

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

1/90

وزارة التعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

«0»

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de Fin d'Etudes

Département : GENIE CHIMIQUE

Sujet

ETUDE DE LA SOLUBILITE DES GAZ
DANS LES LIQUIDES : REALISATION D'UN APPAREIL
DE MESURE DE LA SOLUBILITE DE L'AZOTE
DANS L'EAU ET DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES
ET TESTS D'ESSAI.

Proposé par :

Mlle W. YAICI

Etudié par :

Mr S. AIT-AMER

Dirigé par :

Mlle W. YAICI

PROMOTION JUIN 1990

E.N.P. - 10, Avenue Hacén Badi - EL-HARRACH — ALGER

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

«0»

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

«0»

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

«*»

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de Fin d'Etudes

Département : GENIE CHIMIQUE

Sujet

ETUDE DE LA SOLUBILITE DES GAZ
DANS LES LIQUIDES : REALISATION D'UN APPAREIL
DE MESURE DE LA SOLUBILITE DE L'AZOTE
DANS L'EAU ET DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES
ET TESTS D'ESSAI.

Proposé par :

Mlle W. YAICI

Etudié par :

Mr S. AIT-AMER

Dirigé par :

Mlle W. YAICI

PROMOTION JUIN 1990

E.N.P. - 10, Avenue Hacén Badi - EL-HARRACH — ALGER

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A mes parents,

A mes frères et soeurs,

A mes amis.

MEMBRES DU JURY

PRESIDENT : Mr. R. BELABBES
Professeur

EXAMINATEURS : Melle. W. YAICI
Chargée de cours

Mme. T. DJELLAS
Chargée de cours

Mr. M. BOURKIZA
Maître de conférence

PROMOTRICE : Wahiba YAICI
ELEVE INGENIEUR : Slimane AIT-AMER

المخلص: جهاز من نوع بن-نايم-باير قد عيّن لقياس ذوبانية الغازات في السوائل تحت ضغط جوي وفي مجال درجة الحرارة يتراوح بين 283K و 323K. لا يخبر مدى فعاليات هذا الجهاز قمتنا بقياس ذوبانية النتروجين في السيكلوهكسان عند درجة 288K وفي البنزين عند درجة 290K، وفي الطولوين عند درجة 291K، وفي الماء عند درجة 294K. المقاييس أجريت عدة مرات لتقدير مدى مصداقية النتائج، وللحصول على قيم محكمة للذوبانية ومقارنتها مع القيم النظرية.

Abstract:

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 283K to 323K.

The performance of the apparatus was tested by measuring the solubilities of nitrogen in cyclohexane at 288K, in benzene at 290K, in toluene at 291K and in water at 294K. The measurements for all the systems were repeated several times to evaluate the reproducibility and to obtain reliable solubility values for comparison with literature data.

Résumé:

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 température allant de 283K à 323K.

La performance de cet appareil est testée en mesurant les solubilités de l'azote dans le cyclohexane à 288K, dans le benzène à 290K, dans le toluène à 291K et dans l'eau à 294K. Les mesures ont été faites plusieurs fois pour évaluer la reproductibilité des résultats et pour obtenir des valeurs fiables de solubilité pour comparer avec les données de littérature.

TABLE DES MATIERES

	PAGES
NOMENCLATURE	
INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE THEORIQUE	
1.1. BASES THERMODYNAMIQUES	2
1.1.1. Introduction	2
1.1.2. Rôle de la thermodynamique pour l'étude des équilibres des phases.	2
1.1.3. Coefficient de fugacité	2
1.1.4. Coefficient d'activité	3
1.1.5. Convention symétrique et assymétrique	3
1.1.6. Etat de référence	3
1.1.7. Grandeur d'excès	4
1.1.8. Grandeur molaire partielle	4
1.2. PHASE VAPEUR	4
1.2.1. Coefficient de fugacité	4
1.2.2. Equation d'état de VIRIEL	7
1.2.3. Second coefficient de VIRIEL	7
1.3. PHASE LIQUIDE	10
1.3.1. Fugacité	10
1.3.2. Activité	14
1.3.3. Coefficient d'activité	15
1.3.4. Modèles pour la phase liquide	19
1.4. SOLUBILITE DES GAZ DANS LES LIQUIDES	22
1.4.1. Méthodes d'expression de la solubilité des gaz	22
1.4.1.1. La fraction molaire	22
1.4.1.2. Le pourcentage massique de solubilité	23
1.4.1.3. La masse de solubilité	23
1.4.1.4. Nombre de moles par unité de volume ..	23
1.4.1.5. Le coefficient de BUNSEN	24
1.4.1.6. Le coefficient de KUENEN	24
1.4.1.7. Le coefficient d'Ostwald	25

1.4.1.8. Le coefficient d'absorption	25
1.4.1.9. La constante de Henry	26
1.4.1.10. Le rapport molaire	26
1.4.2. Solubilité idéale des gaz	26
1.4.3. La loi de Henry et sa signification thermo- dynamique	28
1.4.4. Estimation de la solubilité des gaz dans les liquides	30
1.4.5. Calcul de la solubilité des gaz à partir des données de littérature	36
 PARTIE EXPERIMENTALE ET CALCUL THEORIQUE	
2.1. INTRODUCTION	38
2.2. APPAREILLAGE	38
2.3. MODE OPERATOIRE	42
2.4. CALCUL DE SOLUBILITE DE GAZ DANS DES SOLVANTS PURS A PARTIR DES DONNEES D'EXPERIENCE	43
2.4.1. Données expérimentales d'équilibre	43
2.4.2. Estimation de la pression de vapeur des solvants	46
2.4.3. Volume molaire des solvants purs	47
2.4.4. Valeurs des facteurs de solubilité	47
2.5. CALCUL D'ERREUR	50
2.6. CALCUL THEORIQUE DE LA SOLUBILITE DES GAZ DANS LES LIQUIDES	55
2.6.1. Calcul du second coefficient de VIRIEL	56
2.6.2. Détermination de la fugacité de l'azote liquide	58
2.6.3. Paramètres de solubilité des solvants et du soluté et volume molaire de l'azote liquide ..	58
2.6.4. Exemple de Calcul et résultats	59
2.6.5. Cas du système Azote-eau	61
2.7. DONNEES DE LITTERATURE DE SOLUBILITE DE GAZ DANS LES LIQUIDES	61
2.8. COMPARAISON ET INTERPRETATION DES RESULTATS	62
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	 66
 ANNEXES	
 BIBLIOGRAPHIE	

