIMENTALE

2- Partie expérimentale et calculs:

2.1- Introduction:

Dans la majorité des applications pratiques, la connaissance des valeurs de solubilité de gaz dans les liquides avec une précision de 1% est suffisante.

Cependant une meilleure précision est requise pour les études théoriques.

Ainsi quelques publications donnent des valeurs avec une précision de 0,5%, mais il existe des valeurs de solubilité incertaines d'où le besoin d'élaborer des méthodes précises et fiables pour la mesure de solubilité des gaz dans les liquides.

Le but de ce travail est de réaliser un appareil pour des mesures précises et rapides de solubilité des gaz dans des solvants organiques ou inorganiques.

Pour cela, nous avons eu recours à plusieurs revues (Vosmansky (49), Battino (4) et Ben-Naïm Baer (7) pour opter en faveur de la méthode de saturation volumétrique et manométrique.

Le test de l'appareil est fait par comparaison des valeurs de solubilité déduite du volume de gaz dissous avec des valeurs de solubilités trouvés par différentes corrélations.

Puis nous nous sommes proposé d'étudier dans un premier temps: Les solubilités gaz-eau puis CO₂-alcane qui sont des systèmes sans réactions chimiques.

La dernière partie consiste à l'étude des systèmes CO₂-amines par mesure des solubilités du dioxyde de carbone dans l'éthylamine, le diisopropylamine et l'éthanolamine. Ces systèmes sont accompagnés par des réactions chimiques.

2.2- Appareillage:

Les principales parties de l'appareil sont:

- Une cellule d'équilibre 1 plongeant dans un thermostat.
- Une colonne à gaz 2 se terminant par un réservoir de mercure 3 pour la mesure du volume de gaz dissout.
- Un manomètre 4 avec un réservoir de pression de référence 10.
- Une alimentation avec un ballon de saturation 5, dans lequel le gaz est saturé par la vapeur de solvant.
- Une ligne de connection 6 pour le remplissage dans la cellule du liquide.
- Une conduite 7 reliée à la pompe à vide 8.

Les substances testées dans l'appareil sont en contact avec la verrerie seulement. Le gaz entre en plus en contact avec la surface du mercure.

Le solvant n'est pas affecté par la graisse se trouvant dans les différentes parties de l'appareil, alors que tout contact entre le gaz et la graisse doit être éliminé.

La présente variante de l'appareil: une colonne à gaz d'environ 50cm³ et une cellule d'équilibre d'environ 200cm³ est proposée pour des solubilités faibles et moyennes.

Les différentes parties de l'appareil sont reliées par des rodages de telle sorte qu'en peut, suivant l'estimation des solubilités, changer la colonne à gaz et la cellule d'équilibre afin d'améliorer la précision des mesures.

La cellule d'équilibre est représentée sur la figure 6.

Avant d'être insérée dans l'appareil, elle doit être calibrée à la température de travail en pesant de l'eau distillée pour chaque graduation.

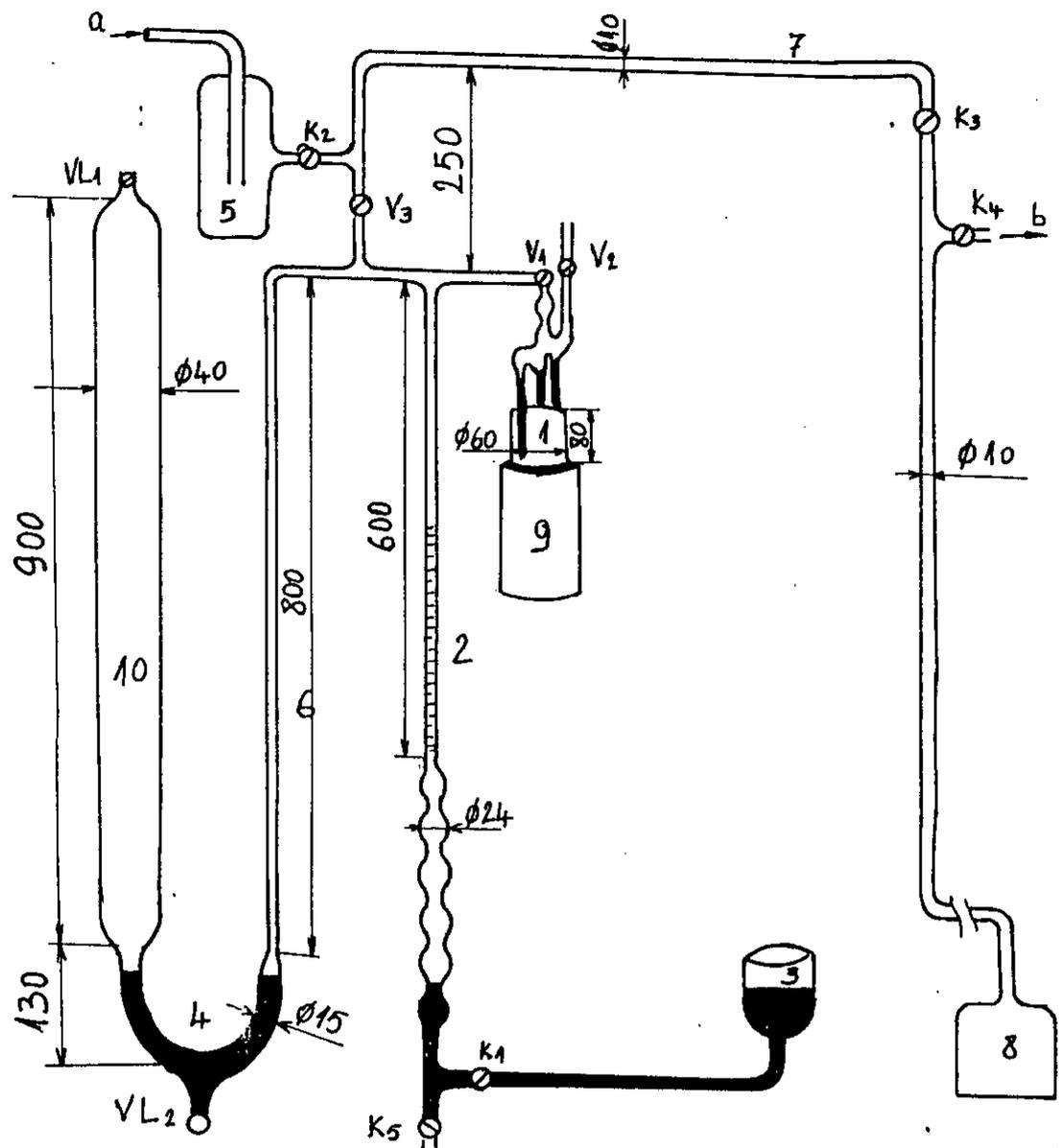
La colonne à gaz consiste en une microburette avec six ballons dans la partie inférieure. Les volumes entre deux graduations successives sur le tube reliant les ballons, en comptant du bas sont respectivement, en centimètres cube:

7,5 - 7 - 6,5 - 6,5 - 7,5

Ils sont déterminés de façon précise en pesant la quantité correspondante de mercure déchargée.

Le manomètre 4 sert à ajuster la pression à celle du réservoir de pression de référence 10.

La pression atmosphérique au début de l'expérience, c'est à dire la pression de référence est lue sur le baromètre du laboratoire.



Ech : 1:9

Figure 5: Appareil pour la mesure de solubilité de gaz dans les liquides

- | | | | | | |
|----|------------------------------------|--|-----------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | Cellule d'équilibre | 6 | tube | K ₁ -K ₄ | Robinet à vide |
| 2 | Colonne à gaz | 7 | conduite pour le vide | a | Alimentation en gaz |
| 3 | Réservoir de mercure | 8 | pompe à vide | b | Sortie vers les pièges réfrigérants |
| 4 | Manomètre | 9 | agitateur | | |
| 5 | Ballon de saturation | V ₁ -V ₄ , VL ₁ , VL ₂ | Vannes à vide | | |
| 10 | Réservoir de pression de référence | | | | |

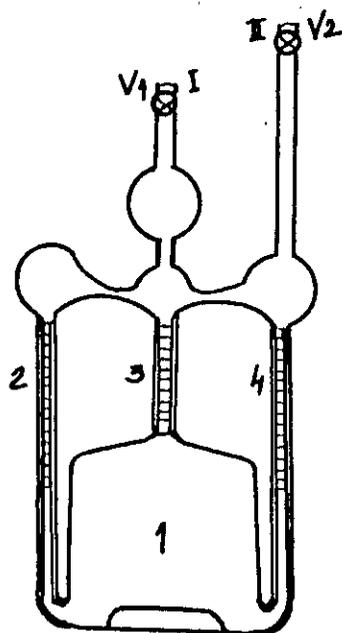


Figure 6: Cellule d'équilibre

1	Cellule d'équilibre	I	Sortie vers le système burette-manomètre
2-4	Capillaires gradués	II	Sortie vers le dispositif de degazage
5	Barreau magnétique	V ₁ -V ₂	Robinets à vide

2.3- Mode opératoire:

Le niveau du mercure dans la partie inférieure de la colonne 2 (fig.5) est ajusté sur une position convenablement choisie entre les ballons de façon à déterminer le volume du gaz dissout.

On fait passer le gaz pendant environ 10 minutes à travers le liquide dans le ballon de saturation S afin d'éliminer l'air.

En fermant le robinet V_1 , le liquide est transféré dans la cellule d'équilibre puis partiellement dégazé à l'aide d'un vide poussé.

On ferme le robinet V_2 , le vide sera ensuite réalisé dans l'appareil jusqu'à obtenir un vide de l'ordre de 260 millimètres de mercure.

L'admission du gaz dans l'appareil est contrôlé de sorte que le gaz barbote doucement à travers le liquide dans le ballon S et devient saturé avec la vapeur du liquide.

Quand le niveau du ménisque dans la section droite du manomètre est égalisé, les robinets V_3 et VL_1 seront fermés et la pression atmosphérique est établie. Le gaz est en contact avec le solvant au niveau de la cellule et la dissolution n'est pas encore amorcée.

La dissolution du gaz commence quand l'agitateur est actionné à grande vitesse, ce qui force le liquide à monter par les capillaires 2 et 4 (fig.6) et descendre encore dans la cellule 1 par le bas du capillaire 3.

La perte de pression dans l'appareil produite par la dissolution rapide du gaz est continuellement compensée par un apport de mercure du réservoir vers la colonne à gaz de façon à maintenir constante la pression initiale.

Après 20 à 30 minutes (selon la solubilité du gaz) plus de 95% du gaz est dissout, l'agitation du solvant est alors maintenue à une vitesse suffisante pour permettre le renouvellement continu de la surface du liquide.

L'établissement du véritable état d'équilibre (après environ 1 à 2 heures) a lieu quand le niveau de mercure dans la colonne à gaz reste le même après

augmentation (ou diminution) du niveau au dessus (ou au dessous) de la valeur d'équilibre après agitation du solvant et après ajustement de la pression initiale.

2.4- Solubilité de l'azote dans l'eau et dans des solvants organiques:

2.4.1- Calcul de solubilité de gaz dans des solvants purs à partir des données d'expériences:

L'appareil ainsi réalisé est testé en mesurant la solubilité de l'azote dans quelques solvants et sous les conditions de température suivantes:

Système azote-cyclohexane à 289 K.

Système azote-benzène à 295 K.

Système azote-toluène à 298 K.

Système azote-eau à 299 K.

La pureté des solvants est mesurée par l'indice de réfraction et la densité.

Produit	Cyclohexane	Benzène	Toluène
Pureté			
Indice de réfraction η_d^{20}	1,424	1,5025	1,4960
Densité d_4^{20}	0,774	0,874	0,867

La pression d'expérience est 759 mm de mercure. Cette pression est lue sur un baromètre installé dans ce local.

Dans une première approche, l'évaluation de la solubilité de l'azote dans les différents solvants se fera en supposant que la phase vapeur a un comportement idéal, la correction de Poynting négligeable et la solution du gaz dans le liquide est infiniment diluée.

En tenant compte de ces hypothèses, la solubilité se calcule à partir:

- du volume initial du liquide V_i^L dans la cellule d'équilibre.