NOMENCLATURE

Les propriétés extensives sont représentées par une lettre majuscule.

Leurs valeurs ramenées à l'unité de quantité de matière (la mole) est représentée 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 du 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_s	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
ζ	coefficient de fugacité
θ	fraction volumique
ω	facteur acentrique

INDICES

c	propriété critique
f	valeur finale
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	rapporté à $P_{\Sigma} = 760$ mm Hg
r	état de référence
V	état vapeur
S	à saturation
o	constituant pur
#	état de gaz parfait
*	état de pression nulle

OPERATEURS

Ln logarithme néperien
log logarithme décimal
exp exponentielle

UNITES

Les applications numériques font usage d'unités familières aux thermodynamiciens (mole, degré centigrades, Kelvin, centimètres cube, millimètres de mercure, calorie).

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

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

Lorsqu'on dimensionne un absorbeur ou un réacteur gaz-liquide, il est primordial de connaître la solubilité des gaz en présence dans 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 pas ont été faits dans cette direction.

Nous nous proposons de présenter ici les corrélations empiriques ou semi-empiriques les plus usuelles pouvant servir à estimer cette valeur, les données de solubilité relatives à quelques systèmes telles qu'elles sont proposées par quelques chercheurs et enfin un appareil de mesure de solubilité.

L'appareil choisi est du type Ben-Naim-Baer. Il permet de mesurer la solubilité des gaz dans les solvants organiques avec précision sous pression atmosphérique et dans une gamme de température allant de 283K à 323K.

La performance de cet appareil, une fois réalisé, sera testée par la mesure de solubilité de quelques systèmes gaz-liquide.

PARTIE THEORIQUE

1.1. BASES THERMODYNAMIQUES

1.1.1. Introduction [37]

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 compositions 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. Rôle de la thermodynamique pour l'étude des équilibres des phases [31, 37]

La thermodynamique ne s'applique qu'aux phases en état d'équilibre, la description de telles phases précisera leurs propriétés et leurs relations avec l'extérieur et les autres phases voisines.

La thermodynamique fondamentale ne fournit pas à l'ingénieur des données qui lui sont nécessaires, elle lui fournit seulement le support mathématique qui permet l'exploitation maximale de toutes les données qu'il peut recueillir.

La thermodynamique forme une base pour les corrélations, les extrapolations, les évaluations et l'interprétation des résultats expérimentaux.

Le critère thermodynamique pour obtenir un équilibre entre phases est exprimé en termes de propriétés particulières, elle fournit également les équations qui relient ces propriétés à la température, la pression, et à la composition de phases, ces dernières peuvent être liquides ou vapeurs, ainsi on parle d'équilibre liquide-vapeur et liquide-liquide.

1.1.3. Coefficient de fugacité [21, 27]

Le coefficient de fugacité φ_1 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_1 .

1.1.4. Coefficient d'activité [21, 27, 37]

Le coefficient d'activité γ_1 est le rapport de l'activité à la fraction molaire. Il permet une simple mesure des déviations par rapport à l'idéalité.

1.1.5. Convention symétrique et assymétrique [31, 12, 21]

La normalisation du coefficient d'activité signifie la spécification de l'état standard pour lequel le coefficient d'activité est égal à 1.

Pour les constituants condensables on normalise les coefficients d'activité comme suit:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_1 = 1 \quad (1)$$

Chaque constituant dont la composition dans la solution approche celle du liquide pur, a une fugacité égale au produit de la fraction molaire par la fugacité à l'état standard. Les constituants dont la normalisation se fait selon l'équation (1), suivent la convention symétrique.

Pour les constituants non condensables la normalisation utilisée est la suivante:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = 1 \quad (2)$$

La fugacité du constituant 1 est égale au produit de la fraction molaire par la fugacité à l'état standard du constituant 1 dans la limite où la fraction molaire du constituant 1 est très petite.

Tout constituant dont la normalisation du coefficient d'activité se fait selon l'équation (2) est dit suivre la convention assymétrique.

1.1.6. Etat de référence [12, 30, 31, 37]

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.

1.1.7. Grandeur d'excès [3, 12, 37]

On appelle grandeur d'excès la différence entre la valeur effective d'une fonction et la valeur qu'elle prendrait si la solution est idéale à température, pression et composition identique.

1.1.8. Grandeur molaire partielle [3, 12, 37]

Pour décrire un mélange homogène on choisit comme variable indépendante la pression, la température et la quantité de chacun des constituants représentée 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. PHASE VAPEUR

1.2.1. Coefficient de fugacité [3, 30, 34, 37]

Le calcul de la fugacité f_1^V en phase vapeur nécessite la connaissance du coefficient de fugacité φ_1 , donné par:

$$\varphi_1(T, P, y_1) = \frac{f_1^V(T, P, y_1)}{P \cdot y_1} \quad (3)$$

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

$$G = H - T.S \quad (4)$$

H - Enthalpie

T - Température

S - Entropie du système

Par définition de l'enthalpie

$$H = U + P.V \quad (5)$$

U - Energie interne du système.