- du volume final du liquide V_f^L dans la cellule d'équilibre.
- de la variation du volume de gaz ΔV^G dans la colonne à gaz.
- de la pression totale de l'équilibre (P).
- de la température de travail (T).
- de la pression de vapeur du liquide pur (P_1^S) à la température T.
- du volume molaire du solvant pur (v_1^0) à la température T.

2.4.1.1- Données expérimentales d'équilibre:

Pour chaque expérience nous utiliserons un volume initial de liquide V_i^L égal à 100cm^3 . Les autres paramètres déterminés à partir de l'expérience, c'est à dire V_f^L , ΔV^G et P seront regroupés pour chaque système étudié dans les tableaux suivants:

Tableau 1:

DONNEES EXPERIMENTALES D'EQUILIBRE DU SYSTEME AZOTE- CYCLOHEXANE A 28,9 K

Essai	P mmHg	$\Delta V^G \text{ cm}^3$	$V_f^L \text{ cm}^3$
1	758	15,5	100
2	759	15,2	100
3	758	15,4	100
4	760	15,6	100
5	760	15,5	100

Tableau 2:

**DONNEES EXPERIMENTALES D'EQUILIBRE DU SYSTEME AZOTE-
BENZIENE A 295 K**

Essai	P mmHg	$\Delta V^G \text{ cm}^3$	$V_f^L \text{ cm}^3$
1	758	10	100
2	755	10,3	100
3	756	10,2	100
4	755	10,3	100
5	756	10,1	100

Tableau 3:

**DONNEES EXPERIMENTALES D'EQUILIBRE DU SYSTEME AZOTE-
TOLUENE A 298 K**

Essai	P mmHg	$\Delta V^G \text{ cm}^3$	$V_f^L \text{ cm}^3$
1	754	10,5	100
2	755	10,3	100
3	754	10,2	100
4	756	10,3	100
5	756	10,1	100

Tableau 4:

DONNEES EXPERIMENTALES D'EQUILIBRE DU SYSTEME AZOTE-EAU A

299 K

Essai	P mmHg	ΔV^G cm ³	V_f^L cm ³
1	757	1,5	100
2	757	1,6	100
3	757	1,6	100
4	755	1,7	100
5	755	1,7	100

2.4.1.2- Estimation de la pression de vapeur des solvants:

La pression de vapeur P_1^S du solvant peut être calculée à partir de l'équation d'Antoine (parmi d'autres équations qui existent dans la littérature) dans laquelle les pressions de vapeur sont d'ordinaire exprimées en millimètres de mercure et les températures en degré celsius:

$$\log P_1^S = A - (B/(C+t))$$

Où A, B et C sont des constantes dépendant de la nature du solvant.

L'annexe 2 fournit des valeurs de ces constantes pour quelques solvants.

Cette équation donne des valeurs de pressions de vapeur avec une excellente précision dans le domaine des faibles pression (de 10 à 1500 millimètres de mercure).

Dans le tableau 5, nous donnons les valeurs des constantes A, B et C pour les solvants utilisés durant les expériences, ainsi que celles de leur tension de vapeur.

Tableau 5:

EQUATION D'ANTOINE

$$\log P_1^s = A - (B/(C+t))$$

Solvant	A (mmHg)	B (mmHg°C)	C (°C)	t (°C)	P ₁ ^s (mmHg)
Cyclohexane	6,84498	1203,526	222,863	16	64,0
Benzène	6,90565	1211,033	220,79	22	82,73
Toluène	6,95464	1344,8	219,482	25	28,4
Eau	7,96681	1668,21	228	26	25,0

2.4.1.3- Volume molaire des solvants purs:

Les volumes molaires des solvants purs (v_1^0) sont donnés par E. Wilhelm et R. Battino (51). Le tableau 6 regroupe ces valeurs pour les solvants utilisés lors des expériences.

Tableau 6:

VOLUME MOLAIRES DES SOLVANTS PURS (v_1^0) EN CM³/MOLE:

Substances	Température K	v_1^0 cm ³ /mole
Cyclohexane	289	107,3
Benzène	295	88,6
Toluène	298	106,1
Eau	299	18,0

2.4.1.4- Valeurs des facteurs de solubilité:

La fraction molaire du gaz dissout, X_2 , à une pression partielle du gaz de $P_2 = P - P_1^S$, et à une température T , est calculée d'après:

$$X_2(P_2) = \frac{n_2^G}{n_2^G + n_1^L}$$

où n_2^G est le nombre de moles de gaz dissout:

$$n_2^G = \frac{P_2 (\Delta V^G + V_f^L - V_i^L)}{R.T}$$

et n_1^L est le nombre de moles du liquide:

$$n_1^L = \frac{V_i^L}{v_1^0} + \frac{P_1^S (\Delta V^G + V_f^L - V_i^L)}{R.T}$$

Pour pouvoir comparer avec les données de la *littérature*, la fraction molaire du gaz dans la phase liquide est évaluée pour une pression partielle de 760 millimètres de mercure:

$$X_2^N = \frac{760 \cdot X_2}{P_2}$$

La constante de Henry $H_{2,1}$ pour la gaz dissout dans le solvant sous les conditions de l'expérience se calcule d'après:

$$H_{2,1} = \frac{P_2}{X_2}$$

Des différentes définitions du coefficient d'Ostwald introduites dans la littérature, nous utiliserons celle qui se base sur les concentrations, qui peut-être reliée aux quantités déterminées expérimentalement.

$$L = \frac{\Delta V^G + V_f^L - V_i^L}{V_f^L}$$

Les tableaux 7 à 10 donnent les résultats des calculs pour : X_2 , X_2^N , $H_{2,1}$ et L pour chaque système.

Tableau 7:

SOLUBILITE DE L'AZOTE DANS LE CYCLOHEXANE A 289 K

Résultats de calcul des facteurs de solubilité:

Essai N°	$X_2 \cdot 10^4$	$X_2^N \cdot 10^4$	$H_{2,1} \cdot 10^3 \text{ atm}$	L
1	6,4310	7,0123	1,4261	0,155
2	6,3164	6,8775	1,4540	0,152
3	6,3903	6,9679	1,4351	0,154
4	6,4918	7,0584	1,4167	0,156
5	6,4503	7,0132	1,4258	0,155
Valeur moyenne	6,4159	6,9858	1,4315	0,1544

Tableau 8:

SOLUBILITE DE L'AZOTE DANS LE BENZENE A 295 K;

Résultats de calcul de solubilité:

Essai N°	$X_2 \cdot 10^4$	$X_2^N \cdot 10^4$	$H_{2,1} \cdot 10^3 \text{ atm}$	L
1	3,3380	3,6600	2,7317	0,100
2	3,4238	3,7711	2,6520	0,103
3	3,3950	3,7340	2,6780	0,102
4	3,4237	3,7340	2,6520	0,103
5	3,3620	3,6972	2,7041	0,101
Valeur moyenne	3,3885	3,7193	2,6835	0,1018

Tableau 9:

SOLUBILITE DE L'AZOTE DANS LE TOLUENE A 298 K;

Résultats de calcul des facteurs de solubilité:

Essai N°	$X_2 \cdot 10^4$	$X_2^N \cdot 10^4$	$H_{2,1} \cdot 10^3$ atm	L
1	4,4035	4,5569	2,1944	0,105
2	4,3254	4,4470	2,2371	0,103
3	4,2777	4,4268	2,2589	0,102
4	4,3314	4,4702	2,2370	0,103
5	4,2473	4,3835	2,2813	0,101
Valeur moyenne	4,3171	4,4569	2,2417	0,1028

Tableau 10:

SOLUBILITE DE L'AZOTE DANS L'EAU A 294 K.

Résultats de calcul des facteurs de solubilité:

Essai N°	$X_2 \cdot 10^5$	$X_2^N \cdot 10^5$	$H_{2,1} \cdot 10^4$ atm	L
1	1,0700	1,1012	9,0814	0,015
2	1,1414	1,1770	8,5133	0,016
3	1,1414	1,1770	8,5133	0,016
4	1,2127	1,2514	7,9911	0,017
5	1,2127	1,2514	7,9911	0,017
Valeur moyenne	1,15564	1,1916	8,4180	0,0162

2.4.1.5- Calcul d'erreur:

La solubilité du gaz dans le solvant à une pression partielle du gaz P_2 et à la température T , exprimée en fraction molaire, s'écrit:

$$X_2 = \frac{n_2^G}{n_2^G + n_1^L}$$

En appliquant le théorème relative aux erreurs nous pouvons écrire:

$$\frac{\Delta X_2}{X_2} = \frac{\Delta n_2^G}{n_2^G} + \frac{\Delta(n_2^G + n_1^L)}{n_2^G + n_1^L}$$

$$\frac{\Delta X_2}{X_2} = \frac{\Delta n_2^G}{n_2^G} + \frac{\Delta n_2^G}{n_2^G + n_1^L} + \frac{\Delta n_1^L}{n_2^G + n_1^L}$$

$$\frac{\Delta X_2}{X_2} = \frac{\Delta n_2^G}{n_2^G} + \frac{\Delta n_2^G}{n_2^G + n_1^L} \cdot \frac{n_2^G}{n_2^G} + \frac{\Delta n_1^L}{n_2^G + n_1^L} \cdot \frac{n_1^L}{n_1^L}$$

En utilisant la relation de définition de la solubilité X_2 nous aboutissons à:

$$\frac{\Delta X_2}{X_2} = \frac{\Delta n_2^G}{n_2^G} (1 + X_2) + \frac{\Delta n_1^L}{n_1^L} (1 - X_2)$$

Evaluons: $\frac{\Delta n_2^G}{n_2^G}$ et $\frac{\Delta n_1^L}{n_1^L}$

$$\frac{\Delta n_2^G}{n_2^G} = \frac{\Delta P_2}{P_2} + \frac{\Delta(\Delta V_G + V_f^L - V_i^L)}{\Delta V^G + V_f^L - V_i^L} + \frac{\Delta T}{T}$$

$$\frac{\Delta n_2^G}{n_2^G} = \frac{\Delta P_2}{P_2} + \frac{\Delta(\Delta V_G + V_f^L - V_i^L)}{\Delta V^G + V_f^L - V_i^L} + \frac{\Delta T}{T}$$

Nous considérons que l'erreur absolue sur les différents volumes (ΔV^G , V_f^L , V_i^L) est la même et égale à ΔV .

Nous aurons alors:

$$\frac{\Delta n_2^G}{n_2^G} = \frac{\Delta P_2}{P_2} + 3 \cdot \frac{\Delta V}{\Delta V^G + V_f^L - V_i^L} + \frac{\Delta T}{T}$$

Pour la même façon, nous trouverons:

$$\frac{\Delta n_1^L}{n_1^L} = \frac{\Delta V_i^L}{V_i^L} + \frac{\Delta v_1^0}{v_1^0} + \frac{\Delta P_1^S}{P_1^S} + 3 \cdot \frac{\Delta V}{\Delta V^G + V_f^L - V_i^L} + \frac{\Delta T}{T}$$

Pour les calculs, nous prendrons les erreurs absolues suivantes:

$$\Delta P_2 = 1 \text{ mmHg.}$$

$$\Delta P_1^S = 0,3 \text{ mmHg.}$$

$$\Delta V = 0,5 \text{ Cm}^3.$$

$$\Delta v_1^0 = 0,5 \text{ cm}^3/\text{mole.}$$

$$\Delta T = 0,5 \text{ K.}$$

Sachant que:

$$X_2^N = \frac{760 \cdot X_2}{P_2}$$

$$H_{2,1} = \frac{P_2}{X_2}$$

$$L = \frac{\Delta V^G + V_f^L - V_i^L}{V_f^L}$$

Nous trouverons en faisant un calcul similaire, les expressions suivantes pour les erreurs relatives respectives:

$$\frac{\Delta X_2^N}{X_2^N} = \frac{\Delta X_2}{X_2} + \frac{\Delta P_2}{P_2}$$

$$\frac{\Delta H_{2,1}}{H_{2,1}} = \frac{\Delta X_2}{X_2} + \frac{\Delta P_2}{P_2}$$

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{3\Delta V}{\Delta V^G + V_f^L - V_i^L} + \frac{\Delta V}{V_f^L}$$

Pour avoir une idée claire sur les résultats qui seront présentés ci-après, nous donnons un exemple détaillé de calcul pour le système azote-Cyclohexane : (1° essai).