En passant à la différentielle :

$$dG = dU + P.dV + V.dP - TdS - SdT$$

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

$$dU = dQ + dW \quad (6)$$

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

Sachant que :

$$dW = -PdV$$

et que pour une transformation réversible :

$$dQ = S.dT$$

alors :

$$dG = S.dT - P.dV + P.dV + VdP - TdS - SdT$$

d'où:

$$dG = VdP - TdS \quad (7)$$

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:

$$dG = V.dP.$$

Pour calculer le coefficient de fugacité d'un constituant \pm nous introduisons le potentiel chimique μ_{\pm} qui est par définition égal à:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\circ} + RT L_n f_{\pm} \quad (8)$$

où μ_{\pm}° est le potentiel chimique du corps \pm pur à la température et à la pression du mélange.

Il vient des deux dernières équations, à température constante:

$$RT dL_n f_{\pm} = v_{\pm} dP$$

où v_{\pm} est le volume molaire de \pm dans le mélange.

Après intégration nous aurons:

$$L_n \left[\frac{f_{\pm}}{\lim_{p \rightarrow 0} f_{\pm}} \right] = \int_0^P \frac{v_{\pm}}{RT} dP \quad (9)$$

Comme il manque la valeur de la constante d'intégration, nous ne pouvons pas calculer la fugacité f_{\pm} .

Cette indétermination est levée si on admet qu'à pression nulle le mélange de gaz réels tend vers l'état de gaz parfaits.

On peut donc écrire à T constante:

$$L_n \varphi_{\pm} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(v_{\pm} - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (10)$$

avec :

$$\varphi_1 \rightarrow 1 \quad \text{si} \quad P \rightarrow 0$$

1.2.2. Equation d'état de VIRIEL [3, 30, 33, 36, 37]

Parmi les équations empiriques d'état proposées, l'équation de VIRIEL (MASSON et SPURLING 1969) est la meilleure, on utilise cette équation pour des systèmes qui ne contiennent pas d'acide carboxylique.

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots \quad (11)$$

$$Z = 1 + B'(T) \cdot P + C'(T) \cdot P^2 + \dots \quad (12)$$

$$\text{avec : } B' = \frac{B}{RT}, \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (13)$$

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 :

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{V} \quad (14)$$

$$Z = 1 + B'(T) \cdot P = 1 + \frac{B(T) P}{RT} \quad (15)$$

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.

1.2.3. Second coefficient de VIRIEL [3, 30, 37]

BERTHELOT [8] 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.

$$\frac{BP_0}{RT_0} = \frac{9}{128} \left(1 - \frac{6}{T_r^2} \right) \quad (16)$$

mais les résultats qui découlent de l'emploi de cette relation s'écartent des résultats expérimentaux, on préfère cependant une relation proposée par PITZER [28].

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

$$\frac{BP_0}{RT_0} = \left[\frac{BP_0}{RT_0} \right]^{(0)} + W. \left[\frac{BP_0}{RT_0} \right]^{(1)} \quad (17)$$

où:

$$\left[\frac{BP_0}{RT_0} \right]^{(0)} = 0,1445 - 0,33.T_r^{-1} - 0,1385.T_r^{-2} - 0,0121.T_r^{-3}$$

$$\left[\frac{BP_0}{RT_0} \right]^{(1)} = 0,073 + 0,46.T_r^{-1} - 0,50.T_r^{-2} - 0,097.T_r^{-3} - 0,073.T_r^{-6}$$
(18)

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 [26] 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 W_H , c'est-à-dire du composé apolaire de même volume et de même forme que la substance considérée.

-le moment dipolaire réduit:

$$\theta_r = 10^5 \cdot \theta_{12} \frac{P_0}{T_0^2} \quad (19)$$

-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 pré-cité est de la forme:

$$\frac{BP_0}{RT_0} = f''(T_r) + W_H f'(T_r) + f_\theta(\theta_r, T_r) + \eta f_\theta(T_r) \quad (20)$$

dans laquelle les fonctions $f''(T_r)$ et $f'(T_r)$ sont identiques à

$$\left[\frac{BP_0}{RT_0} \right]^{(0)} \text{ et } \left[\frac{BP_0}{RT_0} \right]^{(1)} \text{ d'une part, et d'autre part:}$$

si $\theta_r \geq 4$

$$f_\theta(T_r) = -5,23722 + 5,665805 L_n \theta_r - 2,133816 (L_n \theta_r)^2 + 0,2525373 (L_n \theta_r)^3 + \frac{1}{T_r} \left[5,76977 - 6,181427 L_n \theta_r + 2,28327 (L_n \theta_r)^2 - 0,2649074 (L_n \theta_r)^3 \right] \quad (21)$$

et si $\theta < 4$

$$\begin{cases} f_\theta(\theta_r, T_r) = 0 \\ f_\theta(T_r) = -\exp[6,6(0,7 - T_r)] \end{cases} \quad (22)$$

L'intégration de l'équation précédente donne:

$$L_n \frac{f_1^L}{f_1^0} = \frac{v_1^L}{RT} (P - P^0) \quad (24)$$

où f_1^0 est la fugacité du constituant 1 à l'équilibre et à la pression P^0 .

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

$$L_n \frac{f_1^L}{f_1^{L*}} = \frac{v_1^L}{RT} P$$

d'où:

$$f_1^L = f_1^{L*} \exp \frac{v_1^L \cdot P}{RT} \quad (25)$$

f_1^{L*} étant la fugacité du constituant 1 dans le mélange liquide ramenée à la pression nulle.

Le terme $\exp \frac{v_1^L \cdot P}{RT}$ est appelé facteur de corrélation "POYNTING".

Le volume molaire partiel est calculé en utilisant une équation du mélange liquide idéal:

$$V = \sum_1 n_1 v_1^{L*}(T) \quad (26)$$

où $v_1^{L*}(T)$ est le volume molaire du constituant 1 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:

$$f_1^L = f_1^{L*} \exp \frac{v_1^{L*} \cdot P}{RT} \quad (27)$$

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:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_1 = 1$$

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

Ainsi il s'avère important d'évaluer la fugacité du constituant 1 pur liquide à la température T du mélange, ramenée à pression nulle f_1^{OL*} .

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

$$f_1^V* = f_1^{L*} \quad \text{équation (23)}$$

En phase vapeur:

$$f_1^V* = \phi_1^g(T, P_1^*) \cdot P_1^g(T)$$

En tenant compte de l'équation (23)

$$f_1^{L*} = \phi_1^g(T, P_1^*) \cdot P_1^g(T) \quad (28)$$

L'équation (27) modifiée donne:

$$f_1^{L*} = f_1^{OL*} \exp \frac{v_1^{Lg} P_1^g}{RT} \quad (29)$$

en tirant f_1^{OL*} de l'équation (29):

$$f_1^{OL*} = f_1^{L*} \exp - \frac{v_1^{Lg} \cdot P_1^g}{RT} \quad (30)$$

En substituant l'équation (28) dans l'équation (30), on aboutit à:

$$f_1^{OL*} = \phi_1^g(T, P^*) \cdot P_1^g(T) \exp \left[- \frac{v_1^{Lg} \cdot P_1^g}{RT} \right] \quad (31)$$

La connaissance de la fugacité de 1 pur liquide à la température T, ramenée à pression nulle, exige la détermination du coefficient de fugacité φ_1 de 1 à saturation. Celui-ci peut-être évalué en utilisant l'équation (10):

$$\ln \varphi_1 = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(v_1 - \frac{RT}{P} \right) dP$$

En utilisant l'équation d'état du Viriel:

$$P v_1 = Z_1 RT$$

et en la combinant avec l'équation (10) on aura:

$$\ln \varphi_1 = \int_0^P \frac{Z_1 RT - RT}{RT P} dP$$

Ce qui donne après simplification:

$$\ln \varphi_1 = \int_0^P \frac{Z_1 - 1}{P} dP \quad (32)$$

écrivons l'équation d'état de Viriel, développement en pression, tronqué au second terme:

$$Z_1 = 1 + \frac{B_{11} P}{RT}$$

Substituons Z_1 dans l'équation (32):

$$\ln \varphi_1 = \int_0^P \frac{1 + \frac{B_{11} P}{RT} - 1}{P} dP$$

après intégration à température constante:

$$\varphi_1 = \exp \frac{B_{11} P}{RT} \quad (33)$$

A la saturation, le coefficient de fugacité de $_1$ devient:

$$\varphi_{1^s} = \exp \frac{B_{11} P_{1^s}}{RT}$$

1.3.2. Activité : [30, 37]

Quand les solutions ne sont pas idéales, nous introduisons deux nouvelles variables thermodynamiques, l'activité a_1 et le coefficient d'activité γ_1 .

L'activité d'un constituant $_1$ est définie comme étant le rapport:

$$a_1 = \frac{f_1 \text{ (dans le mélange à T et P)}}{f_1 \text{ (dans l'état de référence)}} \quad (34)$$

en phase liquide nous écrirons:

$$a_1^L = \frac{f_1^L}{f_1^{rL}}$$

et en phase vapeur:

$$a_1^V = \frac{f_1^V}{f_1^{rV}}$$

L'équilibre thermodynamique sera traduit par l'égalité:

$$f_1^L = f_1^V$$

La fugacité de référence de la phase liquide est différente de la fugacité de référence de la phase vapeur:

$$f_1^{rL} \neq f_1^{rV}$$

du fait que l'état de référence diffère par l'état physique du constituant 1.

1.3.3. Coefficient d'activité : [30, 33, 37]

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 (34):

$$a_1 = \frac{f_1}{f_1^r}$$

Pour un mélange idéal, la fugacité du constituant 1 s'écrira:

$$f_1^{id} = f_1^r x_1$$

En remplaçant f_1^r dans l'équation de définition (34):

$$a_1 = \frac{f_1}{f_1^{id}} x_1$$

Par définition, le rapport de l'activité à la fraction molaire est appelé coefficient d'activité, et noté γ_1 :

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = \frac{f_1}{f_1^{id}} \quad (35)$$

Compte tenu du choix que nous avons fait pour l'état de référence au paragraphe (1.3.1.), et en adoptant les mêmes notations:

$$f_1 = \gamma_1 x_1 f_1^*$$

Ce qui donne pour la phase liquide:

$$f_1^L = \gamma_1 x_1 f_1^{L*}$$

et

$$f_1^{L*} = \gamma_1 x_1 f_1^{OL*}$$

En substituant dans cette dernière relation, f_1^{OL*} , par l'équation (31)

$$f_1^{L*} = \gamma_1 x_1 \varphi_1^S P_1^S \exp - \frac{v_1^{L^S} \cdot P_1^S}{RT}$$

et en remplaçant f_1^{L*} dans l'équation (27), on tire f_1^L

$$f_1^L = \gamma_1 x_1 \varphi_1^S P_1^S \exp \frac{v_1^{L^S} (P - P_1^S)}{RT}$$

et en tenant compte de la relation (33), donnant φ_1^S , on arrive à:

$$f_1^L = \gamma_1 x_1 P_1^S \exp \frac{B_{11} P_1^S + v_1^{L^S} (P - P_1^S)}{RT} \quad (36)$$

Le coefficient d'activité peut être calculé enfin par :

$$\gamma_1 = \frac{f_1^L}{x_1 P_1^S \exp \frac{B_{11} P_1^S + v_1^{L^S} (P - P_1^S)}{RT}} \quad (37)$$

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

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \frac{f_1}{f_1^*} = \mu_1^* + RT \ln a_1$$

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

$$G = \sum_1 n_1 \mu_1$$

où n_1 est le nombre de moles du constituant 1 et μ_1 son potentiel chimique.