Données d'équilibre:

$$P_2 = 694 \text{ mmHg.}$$

$$P_1^S = 64 \text{ mmHg.}$$

$$\Delta V^G = 15,5 \text{ cm}^3.$$

$$V_i^L = 100 \text{ cm}^3.$$

$$V_f^L = 100 \text{ cm}^3.$$

$$v_1^0 = 107,3 \text{ cm}^3/\text{mole.}$$

$$T = 289 \text{ K.}$$

$$X_2 = 6,4310 \cdot 10^{-4}.$$

$$X_2^N = 7,0123 \cdot 10^{-4}.$$

$$H_{2,1} = 1,4261 \cdot 10^3 \text{ atm.}$$

$$L = 0,155$$

$$\frac{\Delta n_2^G}{n_2^G} = \frac{1}{694} + 3 \frac{0,1}{15,5 + 100 - 100} + \frac{0,5}{289} = 0,0225$$

$$\frac{\Delta n_1^L}{n_1^L} = \frac{0,1}{100} + \frac{0,5}{107,3} + \frac{0,3}{64} + 3 \frac{0,1}{15,5 + 100 - 100} + \frac{0,5}{289} = 0,0314$$

$$\frac{\Delta X_2}{X_2} = 0,0225 (1 + 6,4310 \cdot 10^{-4}) + 0,0314 (1 - 6,4310 \cdot 10^{-4}) = 0,0539$$

$$\Delta X_2 = 3,46 \cdot 10^{-5}$$

$$X_2 = (64,31 \pm 3,46) \cdot 10^{-5}$$

Le calcul d'erreur sur la solubilité de l'azote dans le Cyclohexane ramenée à une pression partielle d'azote d'une atmosphère, donne:

$$\frac{\Delta X_2^N}{X_2^N} = 0,0539 + \frac{1}{694}$$

$$\frac{\Delta X_2^N}{X_2^N} = 0,0553$$

$$\Delta X_2^N = 3,87 \cdot 10^{-5}$$

$$X_2^N = (70,12 \pm 3,87) \cdot 10^{-5}$$

Nous remarquons dans les expressions précédentes que:

$$\frac{\Delta H_{2,1}}{H_{2,1}} = \frac{\Delta X_2^N}{X_2^N} = 0,0553$$

$$\Delta H_{2,1} = 78,92$$

$$H_{2,1} = (1,4261 \pm 0,0789) \cdot 10^3$$

Enfin pour le coefficient d'Ostwald:

$$\frac{\Delta L}{L} = 3 \cdot \frac{0,1}{15,5 + 100 - 100} + \frac{0,1}{100}$$

$$\frac{\Delta L}{L} = 0,0203$$

$$\Delta L = 3,15 \cdot 10^{-3}$$

$$L = (155 \pm 3,15) \cdot 10^{-3}$$

Le Tableau 11 donne les résultats finaux des valeurs expérimentales des facteurs de solubilité.

Tableau 11: :

SOLUBILITE DES GAZ DANS LES SOLVANTS PURS.

Valeurs des facteurs de solubilité avec les erreurs.

Systeme \ Valeurs	$\frac{\Delta X_2^N}{X_2^N} \%$	$X_2^N \cdot 10^5$	$\frac{\Delta H_{2,1}}{H_{2,1}} \%$	$H_{2,1} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta I_0}{L}$	$L \cdot 10^3$
Azote - Cyclohexane à 289 K	5,53	70,12±3,87	5,53	1,426±0,078	2,03	155±3,2
	5,61	68,78±3,86	5,61	1,454±0,082	2,07	152±3,1
	5,57	69,68±3,88	5,57	1,435±0,082	2,05	154±3,2
	5,51	70,58±3,89	5,51	1,418±0,072	2,02	156±3,1
	5,53	70,13±3,89	5,53	1,426±0,075	2,04	155±3,2
Azote - benzène à 295 K	7,66	36,60±2,80	7,66	2,732±0,209	3,10	100±3,1
	7,48	37,71±2,82	7,48	2,652±0,198	3,01	103±3,1
	7,54	37,34±2,82	7,54	2,678±0,202	3,04	102±3,1
	7,49	37,34±2,79	7,49	2,652±0,198	3,01	103±3,1
	7,60	36,97±2,81	7,60	2,704±0,205	3,07	101±3,1
Azote - toluène à 298 K	7,95	45,57±3,62	7,95	2,194±0,174	2,96	105±3,1
	8,06	44,47±3,58	8,06	2,237±0,180	3,01	103±3,1
	8,11	44,27±3,57	8,11	2,259±0,183	3,04	102±3,1
	8,06	44,70±3,60	8,06	2,237±0,180	3,01	103±3,1
	8,18	43,84±3,59	8,18	2,281±0,186	3,07	101±3,1
Azote - eau à 294 K	24,68	11,01±2,70	24,68	90,81±22,4	20,10	15±3,0
	22,19	11,77±2,84	22,19	85,13±18,8	18,85	16±3,0
	22,19	11,77±2,85	22,19	85,13±11,9	18,85	16±3,0
	19,98	12,51±2,50	19,98	79,91±15,8	19,61	17±3,3
	19,85	12,51±2,48	19,85	79,91±15,8	19,61	17±3,3

2.4.2- Calcul de la solubilité de gaz dans les liquides;

Dans ce cas; la solubilité de l'azote dans les différent solvants, se calculera d'après l'équation (103):

$$\frac{1}{X_2} = \frac{f_2^{OL}}{f_2^G} \exp \frac{v_2^L(\delta_2-\delta_1)^2 \varnothing_1^2}{RT}$$

où f_2^{OL} est la fugacité de l'azote liquide pur (hypothétique); f_2^G la fugacité de l'azote à l'équilibre, v_2^L le volume molaire de l'azote liquide, δ_1 et δ_2 les paramètres de solubilité du solvant et de l'azote respectivement, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Cette expression présente un avantage considérable dans la mesure où elle ne contient que des termes directement calculables à partir de la composition du mélange et des propriétés des constituants purs.

Comme la pression partielle de l'azote n'est pas élevées, la solubilité X_2 sera donc faible et ainsi la fraction volumique \varnothing_1 sera prise comme étant égale à l'unité.

L'équation (103) sera simplifiée et s'écrira donc:

$$\frac{1}{X_2} = \frac{f_2^{OL}}{f_2^G} \exp \frac{v_2^L(\delta_2-\delta_1)^2}{RT}$$

Le calcul de la solubilité sera fait pour une pression partielle du gaz d'une atmosphère, la fugacité f_2^G se réduira donc à la valeur du coefficient de fugacité φ_2 du gaz donné par l'équation (70):

$$\varphi_2 = \exp \frac{B_{22} P}{RT}$$

2.4.2.1- Calcul du second coefficient de Viriel:

Le second coefficient de Viriel B_{22} , s'obtiendra en utilisant la corrélation de Pitzer (équation 54 et 55) sachant que pour l'azote les coordonnées critiques relevées de la référence (2) sont:

- Température critique : $T_c = 125,8 \text{ K}$.
- Pression critique : $P_c = 33,5 \text{ atm}$.
- Facteur acentrique : $\omega = 0,040$.

Pour d'autres gaz, on se référera à l'annexe 3.

Pour le système azote-cyclohexane à 289 k nous aurons:

$$\frac{B_{22}P_c}{RT_c} = \left(\frac{BP_c}{RT_c}\right)^0 + \omega \left(\frac{BP_c}{RT_c}\right)^1$$

$$\left(\frac{B_{22}P_c}{RT_c}\right)^0 = 0,1445 - 0,33T_r^{-1} - 0,1385T_r^{-2} - 0,0121T_r^{-3}$$

$$\left(\frac{B_{22}P_c}{RT_c}\right)^1 = 0,073 - 0,46T_r^{-1} - 0,50T_r^{-2} - 0,097T_r^{-3} - 0,073T_r^{-8}$$

$$\left(\frac{B_{22}P_c}{RT_c}\right)^0 = 0,1445 - 0,33\left(\frac{289}{125,8}\right)^{-1} - 0,1385\left(\frac{289}{125,8}\right)^{-2} - 0,0121\left(\frac{289}{125,8}\right)^{-3}$$

$$\left(\frac{B_{22}P_c}{RT_c}\right)^1 = 0,073 - 0,46\left(\frac{289}{125,8}\right)^{-1} - 0,50\left(\frac{289}{125,8}\right)^{-2} - 0,097\left(\frac{289}{125,8}\right)^{-3} - 0,073\left(\frac{289}{125,8}\right)^{-8}$$

Ce qui donne: $B_{22} = -6,0258 \text{ cm}^3/\text{mole}$

et:

$$\varphi_2 = \exp \frac{B_{22} P}{RT}$$

$$\varphi_2 = \exp \frac{-6,0258 \cdot 10^{-3}}{0,082 \cdot 289}$$

$$\varphi_2 = 0,99974$$

Le tableau 12 donne les résultats de tous les calculs:

Tableau 12:

**CALCUL DU COEFFICIENT DE VIRIEL ET DU COEFFICIENT DE FUGACITÉ
POUR L'AZOTE**

T (K)	$\left(\frac{B_{22}P_c}{RT_c}\right)^0$	$\left(\frac{B_{22}P_c}{RT_c}\right)^1$	$\frac{B_{22}P_c}{RT_c}$	B_{22} cm ³ /mole	φ_2
289	-0,02638	0,170485	-0,01957	-6,0258	0,99974
295	-0,02235	0,17071	-0,01552	-4,7796	0,99980
298	-0,02040	0,17077	-0,01357	-4,1782	0,99983
299	-0,01976	0,17079	-0,01293	-3,9812	0,99984

2.4.2.2- Détermination de la fugacité de l'azote liquide pur:

La fugacité de l'azote liquide à la température de mesure et à une pression de une atmosphère, est évaluée à partir de la figure 4 (paragraphe 1,44), on trouvera:

T	$f_2^{OL}(T, P=1 \text{ atm})$ (atm)
289	222
295	229
298	231
299	232

2.4.2.3- Paramètres de solubilité de solvants et du soluté et volume molaire de l'azote liquide:

Comme il a été signalé au paragraphe 1,4,4, l'annexe 1 donne le volume molaire de soluté à l'état liquide.

$$v_2^L = 32,4 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

et le paramètre de solubilité de l'azote:

$$\delta_2 = 2,58 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Les paramètres de solubilité des solvants à 25°C tirés de la référence (37) sont:

$$\text{Pour le Cyclohexane : } \delta_1 = 8,2 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\text{Pour le benzène : } \delta_1 = 9,16 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\text{Pour le toluène : } \delta_1 = 8,92 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

On trouvera en annexe 4, des valeurs des paramètres de solubilité de quelques solvants à 25°C.

2.4.2.4- Exemple de calcul et résultats:

Avec toutes ces données nous pouvons calculer X_2^N .

La constante de Henry sera:

$$H_{2,1} = \frac{P_2}{X_2^N}$$

avec $P_2 = 1 \text{ atm}$.

Le coefficient d'Ostwald est donné pour l'équation (82).

$$X_2^N = \left[\frac{(RT/P^G) + B_{22}}{L \cdot v_1^0} + 1 \right]^{-1}$$

Comme exemple de calcul, nous prendrons toujours le système azote-cyclohexane:

$$f_2^{OL} = 222 \text{ atm}$$

$$\varphi_2 = 0,99974$$

$$\delta_1 = 8,2 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$T = 289$$

$$v_2^L = 32,4 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

$$\delta_2 = 2,58 \text{ (ca/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$X_2^N = \frac{0,99974}{222 \exp \frac{32,4(2,58 - 8,2)^2}{1,98.289}}$$

$$X_2^N = 7,53.10^{-4}$$

$$H_{2,1} = \frac{1}{7,53.10^{-4}}$$

$$H_{2,1} = 1327,8 \text{ atm}$$

$$L = \frac{\frac{82 \times 289}{1} - 6,0258}{107,3 \left(\frac{1}{7,53.10^{-4}} - 1 \right)}$$

$$L = 0,166$$

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau 13.

Tableau 13:

VALEURS THÉORIQUES DES FACTEURS DE SOLUBILITÉ:

Système	$X_2^N \cdot 10^4$	$H_{2,1}$ atm	L
Azote-Cyclohexane à 289 k	7,53	1327,8	0,166
Azote-benzène à 295 k	3,95	2528,9	0,107
Azote-toluène à 298 k	4,76	2100,2	0,109

2.4.2.5- Cas du système azote-eau:

Pour le cas azote-eau, le calcul précédent ne peut être appliqué. Cependant la solubilité de l'azote dans l'eau est estimée à partir de l'équation, proposée par E. Wilhelm et R. Battino (50).

$$R \ln X_2 = A + B/T + C \ln T + DT$$

Où A, B et C et D sont des coefficients dépendant de la nature et de la pression du gaz.

On trouvera en annexe 5 les valeurs de ces coefficients pour quelques gaz à une pression partielle de une atmosphère.

On constatera alors que pour l'azote:

$$A = -327,850$$

$$B = 16757,6$$

$$C = 42,8400$$

$$D = 0,016745$$

A température de 299 K, on aura la valeur de solubilité suivante:

$$X_2^N = 1,112 \cdot 10^{-5}$$

Ce qui donne pour la constante de Henry.

$$H_{2,1} = 89911,8 \text{ atm}$$

et d'après l'équation (3.2), on trouvera pour le coefficient d'Ostwald.

$$L = 0,015$$

2.4.3- Données de littérature de solubilité de gaz dans les liquides organiques:

Pour pouvoir faire une comparaison objective, nous introduisons dans le tableau 14 les données de solubilité trouvées par E. Wilhelm et R. Battino (51) à une pression de une atmosphère et à une température de 25°C.

Tableau 14:

VALEURS DES SOLUBILITÉ PROPOSÉS PAR E. WILHELM ET R. BATTINO (51)

Système	$X_2^N \cdot 10^4$	$H_{2,1} \text{ atm}$	L
Azote-cyclohexane à 289K	7,45	1361,6	0,164
Azote-benzène à 295 k	4,22	2387,8	0,116
Azote-toluène à 298 k	5,74	1748,2	0,121

2.4.4- Comparaison et interprétation des résultats:

La corrélation donnée par l'équation (103), l'annexe 1 et la figure 4 conduit à de bonnes valeurs de solubilité dans une gamme de température pour des systèmes gaz-liquide non polaires ou faiblement polaires.

Toutefois, il ne faut pas s'attendre à ce qu'une simple corrélation telle que celle-ci fournisse des valeurs hautement fiables, mais dans le cas où les données expérimentales rapportées dans la littérature ne sont pas précises, les valeurs estimées de solubilité sont quelquefois plus correctes ou celles trouvés par expériences.

Par ailleurs, quand de bonnes valeurs de solubilité déterminées expérimentalement existent, la priorité leur est accordée. Dans notre cas, les solubilités des gaz dans les liquides calculées à partir des données d'expériences sont, pour un système donnée reproductibles, cependant elles sont légèrement différentes de celles estimées à partir de l'équation (103), de l'annexe 1 et de la figure 4, qui, elles s'accordent avec les données de la littérature.

Pour plus de clarté, nous donnons dans le tableau 15 une étude comparative des différentes valeurs de solubilité.

Tableau 15:

COMPARAISON DES DIFFERENTES VALEURS DE SOLUBILITE:

Systèmes/Valeurs	$X_2^N \cdot 10^4$	$H_{2,1} \cdot 10^3$	$L \cdot 10^3$	Référence
Azote Cyclohexane à 289 k	6,98	1,43	154,40	Présent travail
	7,45	1,36	163,5	Wilhelm et Battino (51)
	7,53	1,33	166,4	Corrélation(103)
Azote benzène à 295 k	3,72	2,684	101,80	Présent travail
	4,22	2,39	116,31	Wilhelm et Battino (51)
	3,95	2,53	107,98	Corrélation(103)
Azote toluène à 298 k	4,46	2,242	102,8	Présent travail
	5,74	1,748	121,3	Wilhelm et Battino (51)
	4,76	2,100	109,69	Corrélation(103)
Azote eau à 299 k	0,119	84,18	16,20	Présent travail
	0,111	89,91	15,1	Wilhelm et Battino (50)

2.5- Solubilité des gaz dans l'eau:

Les solubilités des gaz dans les liquides ne se distinguent ni par leur nature ni par leurs propriétés des autres solutions liquides. En général, les concentrations des gaz dans ces solutions sont insignifiantes et ces solutions peuvent être considérées comme diluées.

Les solutions aqueuses de gaz possèdent certaines particularités non observés dans d'autres liquides.

Pour cela, l'eau est particulièrement intéressant comme solvant dans l'étude des solubilités gaz-liquides.

La solubilité du gaz dépend, dans une autre large mesure, de la nature du gaz et du solvant, de la température et de la pression.

Nous nous limitons dans notre étude à une pression partielle du gaz d'une atmosphère environ.

En plus, les températures maximales de dissolution ne peuvent dépasser 100°C.

Le choix des gaz est de sorte qu'il n'y ait pas de réactions chimiques gaz-eau comme HCl, SO₃, etc...

En réalité, l'eau ne peut être une substance inerte vis à vis d'un gaz car le système gaz-liquide est toujours un lieu d'interactions moléculaires. Seulement, souvent ces interactions ne peuvent conduire à des réactions chimiques.

A l'aide de l'appareil réalisé, nous avons effectué une étude sur les solubilités dans l'eau et à différentes températures des gaz suivants: CO₂, N₂, O₂, H₂ et He.

Les résultats d'expérience sont regroupés dans les tableaux 16, 17, 18, 19 et 20.

Tableau 16:

SOLUBILITE DU DIOXYDE DE CARBONE DANS L'EAU A DIFFERENTES TEMPERATURES ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS THEORIQUES

T(K)	288	291,5	298	302	306,5	311	315,5
$X_2^N \cdot 10^4$ expérimentale	8,25	7,34	6,15	5,50	4,90	4,50	4,05
$X_2^N \cdot 10^4$ Wilhelm et Battino (50)	7,99	7,18	5,97	5,38	4,91	4,43	4,02

T(K)	319	322,5	326	331	335	340	345,5
$X_2^N \cdot 10^4$ expérimentale	3,75	3,55	3,35	3,10	2,90	2,70	2,50
$X_2^N \cdot 10^4$ Wilhelm et Battino (50)	3,46	3,50	3,25	3,04	2,85	2,79	2,75

Tableau 17:

SOLUBILITE DE L'AZOTE DANS L'EAU A DIFFERENTES TEMPERATURES ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS THEORIQUES:

T(K)	288	292	297,5	302	306,5	309,5
$X_2^N \cdot 10^4$ expérimentale	0,1371	0,1281	0,12030	0,1111	0,1073	0,1021
$X_2^N \cdot 10^4$ Wilhelm et Battino (50)	0,1331	0,1230	0,1136	0,1069	0,1013	0,0982

T(K)	312	316	321,5	325	328	332,5
$X_2^N \cdot 10^4$ expérimentale	0,0999	0,0968	0,0929	0,09008	0,0899	0,0882
$X_2^N \cdot 10^4$ Wilhelm et Battino (50)	0,0958	0,0926	0,0892	0,8747	0,0862	0,084

Tableau 18:

**SOLUBILITE DE L'OXYGENE DANS L'EAU A DIFFERENTES TEMPERATURES
ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS THEORIQUES:**

T(K)	298	302	306,5	312	317,5	322,5
$X_2^N \cdot 10^4$ expérimentale	0,2297	0,2158	0,2010	0,1929	0,1789	0,1740
$X_2^N \cdot 10^4$ Wilhelm et Battino (50)	0,2216	0,2081	0,1953	0,1824	0,1720	0,1644

T(K)	328,5	331	335	340,5	345	350
$X_2^N \cdot 10^4$ expérimentale	0,1626	0,1609	0,1568	0,1536	0,1511	0,1503
$X_2^N \cdot 10^4$ Wilhelm et Battino (50)	0,1573	0,1547	0,1515	0,1479	0,1459	0,1440

Tableau 19:

**SOLUBILITE DE L'HYDROGENE DANS L'EAU A DIFFERENTES
TEMPERATURES ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS THEORIQUES**

T(K)	286	289	291,5	297,5	302	309,5	314
$X_2^N \cdot 10^4$ expérimentale	0,1533	0,1488	0,1467	0,1407	0,1391	0,1344	0,1337
$X_2^N \cdot 10^4$ Wilhelm et Battino (50)	0,1477	0,1441	0,1414	0,1362	0,1318	0,1293	0,1278

T(K)	322	328	331	335,5	336	339,5	347
$X_2^N \cdot 10^4$ expérimentale	0,1314	0,1313	0,1314	0,1319	0,1322	0,1331	0,1355
$X_2^N \cdot 10^4$ Wilhelm et Battino (50)	0,1263	0,1261	0,1262	0,1265	0,1268	0,1275	0,1297

Tableau 20:

**SOLUBILITE DE L'HELIUM DANS L'EAU A DIFFERENTES TEMPERATURES ET
COMPARAISON AVEC LES RESULTATS THEORIQUES**

T(K)	284	287	290,5	294,5	299,5	302	306,5
$X_2^N \cdot 10^4$ expérimentale	0,0179	0,0714	0,0714	0,0701	0,0698	0,0696	0,0696
$X_2^N \cdot 10^4$ Wilhelm et Battino (50)	0,0689	0,0683	0,0678	0,0672	0,0668	0,0667	0,0666

T(K)	309	312	319,5	321,5	326,5	330	342
$X_2^N \cdot 10^4$ expérimentale	0,0696	0,0697	0,0703	0,0707	0,0717	0,0721	0,0700
$X_2^N \cdot 10^4$ Wilhelm et Battino (50)	0,0667	0,0668	0,0674	0,0677	0,0685	0,0691	0,0710

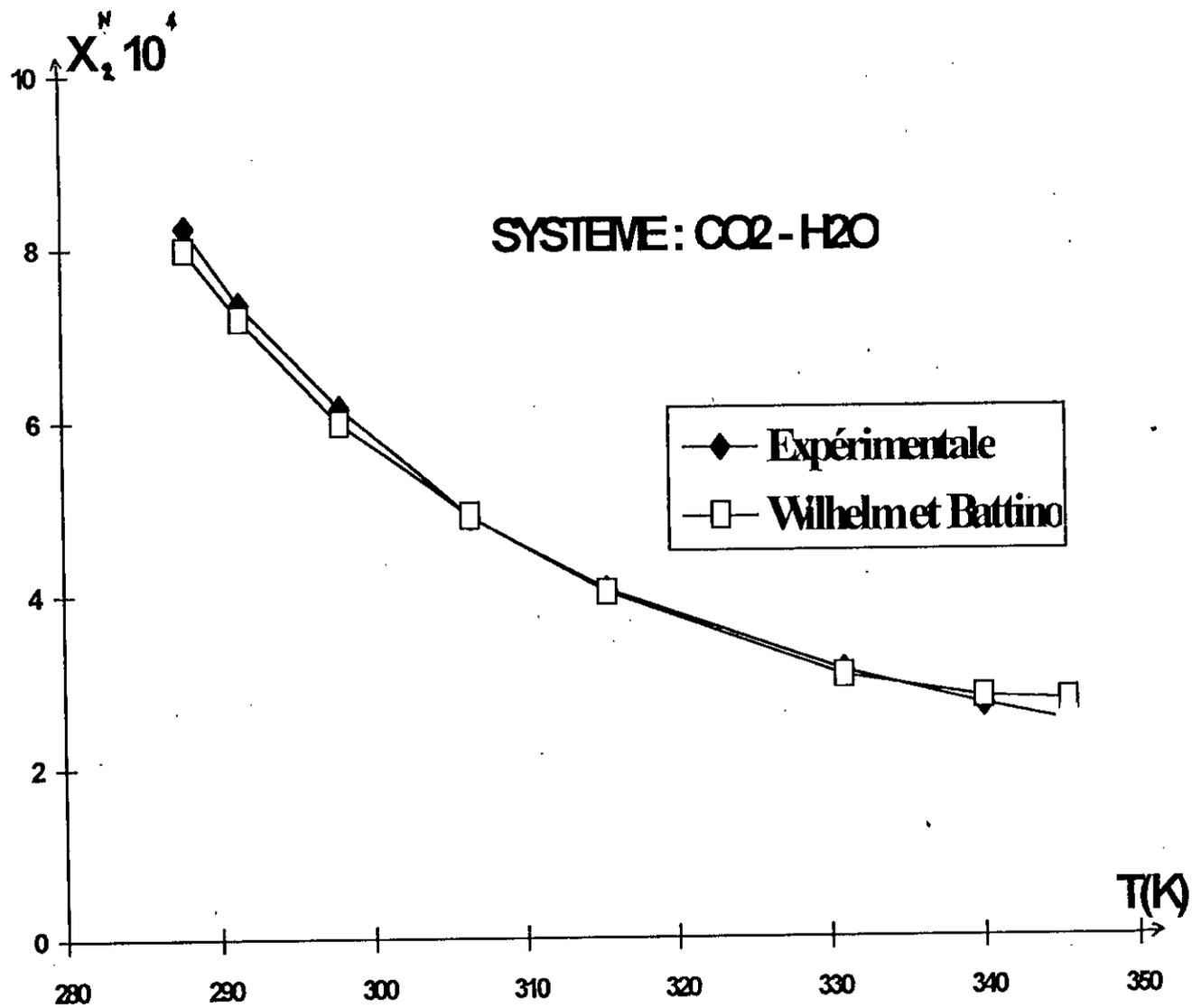


Figure 3 / Effet de la température sur la solubilité du Dioxyde de carbone dans l'eau