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

$$dG = VdP - SdT + \sum_1 \mu_1 dn_1$$

de plus:

$$dG = \sum_1 n_1 d\mu_1 + \sum_1 \mu_1 dn_1$$

en égalisant ces deux équations:

$$\sum_1 n_1 d\mu_1 = VdP - SdT$$

à température et pression constantes:

$$\sum_1 n_1 d\mu_1 = 0$$

d'où:

$$\sum_1 n_1 RT dL_n a_1 = 0$$

En remplaçant a_1 par $\gamma_1 x_1$ et en divisant par n :

$$\sum_1 \frac{n_1}{n} RT dL_n \gamma_1 + \sum_1 \frac{n_1}{n} RT dL_n x_1 = 0$$

d'où:

$$\sum_1 x_1 RT dL_n \gamma_1 + \sum_1 x_1 RT d \frac{x_1}{x_1} = 0$$

On aboutit enfin à l'équation de GIBBS DUHEM:

$$\sum_1 x_1 dL_n \gamma_1 = 0$$

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

$$\mu_1^E = \left[\frac{\delta G^E}{\delta n_1} \right]_{T, P, n_{j \neq 1}}$$

μ_1^E est le potentiel chimique d'excès du constituant 1 dans le mélange. Il est par définition égale à:

$$\mu_1^E = \mu_1 - \mu_1^{id}$$

avec

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \gamma_1 x_1$$

et

$$\mu_1^{id} = \mu_1^* + RT \ln x_1$$

soit

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1$$

d'où

$$RT \ln \gamma_1 = \left[\frac{\delta n g^E}{\delta n_1} \right]_{T, P, n_{j \neq 1}} \quad (38)$$

en choisissant une expression de $g^E(T, x_1)$ valable dans tout un domaine de température on déduira les enthalpies molaires ou chaleur intégrale de mélange par l'équation:

$$\frac{h^M}{R} = \left[\frac{\delta (g^E / RT)}{\delta (1/T)} \right]_{x_1} \quad (39)$$

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 :

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

les termes A et B sont soit des propriétés des corps purs en présence (volume molaire, énergie cohésive), dans le cas de modèles prédictifs du type FLORY - 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, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC...

1.3.4. Modèles pour la phase liquide : [3, 17, 18, 19, 30, 37]

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 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 molécule 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:

$c_1 \cdot z_1$ molécules de 1 et $c_1 \cdot z_2$ molécules de 2

c_1 étant le nombre de premiers sites voisins

avec
$$\theta_1 = \frac{n_1 V_1}{n_1 V_1 + n_2 V_2}; \theta_2 = \frac{n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2}; \theta_1 + \theta_2 = 1$$

n_1 et n_2 étant les nombres 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'interaction 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:

$$U_1 - U_1^{\#} = \frac{1}{2} n_1 c_1 E_{11}$$

$$U_2 - U_2^{\#} = \frac{1}{2} n_2 c_2 E_{22}$$

$$U - U^{\#} = \frac{1}{2} [n_1 c_1 (\theta_1 E_{11} + \theta_2 E_{12}) + n_2 c_2 (\theta_1 E_{12} + \theta_2 E_{22})]$$

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

L'énergie interne du mélange est égale à:

$$U^M = U - (U_1 + U_2) = (U - U^{\#}) - [(U_1 - U_1^{\#}) + (U_2 - U_2^{\#})]$$

$$U^M = \frac{1}{2} [\theta_1 \theta_2 V \left(\frac{c_1}{V_1} + \frac{c_2}{V_2} \right) E_{12} - \frac{c_1}{V_1} c_{11} - \frac{c_2}{V_2} E_{22}]$$

$$U^M = A \cdot V \cdot \theta_1 \cdot \theta_2$$

où V désigne le volume du mélange.

En supposant:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{c_1}{V_1} + \frac{c_2}{V_2} \right) E_{12} = - \left(\frac{c_1}{V_1} E_{11} + \frac{c_2}{V_2} E_{22} \right)$$

on trouve:

$$A = \left[\left(- \frac{1}{2} \cdot \frac{c_1}{V_1} \cdot E_{11} \right)^2 - \left(- \frac{1}{2} \cdot \frac{c_2}{V_2} \cdot E_{22} \right)^2 \right]^2$$

Les termes $\frac{1}{2} \cdot \frac{C_1}{V_1} \cdot E_{11}$ et $\frac{1}{2} \cdot \frac{C_2}{V_2} \cdot E_{22}$ sont les énergies de cohésion rapportées à l'unité de volume des corps purs:

$$-\frac{1}{2} \cdot \frac{C_1}{V_1} \cdot E_{11} = \frac{u_1 - u_1^*}{v_1} = \delta_1 z$$

$$-\frac{1}{2} \cdot \frac{C_2}{V_2} \cdot E_{22} = \frac{u_2 - u_2^*}{v_2} = \delta_2 z$$

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

L'énergie interne du mélange s'écrit finalement:

$$U^M = (\delta_1 - \delta_2) z v \theta_1 \theta_2$$

ou pour une mole:

$$u^M = (\delta_1 - \delta_2) z^* v \theta_1 \theta_2$$

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

$$g^E = (\delta_1 - \delta_2) z v \theta_1 \theta_2$$

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

$$g^E = \frac{1}{2} v \sum_i \sum_j (\delta_i - \delta_j) z \theta_i \theta_j$$

Ce modèle permet de calculer les coefficients d'activité.

Pour un mélange binaire:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_1 &= (\delta_1 - \delta_2) z v_1^* \theta_2 z \\ RT \ln \gamma_2 &= (\delta_1 - \delta_2) z v_2^* \theta_1 z \end{aligned} \quad (40)$$

Pour un mélange à n constituants :

$$RT \sum_{i=1}^n \gamma_i = (\delta_1 - \delta_m) v_1 \quad (41)$$

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

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

1.4. SOLUBILITE DES GAZ DANS LES LIQUIDES

1.4.1. Méthodes d'expression de la solubilité des gaz : [5,10,11, -40,41]

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

1.4.1.1. La fraction molaire, x^G

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

$$x^G = \frac{n^G}{n^G + n^L} \quad (42)$$

$$x^G = \frac{W^G / M^G}{W^G / M^G + W^L / M^L} \quad (43)$$

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 moléculaire.

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

1.4.1.2. Le pourcentage massique de solubilité, Wt %

Pour un système binaire, il est donné par:

$$Wt\% = 100 \frac{W^G}{W^G + W^L} \quad (44)$$

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:

$$x^G = \frac{Wt\% / M^G}{Wt\% / M^G + (100 - Wt\%) / M^L} \quad (45)$$

1.4.1.3. 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:

$$x^G = \frac{C_w M^L}{1 + C_w M^L} \quad (46)$$

où M^L est la masse moléculaire du solvant.

1.4.1.4. 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 considérée comme étant le nombre de moles de gaz par unité de volume du mélange liquide.

Cette solubilité est liée à la fraction molaire par:

$$x^G = \frac{n v^L}{1 + n v^L} \quad (47)$$

où v^L est le volume molaire du liquide.

1.4.1.5. Le coefficient de BUNSEN, α

Le coefficient de BUNSEN est défini comme étant le volume du gaz rapporté à 273,15K et à 1atm qui est absorbé par unité de volume du solvant (à la température de mesure) sous une pression partielle du gaz de une atmosphère.

Si le comportement du gaz est idéal et si la loi de Henry est applicable, alors:

$$\alpha = \frac{V^g}{V^L} \cdot \frac{273,15}{T} \quad (48)$$

où V^g est le volume du gaz absorbé et V^L est le volume du solvant.

La fraction molaire est liée au coefficient de BUNSEN par:

$$x^g \text{ (Pression partielle=1atm)} = \frac{\alpha}{\alpha + \frac{273,15}{T} \cdot \frac{v^{-g}}{v^{-L}}} \quad (49)$$

où v^{-g} et v^{-L} sont les volumes molaires du gaz et du solvant à une pression de une atmosphère. Si le gaz est idéal:

$$x^g = \frac{\alpha}{\alpha + \frac{273,15 \cdot R}{v^{-L}}} \quad (50)$$

où R est la constante des gaz parfaits.

1.4.1.6. Le coefficient de KUENEN, s

Le coefficient de KUENEN est le volume du gaz rapporté à 273,15K et à 1 atmosphère dissout à une pression partielle du gaz de une atmosphère par un gramme de solvant.

1.4.1.7. 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.

$$L = \frac{V^g}{V^L} \quad (51)$$

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:

$$x^g = \left[\frac{\frac{RT}{p^g} + B_{22}}{L \cdot V^L} + 1 \right]^{-1} \quad (52)$$

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

1.4.1.8. 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 de une atmosphère.

β est lié au coefficient de BUNSEN par:

$$\beta = \alpha / (1 - P^L) \quad (53)$$

où P^L est la pression partielle du liquide en atmosphères.

1.4.1.9. La constante de Henry

Généralement, la formule la plus utilisée de la loi de Henry est:

$$P^g = H \cdot x^g \quad (54)$$

où H est la constante de Henry et x^g est la fraction molaire. D'autres formules existent, à savoir:

$$P^g = K_1 \cdot C^L \quad (55)$$

$$C^g = K_2 \cdot C^L \quad (56)$$

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

1.4.1.10. Le rapport molaire, N

Le rapport molaire est défini par:

$$N = \frac{n^g}{n^L} \quad (57)$$

n^g et n^L étant le nombre de moles du gaz et du liquide respectivement.

1.4.2. Solubilité idéale des gaz: [32]

La solubilité d'un gaz dans un liquide est déterminée par les équations d'équilibre des phases.

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.

$$f_i^{\text{gaz}} = f_i^{\text{liquide}} \quad \text{équation (23)}$$

l'équation (23) 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.

Pour pouvoir utiliser l'équation (23) on la réécrit en introduisant la loi de Raoult.

Ainsi on néglige 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'écrira:

$$P_1 = x_1 \cdot P_1^{\circ} \quad (58)$$

où P_1 est la pression partielle du composant 1 dans la phase gazeuse, x_1 est la solubilité (fraction molaire) de 1 dans le liquide et P_1° est la pression de vapeur du liquide 1 pur (probablement hypothétique) à la température de la solution.

La solubilité x_1 donnée par l'équation (58) est appelée solubilité idéale du gaz.

En plus des hypothèses introduites pour obtenir l'équation (58), un problème se pose pour l'évaluation de P_1° quand la solution est à une température supérieure à la température critique du composant pur 1.