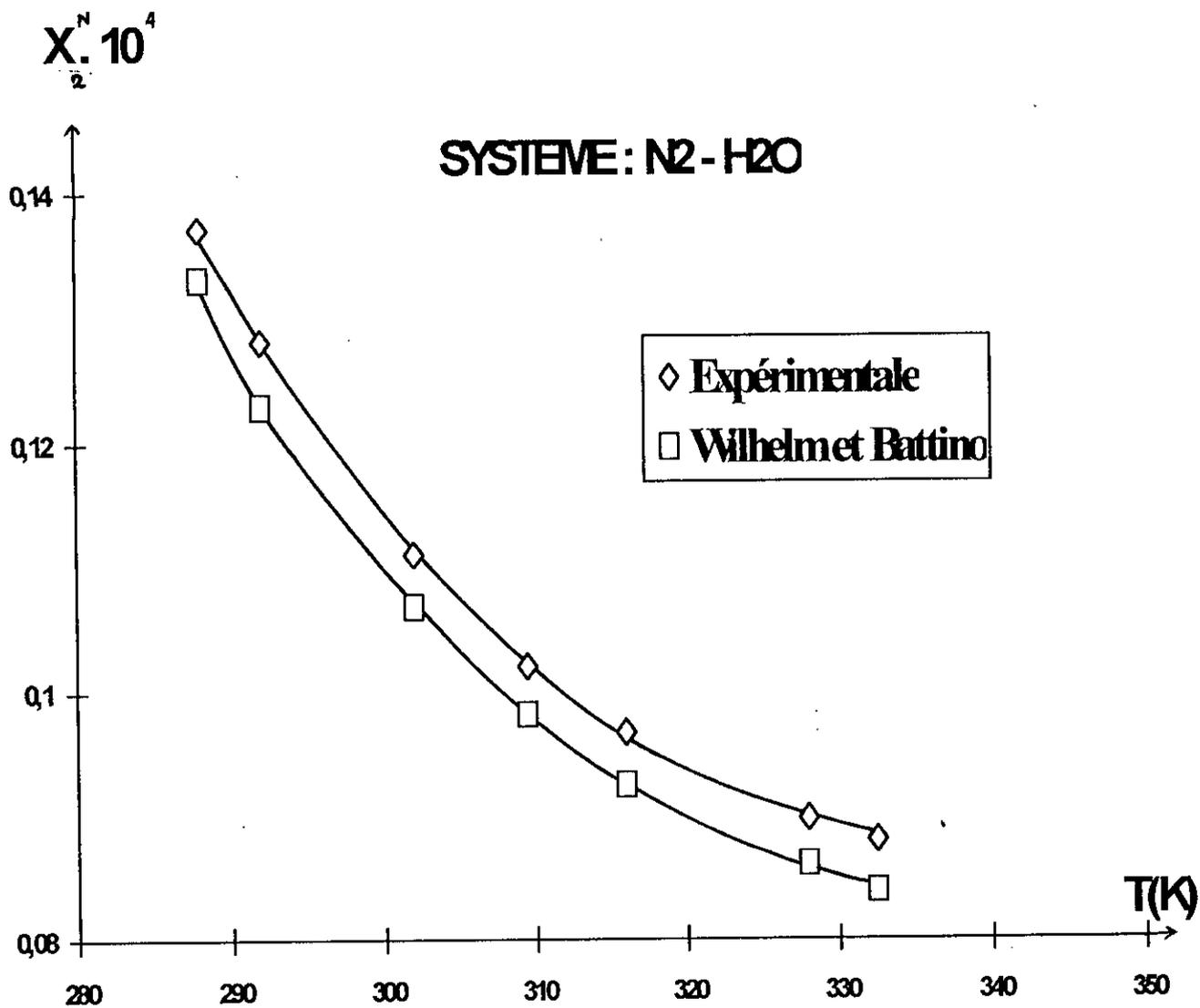


Figure 4 / Effet de la température sur la solubilité de l'azote dans l'eau

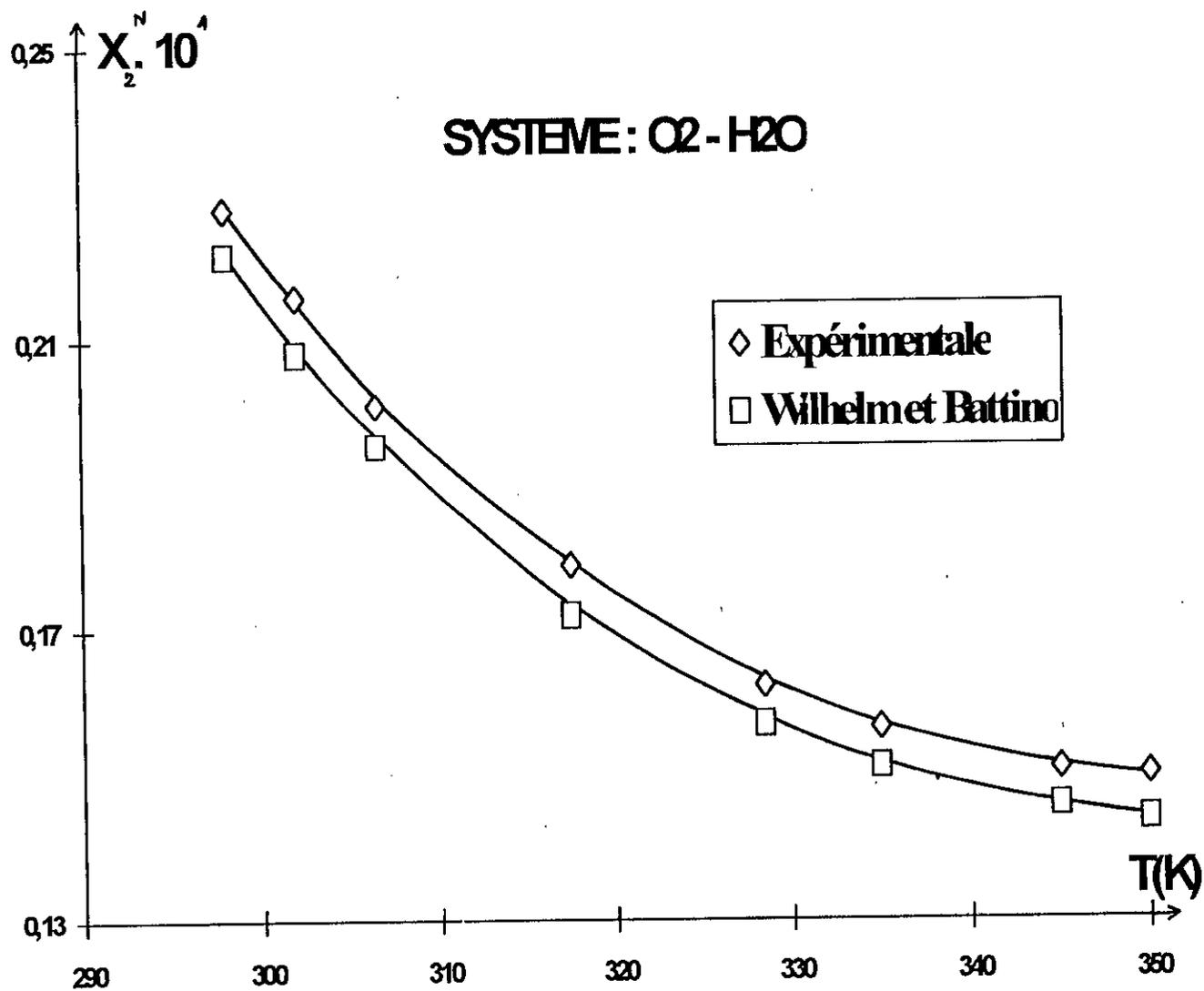


Figure 5 / Effet de la température sur la solubilité de l'oxygène dans l'eau

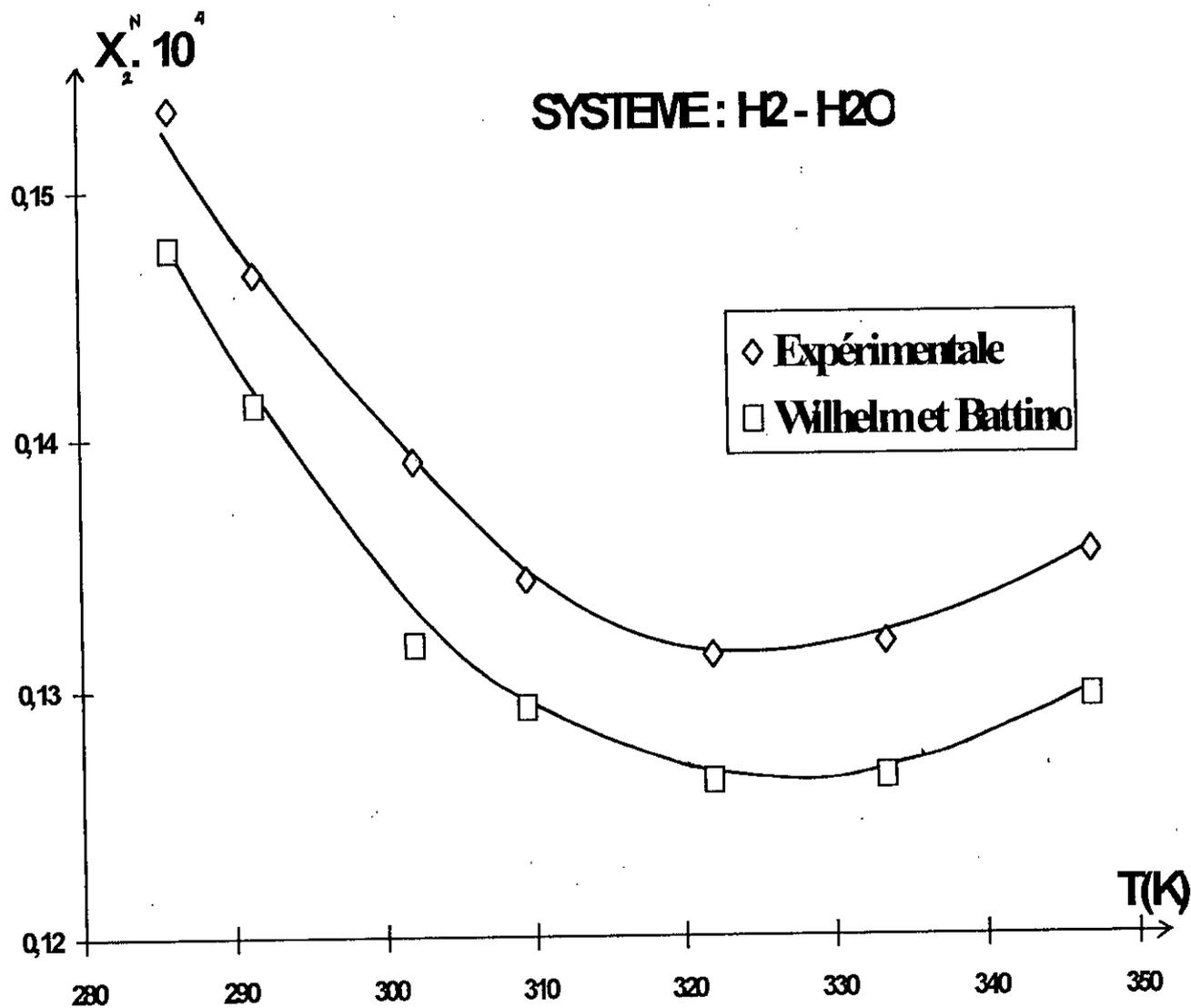


Figure 6 / Effet de la température sur la solubilité de l'hydrogène dans l'eau

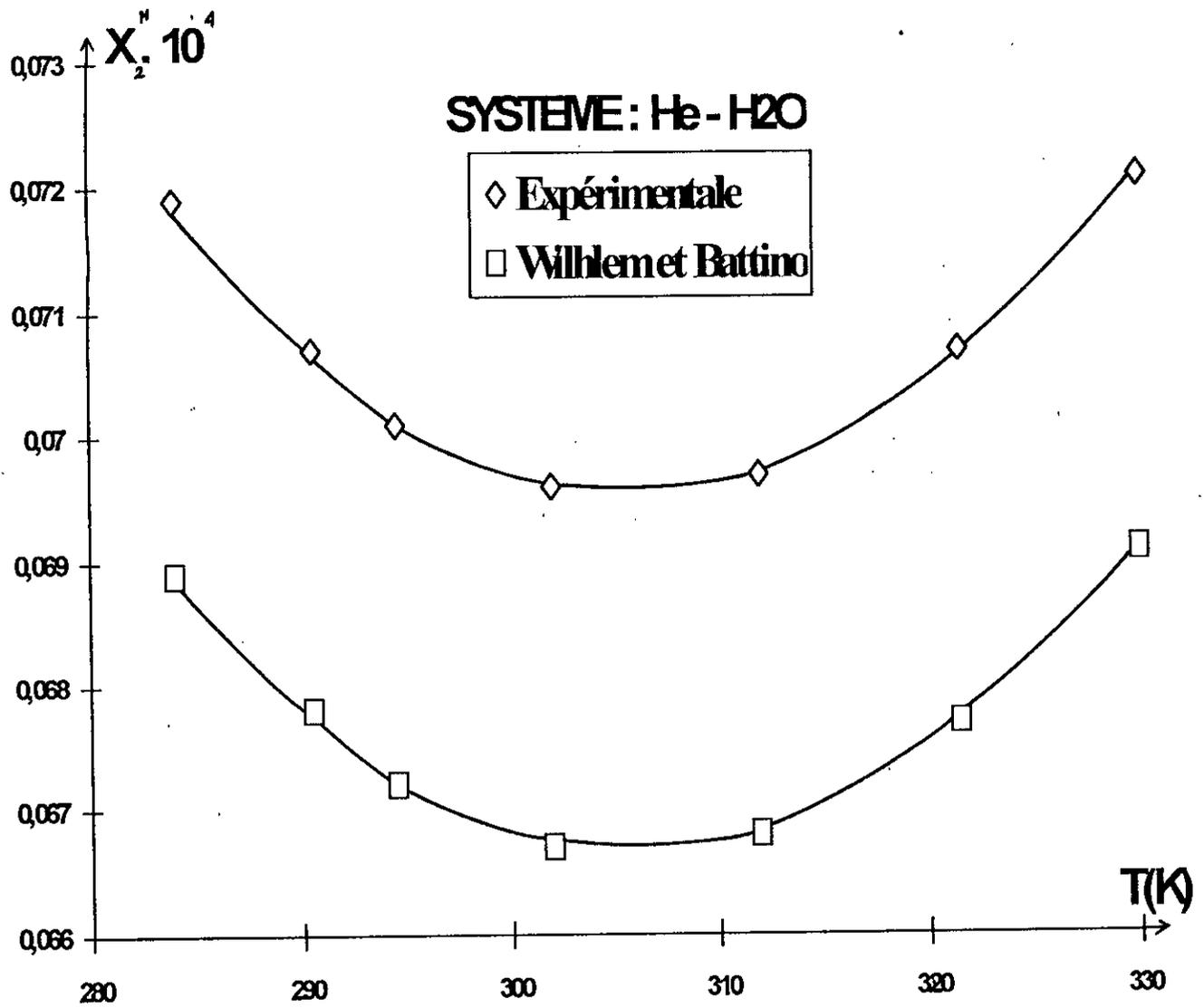


Figure 7 / Effet de la température sur la solubilité de l'hélium dans l'eau

La variation de la fraction molaire des différents gaz dans l'eau distillée a été étudiée dans l'intervalle de température 284-350 kelvin.

A hautes températures, les vapeurs provenant de l'eau de la cellule de dissolution peuvent s'accumuler le long de la colonne à gaz et dans les capillaires et par suite gêner une bonne absorption gaz-liquide.

Pour les systèmes : dioxyde de carbone -eau, azote-eau et oxygène-eau, les résultats expérimentaux et théoriques montrent que les dissolutions optimales sont favorables à basses températures et que la solubilité décroît fortement en élevant la température de travail.

Pour le système hydrogène-eau, la solubilité est minimale au voisinage de 325 K.

De même la solubilité de l'hélium dans l'eau est minimale à 306 K et augmente avec la température de dissolution

2.6- Solubilité du dioxyde de carbone dans différents alcanes:

Souvent, des informations concernant les solubilités des gaz dans des alcanes sont nécessaires pour des études pétrochimiques.

Clever, Battino, Saylor et Gross (12) ont préalablement rapportés les solubilités de H_2 , N_2 , Ar et Kr dans les alcanes C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , C_{10} , C_{12} , et C_{14} au voisinage de l'intervalle de températures 15 et 45°C. Et Hayouk et Cheng(6) poursuivi des études similaires pour l'éthane dans ces solvants.

De même, Hayduk, Walter et Simpson (6) ont mesuré les solubilités du propane et des n alcanes C_7 , C_{12} , et C_{16} à des températures allant de 25°C jusqu'à 45°C et du dioxyde de carbone dans C_7 et C_{12} (10-40°C) et dans C_{16} (35-55°C).