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 porté la pression de saturation en fonction de l'inverse de la température absolue tel qu'il est montré sur la figure 1

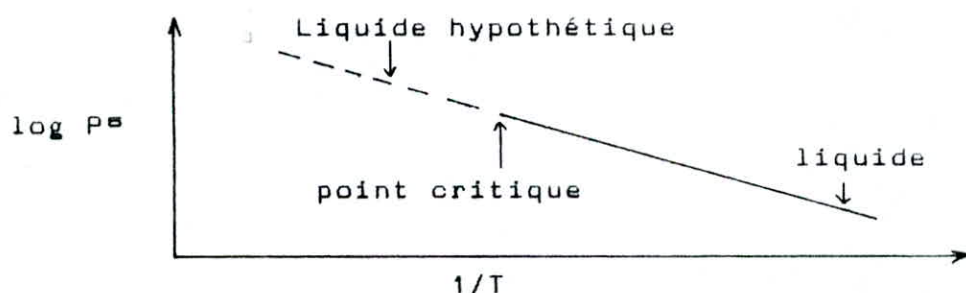


Fig.1. extrapolation de la pression de saturation du liquide dans la région de liquide hypothétique.

La solubilité idéale calculée à partir de l'équation (58) 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 (58) présente deux sérieuses défaillances. Tout d'abord, elle est indépendante de la nature du solvant, l'équation (58) suggère qu'à une température et à une pression partielle fixées, un gaz donné a la même solubilité dans différents solvants. Cette conclusion est évidemment en contradiction avec les observations.

De plus l'équation (58) 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 l'hélium, l'hydrogène et le néon augmente quand la température augmente dans la plus part des solvants.

1.4.3. La loi de Henry et sa signification thermodynamique [32]

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.

$$P_1 = Y_1 P = Kx_1 \quad (59)$$

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

L'équation (59) 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 général, 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 le soluté et le solvant sont chimiquement très différents (exemple du système contenant l'hélium ou l'hydrogène) une déviation par rapport à l'équation (59) est observée à de faibles solubilités.

D'un autre côté et dans certains systèmes (exemple du système dioxyde de carbone/Benzène à température ambiante), l'équation (59) est vérifiée aux pressions partielles et aux solubilités élevées, mais ces cas là sont rares.

Les hypothèses sur lesquelles est basée l'équation (59) peuvent être reconnues en comparant celle-ci avec l'équation (23).

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° :

$$f_2^L = Kx_2 = H_{2,1} x_2 = \gamma_2 x_2 f_2^\circ \quad (60)$$

ainsi:

$$K = H_{2,1} = \gamma_2 f_2^\circ \quad (61)$$

où 1 désigne le solvant et 2 le soluté.

A une température et à une pression données, 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 (61), le coefficient d'activité doit être aussi indépendant de x_2 .

La constance du coefficient d'activité constitue l'idée essentielle des hypothèses de la loi de Henry.

Le coefficient d'activité du 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 $(1-x_2)$:

$$RT \ln \gamma_2 = A(1-x_2)^2 + B(1-x_2)^3 + \dots \quad (62)$$

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

L'équation (62) 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 reste 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 (62) 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'idéalité, 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.

1.4.4. Estimation de la solubilité des gaz dans les liquides: [20, 32]

Les données de solubilité des gaz dans les liquides ne sont pas abondantes aux températures assez éloignées de 25°C. J.H.HIL-DEBRAND et ses collaborateurs ont établi des corrélations empiriques pour l'estimation des solubilités des gaz à 25°C.

Ces corrélations 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 du VIRIEL du soluté.

Les figures 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 de 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 les 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.

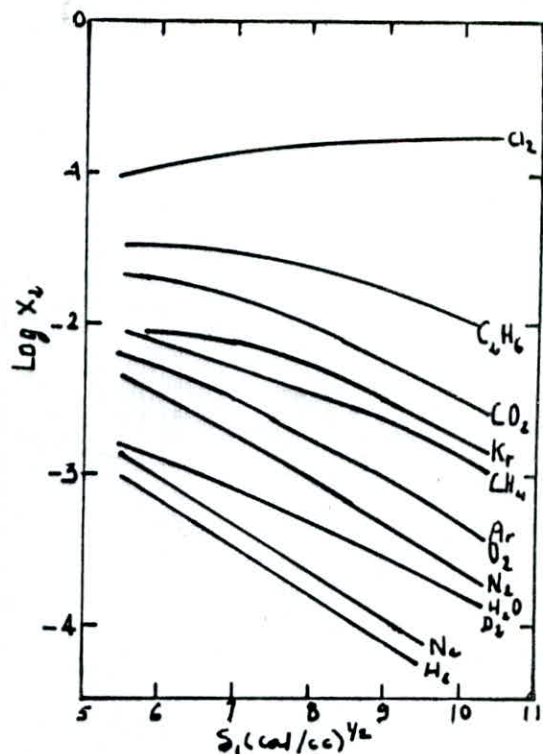


Fig.2. Solubilité des gaz dans les liquides à 25°C et à une pression partielle du gaz de 1 atm en fonction du paramètre de solubilité du solvant δ , (ref.17).

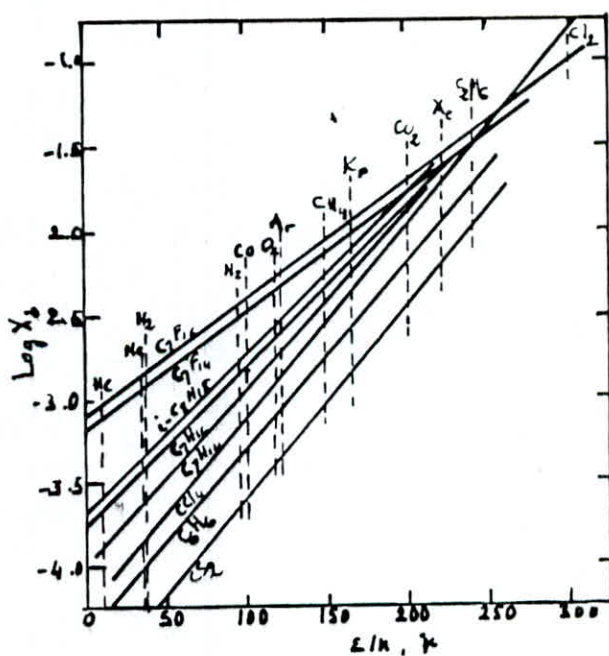


Fig.3. Solubilité des gaz dans les liquides à 25°C et à une pression partielle du gaz de 1 atm en fonction du paramètre d'énergie E/K (Lennard-jones), (ref.17).