De plus, Shenderee et Ivanovski (46) ont étudié les solubilités du dioxyde de carbone de l'héxane, l'heptane et l'octane à -35°C.

Pour notre étude, les solvants choisis sont le n hexane, n heptane, n octane, n décane et le n dodécane. Ces produits ont une pureté minimale de 92%.

Cette pureté a été testé par la mesure de l'indice de réfraction et de la densité. Les résultats des mesures étant regroupés dans le tableau 21.

Tableau 21:

Solvant \ Propriété	Indice de réfraction	Masse volumique
n-hexane	1,3755	0,663
n-heptane	1,3873	0,684
n-octane	1,3982	0,705
n-décane	1,4145	0,738
n-dodécane	1,423	0,753

Les volumes molaires et les facteurs de solubilité des n-alcanes sont:

Tableau 22:

Solvant \ Propriété	n-hexane	n-heptane	n-octane	n-décane	n-dodécane
\bar{v}_1^0 (m ³ /mole)	131,6	147,5	163,5	179,6	228,6
δ (cal/cm ³) ^{1/2}	7,28	7,44	7,55	7,64	7,83

La solubilité étant exprimée en fraction molaire et les températures choisies sont 15, 20, 25 et 30°C.

Et lors des manipulations, les températures fixées sont difficilement atteintes.

Le volume du solvant pris à chaque essai est 30 cm³.

Le tableau 23 donne les résultats expérimentaux et les fractions molaires (x_{cal}) du dioxyde de carbone trouvées par l'équation (103)

Tableau 23:

**VALEURS DES SOLUBILITÉS DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES N-
ALCANES, C₆, C₇, C₈, C₁₀ ET C₁₂.**

Température Solvant	15° C		20° C		25° C		30° C	
	X _{exp}	X _{cal}						
n.hexane	0,0134	0,0140	0,0124	0,0127	0,0117	0,0119	0,0111	0,0114
n.heptane	0,0135	0,0142	0,0125	0,0128	0,0118	0,0119	0,0111	0,0118
n.octane	0,0136	0,0143	0,0127	0,0128	0,0120	0,0123	0,0114	0,0116
n.décane	0,0139	0,0145	0,0131	0,0136	0,0123	0,0127	0,0117	0,0120
n.dodécane	0,0143	0,0148	0,0135	0,0137	0,0127	0,0131	0,0120	0,0123

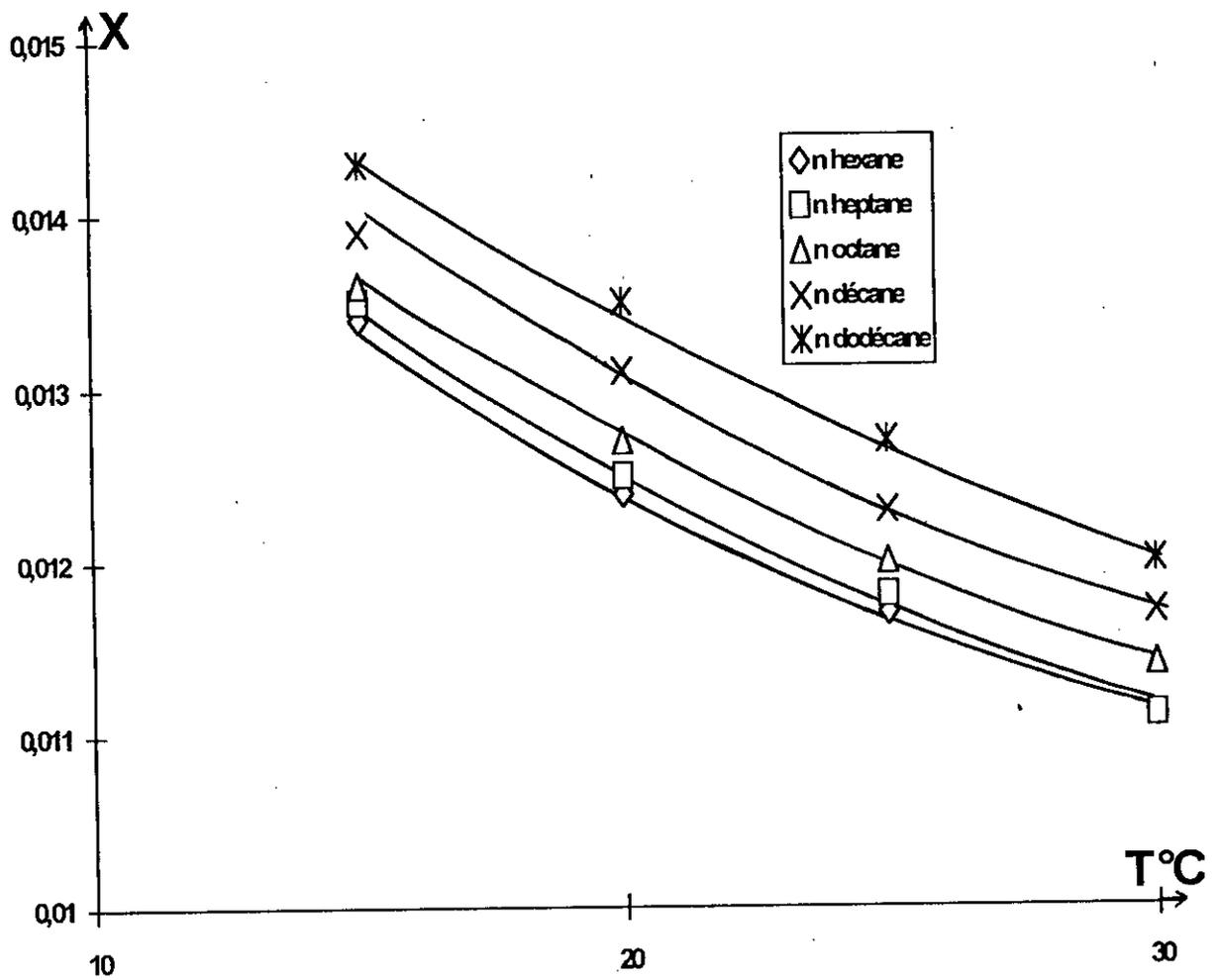


Figure 8 : Effet de la température sur la solubilité du dioxyde de carbone dans différents alcanes

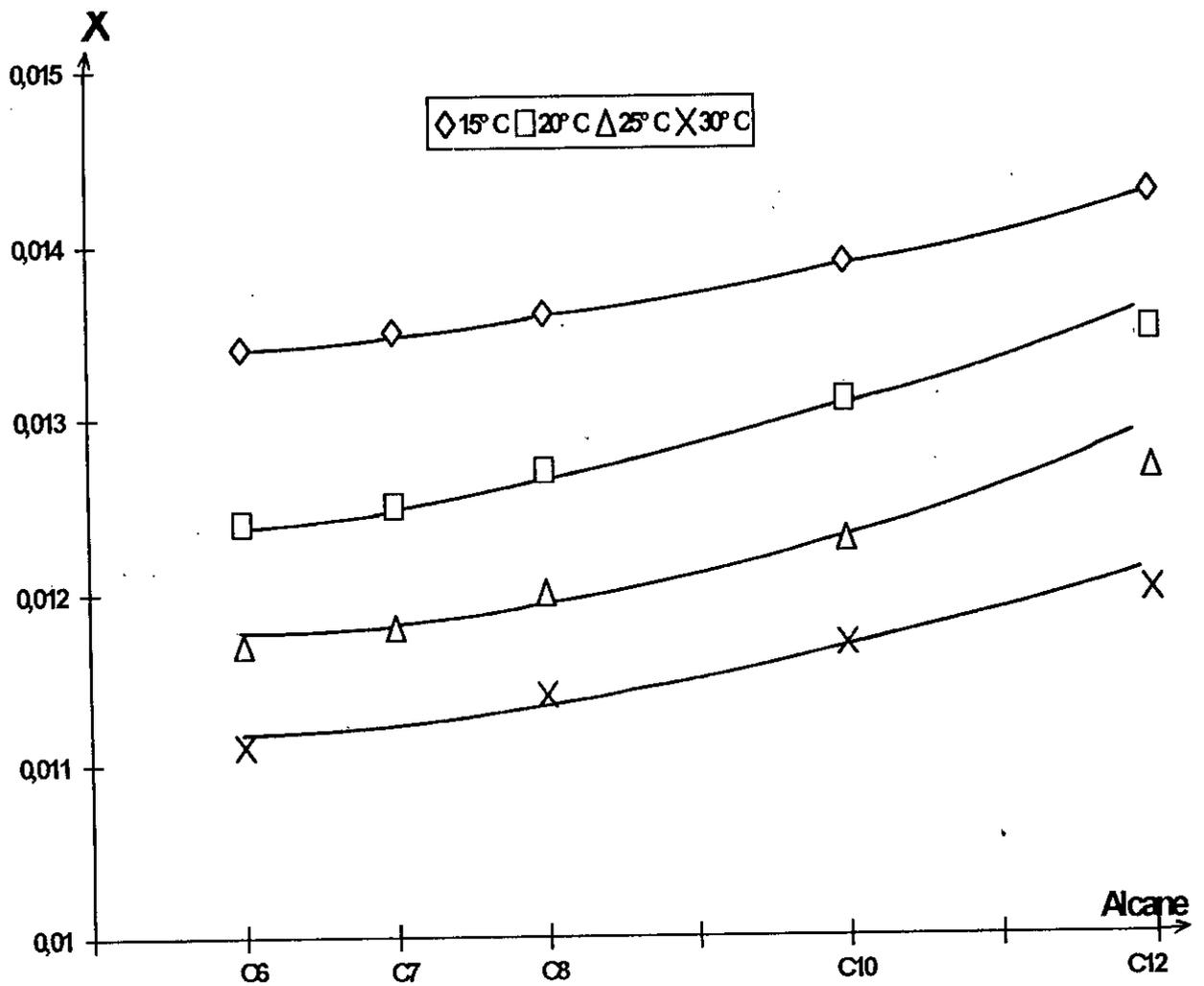


Figure 9 : Variation de la solubilité du dioxyde de carbone en fonction de la masse molaire des alcanes

Les solvants ont été choisis pour la disponibilité des données des différentes constantes servant aux calculs.

Les figures 8 et 9 montrent que les solubilités du dioxyde de carbone dans les alcanes sont relativement considérables à basses températures. Et qu'à une température donnée, les fractions molaires augmentent faiblement avec le nombre de carbones de la formule brute de l'alcane et ceci est nettement remarquable pour le n-hexane et le n-heptane.

2.7- Solubilité du dioxyde de carbone dans des amines:

Introduction:

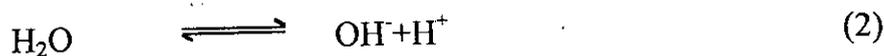
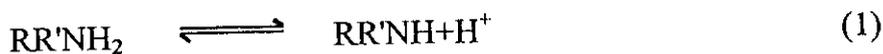
Les solutions d'amines sont souvent utilisés pour l'élimination des gaz acides (sulfate d'hydrogène ou le dioxyde de carbone) des courants de gaz.

Les solutions amines sont capables d'éliminer les gaz acides à des concentrations extrêmement basses car le mécanisme d'élimination est un processus chimique plutôt qu'une simple absorption physique.

Des efforts ont été fournis pour l'établissement de corrélation concernant les équilibres des systèmes amines-gaz acides et basées sur le calcul des équilibres impliquant des réactions chimiques.

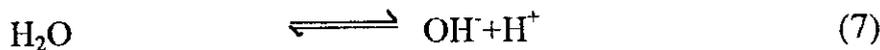
Les amines primaires ou secondaires se manifestent par les réactions suivantes:

Pour le sulfure d'hydrogène:





Pour le dioxyde de carbone:



Halmour et Sandal (24) ont étudié l'absorption de CO_2 et N_2O dans les solutions de méthyl-diéthanolamine (MDEA) à différentes températures et en considérant l'absorption physique.

Eizosada, Hiddehino, Kumazawa et M. Abatt (25) considèrent que la solubilité de CO_2 dans les solutions monoéthanolamine (M.E.A) diéthanolamine (D.E.A), triéthanolamine (T.E.A) ou l'éthylenediamine peut être estimé à partir de l'équation.

$$\log(\alpha/\alpha_w)\text{CO}_2 = \log(\alpha/\alpha_w)\text{N}_2\text{O}$$

où α est le coefficient de Bensen du gaz et α_w est celui de l'eau.

La théorie de Background (25) se base à ce que l'absorption de CO_2 dans des solutions d'amines est composé par une absorption physique dans les solvants non aqueux et d'une absorption chimique de CO_2 réagissant avec les amines.

Du point de vue pratique, l'absorption CO_2 -amine est intéressante du faite de la grande capacité de solubilité gaz-liquide, mais le problème réside dans la relation entre la réaction chimique et la capacité d'absorption.

Dans notre étude, nous avons déterminé la solubilité du dioxyde de carbone dans les amines suivantes: l'éthylamine, le diisopropylamine et l'éthanolamine.

Le tableau 24 nous indique les indices de réfraction et les densités des solvants.

Tableau 24:

Solvant	Ethylamine	diisopropylamine	éthanolamine
Propriétés			
Indice de réfraction	1,3652	1,3922	1,4539
Masse volumique	0,870	0,714	1,017

Et vu, la grande capacité de solubilité du CO₂ dans les différents amines, le volume initial pris à chaque essai est 10cm³ et la température de mesure pour les trois amines est au voisinage de 25°C.

La solubilité est exprimé par le coefficient de Bensen (α) et par les fractions molaires X_2^N .

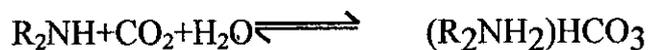
Les résultats sont regroupés dans le tableau 25.

Tableau 25:

SOLUBILITÉ DU DIOXYDE DE CARBONE DANS DES AMINES

Solvant	Ethylamine à 298 k	Diisopropylamine à 299 k	Ethanolamine à 299K
Facteur de solubilité			
ΔV^G (cm ³)	47,5	23,42	48,9
α (cm ³ gaz/cm ³ solution)	4,35	2,14	4,46
X_2^N	0,1190	0,1051	0,1131

Lors des expériences, on a pris soin d'éliminer toute trace d'eau dans la cellule d'équilibre, car sinon la réaction devient:



Où des précipités blanc de carbonate apparaissent.

Conclusion:

Les valeurs des facteurs de solubilité des systèmes CO₂-amines sont considérables, d'où les système CO₂-amines-eau peuvent faire l'objet d'autres études et dans ce cas la solubilité peut-être évaluée par la détermination de la fraction molaire de carbonate présente après absorption.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Dans notre étude, nous nous sommes fixés les axes suivants:

- L'introduction de corrélations empiriques ou semi-empiriques les plus usuelles pouvant servir à estimer la solubilité.
- La réalisation d'un appareil de mesure de solubilité des gaz dans les liquides avec des tests d'essai.
- Le test de l'appareil réalisé en comparant les valeurs des solubilités trouvées à l'aide des volumes mesurés des gaz dissous dans les liquides avec les valeurs des solubilités calculés à l'aide de corrélations.
- Mesure des solubilités de différents gaz dans l'eau en faisant varier la température.
- Mesure des solubilités du dioxyde de carbone dans des alcanes.
- Détermination de la solubilité gaz-liquide qui fait intervenir une réaction chimique où le gaz choisi est le dioxyde de carbone et comme solvant des amines.

Nous constatons que l'essentiel des objectifs a été atteint. En effet, à défaut d'avoir une méthode rigoureuse permettant la prévision de la solubilité des gaz dans les liquides, nous avons donné une corrélation en utilisant les bases thermodynamiques présentées dans la partie théorique en en se référant à la théorie des solutions régulières et au théorème des états correspondants.

D'autres expressions permettant le calcul de solubilité ont été proposées, notamment les relations de E. Wilhelm et R. Battino (51) et de Benson et Krauss (8).

Dans la deuxième partie du travail, nous avons examiné les différentes méthodes expérimentales de détermination des facteurs de solubilité. Et notre choix a été porté sur l'appareil de Ben-Naim Baer, car celui-ci combine lors de son fonctionnement deux méthodes de mesure: la méthode volumétrique et la méthode manométrique.

Cet appareil permet la mesure précise et rapide de la solubilité à pression atmosphérique.

Une fois fixé sur le choix, l'appareil a été réalisé et des essais ont été faits sur les systèmes suivants:

- Azote-cyclohexane.
- Azote-benzène.
- Azote-toluène.
- Azote-eau.

En introduisant les valeurs de solubilité des systèmes cités ci-dessus, telles qu'elles sont proposées par E. Wilhelm et R. Battino (51), nous avons établi une étude comparative entre ces valeurs. Celles estimées à partir de la corrélation et celles trouvées expérimentalement.

Les résultats nous montrent que la précision dans la majorité des cas ne dépasse pas le 5% et on peut estimer que l'appareil donne des résultats assez fiables.

Pour avoir des résultats plus précis, nous recommandons à l'avenir, d'effectuer un dégazage complet du solvant lors de chaque manipulation.

Cette opération de dégazage pourrait être réalisée à l'aide d'un dispositif en se basant sur la méthode de Battino et al (4) que permet un haut degré de dégazage.

Il ne nous a pas été possible de thermostatier toute l'installation mais seulement le cellule d'équilibre où se produit la dissolution et ceci peut avoir des conséquences sur les résultats.

Les résultats des valeurs obtenues pour les systèmes CO₂-amines montrent que les solubilités sont nettement plus élevées que tout les autres systèmes étudiés. Et à cause de cela, on peut effectuer l'étude des système CO₂-amines-eau et ceci est largement utilisé en industrie pour l'élimination de gaz toxiques .

ANNEXES

ANNEXE 1:

Gaz	$\sqrt{v_2}^L (\text{cm}^3/\text{mole})$	$\delta_2 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$
N ₂	32,4	2,58
O ₂	33,0	4,0
CO ₂	55	6,0
CO	32,1	3,13
Ar	57,1	5,33
CH ₄	52	5,68
Kr	65	6,4
C ₂ H ₄	65	6,6
C ₂ H ₆	70	6,6
Rr	70	8,83
cl ₂	74	8,7

ANNEXE 2:
Equation d'Antoine (2)
 $\text{Log } P^s = A - (B/(c+t))$

Substance	A	B	C
Cyclohexane	6,84498	1203,526	222,863
Benzène	6,90565	1211,033	220,79
Toluène	6,95464	1344,8	219,482
Eau	7,96681	1668,21	228
n hexane	6,8776	1171,53	224,366
n heptane	6,90240	1268,115	216,9
n octane	6,92377	1355,126	209,517
n dodécane	7,31509	1705,6	212,59
Ethylamine	7,20621	1751,43	200
Diisopropylamine	6,83188	1057,2	212
Ethanolamine	7,18553	1008,4	227,353
Méthane	6,61184	389,93	266
Ethane	6,80266	656,4	256
Propane	6,82973	813,2	248
Butane	6,83029	945,6	240
Isobutane	6,74808	882,8	240
Pentane	6,85221	1064,63	232
Isopentane	6,78967	1020,012	233,097

ANNEXE 3:
Coordonnées critiques (2)

Substance :	Température critique(k)	Pression critique(atm)	Facteur acentrique
Hydrogène	33,3	12,8	-
Helium	5,3	2,26	-
Azote	125,8	33,5	0,040
Oxygène	154,8	50,1	0,021
Chlore	417	76,1	-
Soufre	1313	116	-
Brome	584	102	-
Eau	647,3	218,3	-
Gaz carbonique	304,2	72,9	0,225
Oxyde de carbone	132,9	34,5	0,049
Amoniac	405,6	112,5	0,250
Hydrogène sulfuré	373,6	88,9	-
Anydride sulfureux	430,7	77,8	-

ANNEXE 4:
Paramètres de solubilités de solvants à 25°C (47):

Substance	$\delta_1(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$
Cyclohexane	8,20
Benzène	9,16
Toluène	8,92
n-hexane	7,27
n-heptane	7,43
n-octane	7,55
n-décane	7,72
n dodécane	7,83
Néthane	5,68
Ethane	6,05
Propane	6,40
i butane	6,73
n butane	6,73
i pentane	7,02
n pentane	7,02

ANNEXE 5 :
Solubilité des gaz dans l'eau.
Valeur des coefficients A, B, C et D de l'équation:
 $R \ln x_2 = A + B/T + C \ln T + DT$ (50)

Gaz	Gamme de température T(k)	A cal.k ⁻¹ mole ⁻¹	B cal.k ⁻¹ mole ⁻¹	C cal k ⁻¹ mole ⁻¹	D cal k ⁻¹ mole ⁻¹
Hélium	273-334	-233,163	8737,84	32,2652	-0,0119726
Hydrogène	274-339	-357,802	13897,5	52,2871	-0,0298936
Azote	273-346	-327,856	16757,6	42,8400	0,0167645
Oxygène	274-348	-286,942	15450,6	36,5593	0,0187662
Oxyde de Carbone	273-353	-317,658	17371,2	43,0607	-0,0021910
Chlore	283-313	215,390	-4826,15	-38,1252	0,0177270
Néthane	275+353	-365,183	18106,7	49,7554	-0,00028503
Ethane	275-353	-365,392	26565,0	74,6240	-0,00457313
Propane	273-347	-628,866	31638,4	88,0808	-
n butane	273-349	-639,209	32785,7	89,1483	-
Etylène	278-346	-303,888	15817,6	40,7591	-
Monoxyde d'azote	273-353	-333,515	16358,8	45,3253	-0,0519354
Argon	274-347	-336,760	16170,1	46,2117	-0,060879
Neon	273-339	-310,827	12766,8	43,6185	-0,0127534
Krypton	274-348	-270,967	15992,9	33,2892	0,0260485
Ozone	277-293	-20,7374	3905,44	-	-

ANNEXE 6

L'étape importante dans la détermination de la solubilité des gaz dans les liquides par la méthode de saturation, est le dégazage du solvant.

Le principe de cette procédure est le suivant:

La vapeur se trouvant au-dessus du solvant, est agitée à une grande vitesse dans la cellule de dégazage 1 (fig.A.) puis est transférée au niveau des pièges réfrigérants par ajustement de la vanne 6.

Le dégazage est considéré total quand une pression de l'ordre de 0.1 P_o est atteinte pour les gaz incondensables. Une opération d'une durée d'une heure est suffisante pour dégazer un volume liquide de 0.7 dm³. [4]

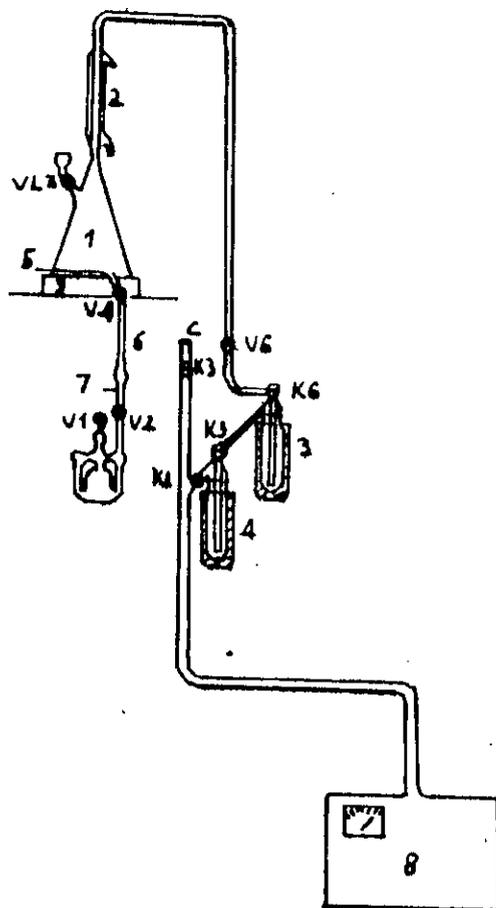


Fig.A. Appareil pour le dégazage de liquides; 1, cellule de dégazage; 2, condenseur; 3, 4, pièges réfrigérants avec réservoirs d'Azote liquide; 5, barreau magnétique; 6, tube en verre; 7, capillaire; 8, pompe à vide; 9, agitateur; V1, V2, V4, V6, VL3, vannes à vide; K3-K6, robinets à vide; c, raccordement à l'appareil de mesure de solubilité.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.H Alexander, D.J.T. Hill and L.R. White, *Aust.J.Chem.* , 24, 1143, 1971
- (2) American Petroleum Institute, Projet 44, Selected Values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. 1971
- (3) D. Balesdent, "Equilibres liquide-vapeur", .ENSIC, CPIC, Nancy, 1978.
- (4) R. Battino, M. Banzhof, M. Bogan and E. Wilhelm, *Anal.Chem.*, 43, 806-807, 1971.
- (5) R. Battino, "The ostwald coefficient of gas solubility. Fluid phase equilibria", 15, 231-240, 1982.
- (6) R. Battino and H.L. Clever, *chem. Rev.*, 66, 395-463, 1966.
- (7) A. Ben-Naim, and S. Baer, *trans. Faraday Soc.*, 59, 2735-2738, 1963.
- (8) B. B. Benson and D.J. Krause, *J. chem. phys.*, 64, 689, 1976.
- (9) D.J Berthelot, *J. phys.*, 8, 263, 1899.
- (10) P.D Bothon, *J. chem. Educ.*, 47, 638, 1970.
- (11) J.C. charpentier, *Adv. chem. Eng.*, 11, 1, 1981.
- (12) H.L. Clever and R. Battino, "Techniques of chemistry series", vol 8, part 1, M.R.J Dack, Ed. Wiley, New,york, N.Y., 379, 1975.
- (13) J.C. Company, "Thermodynamique des liquides non polaires et équilibre de cristallisation des paraffines lourdes", Thèse de doctorat, Lyon, 1972.
- (14) J.H. Dymond, *J. phy. chem.*, 71, 1829-1831, 1967.
- (15) F. Franks, M. Gent and H.H. Johnson, *J. chem, Soc.*, 2716, 1963.
- (16) D.N. Glew and R.E. Rbenston, *J. phys, chem.*, 80, 332, 1958.
- (17) D.N. Glew, *J. phys. chem.*, 66, 605, 1962.
- (18) N.A. Gokeen, *J. chem, Soc.*, Faraday trans, 1, 69, 431, 1973.
- (19) J.G. Hayden and J. P O'connell, *Ind, Eng. chem.*, Proc. Des. Dev., 14, 209-216, 1975.

- (20) J.H. Hildebrand and R.L. Scott. "Solubilities of non electrolytes", Ed. Reinhold publish, corp., New-york, 1950.
- (21) J.L. Hildebrand and R.L. Scott, "Regular solutions", Ed. Prentice hall, Englewood cliffs, 1962.
- (22) J.L. Hildebrand, J.M. Prausnitz and R.L. Scott, "Regular and related solutions", Ed. Van Nostrand Reinhold Cy, New-york, 1970..
- (23) J.D. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R.B. Bird, "Molecular theory of gases and liquids", Ed. Wiley and Sons, New-york, 1954.
- (24) E.E. Issaacs, F.D. otto and A.E. Mather, J. chem; Eng., Data 22: 317-319, 1977.
- (25) E.E. Issaacs, F.D. Otto and A.E. mather, J. chem. Eng., Data 22: 71-73, 1977.
- (26) T. Katayama and T. Nitta, J. chem. Eng., Data , 21: 194-196, 1976.
- (27) C.B. Knetschmer, J. Nowakowska and R. Wicke, Ind. Eng. chem., 38: 506-509, 1946.
- (28) G.N. lewis and M. Randall "Thermodynamics", deuxième édition; revu par K.S. Pitzer et L. Brewer, ed. Mac Graw Hill Book Cy., New-york, 1961.
- (29) M. Lohse and W.D. Deckwer, J. chem. Eng . , Data , 26: 159, 1981.
- (30) E.W. Lyckman, C.A. Eckert and J.M. Prausnitz, chem. Eng. Sci., 20, 685-691, 1965.
- (31) J. Makranczy, K. Megyery-Balog, L. Ruzsand, L. Paty, J.Ind. chem.; 4: 269-280, 1976.
- (32) E.A. Moelwyn-Hughes, "Physical chelistry", 2nd revised ed, pergamon, New-york, N.Y., 1964.
- (33) B.M. Moudgil, P. Somasundaran and I.J. Lin, Rev. Sci. Instrum., 45, 406-409, 1974.
- (34) J.P O'connel and J.M. Prausnitz, Ind. Eng. chem. proc. des and dev., 6, 245-250, 1967.
- (35) A. paris, "Procédés de rectification dans l'industrie chimique", Ed. Dunod, 1954.
- (36) K.S. Pitzer and R.F. Curl, J. Amer, chem. Soc., 79, 2369, 1957.

- (37) J.M. Prausnitz and F.H. Shair, A.I. chem; E. Journal, 682, 1961.
- (38) J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood and R.C REID; "The properties of gases and liquids", Third edition, Mc Graw Hill, 1977.
- (39) J.M. prausnitz, T. Anderson and E. Grens, "Computer calculation for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria", Ed. Prentice All, 1980.
- (40) J.M. Prausnitz, "Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria", Ed. Prentice Hall, 1969.
- (41) H. Renon, L. Asselineau, G. Cohen and C. Raimbeault "Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide", Ed. Techniq, 1971.
- (42) M.N. Sahmoune, "Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide (étude du modèle NRTL)", Polycopié du projet de fin d'étude, Juin 1987.
- (43) K. Tabeshita and A. kitamoto, J. chem. Eng. Data , 21, 411-417, 1988.
- (44) T. Taminaga, R. battino, H.K. Gorowara and R.D. Dixon, J. chem. Eng. Data , 31, 175-180, 1986.
- (45) H.C. Van Ness, "Classical thermodynamics of non electrolyte solutions", Ed. pergamon press, New-ork, 1967.
- (46) G.F. Verteeg and W.P.M. Van Swoaij, J. chem. Eng. Data 33, 29-34, 1988.
- (47) J. Vidal, Thermodynamique, "Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique", TI et TII, Ed. Techniq . , 1974.
- (48) J. Vosmansky, chem. Listy, 78, 1019-1049, 1984.
- (49) J. Vosmansky and V. Dohnal, Sci. pap, Inst. chem. Techel., Phys. chem . (prague), in press, 1986.
- (50) E. Wilhelm, R. Battino and R.J. Wilcock, chem. Reviews, 77, 214, 1977.
- (51) E. Wilhelm and R. Battino, chem. Reviews, 7, 3, 1, 1973.
- (52) L.C. Yen and J.J. Mc Ketta Jr, Aiche J. 8, 501, 1962.