Considérons un composant gazeux de fugacité f_{z^g} , dissout 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:

$$\Delta g = \Delta g_1 + \Delta g_2 \quad (63)$$

$$\Delta g_1 = RT \ln \left(\frac{f_{z^{OL}}}{f_{z^g}} \right) \quad (64)$$

$$\Delta g_2 = RT \ln (\gamma_z \cdot x_z) \quad (65)$$

où $f_{z^{OL}}$ est la fugacité du soluté liquide pur (hypothétique) et γ_z 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_{z^g} , l'équation d'équilibre s'écrit:

$$\Delta g = 0 \quad (66)$$

Le coefficient d'activité du gaz soluté est donné pour une solution régulière par l'équation (40):

$$RT \ln \gamma_z = v_z^L (\delta_1 - \delta_z) \approx 0^2,$$

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 θ_1 la fraction volumique du solvant.

La substitution des équations (63), (64), (65) et (40) dans l'équation (66) donne la solubilité:

$$\frac{1}{x_2} = \frac{f_2^{\sigma L}}{f_2^{\sigma}} \exp \frac{v_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2 \theta_1^2}{RT} \quad (67)$$

L'équation (67) 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:

$$\ln \gamma_2 \propto \frac{1}{T} \quad (68)$$

donc la quantité $v_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2 \theta_1^2$ 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 [29] 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 (67) n'est pas restreinte à la température de 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 [42].

La fugacité du liquide pur hypothétique est obtenue 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 lue sur la figure (4), ainsi:

$$f_{z^{OL}} \text{ (à la pression totale } P) = f_{z^{OL}} \text{ (de la figure 4)} \exp \frac{v_{z^L} (P - 1)}{RT} \quad (69)$$

où P est en atmosphères.

L'équation (67) contient le terme θ , 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 θ , tendra vers l'unité.

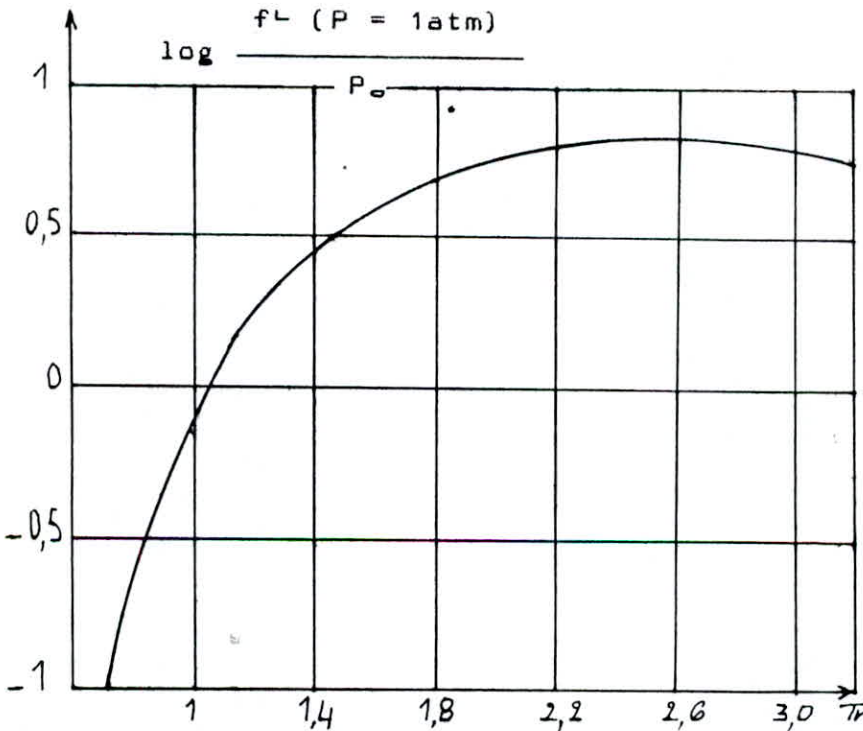


Fig.4. Fugacité de liquide hypothétique à une pression de 1 atm. (réf.29).

1.4.5. Calcul de la solubilité des gaz à partir des données de littérature: [40, 41]

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 [41] utilisèrent les relations suivantes:

$$-RT \ln x_2 = A_0 + A_1 T \quad (70)$$

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 températures données, l'expression suivante est utilisée:

$$-RT \ln x_2 = A'_0 + A'_1 T + A'_2 T^2 \quad (71)$$

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

La dépendance température-solubilité peut être aussi illustrée par l'expression:

$$-R \ln x_2 = A + B/T + CL_n T + DT \quad (72)$$

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

Dans cette dernière relation proposées par Glew [15], l'inclusion du quatrième terme dépend de la précision et du nombre de points.

Benson et Krause [7] proposent une équation de la forme :

$$- \ln x_2 = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} + \dots + \frac{a_n}{T^n} \quad (73)$$

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

Cependant, Wilhelm et al [40] note que l'équation (72) 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:

$$\Delta H_{\text{e}}^{\circ} = - B + CT + DT^2 \quad (74)$$

$$\Delta S_{\text{e}}^{\circ} = A + C + CL_n T + 2DT \quad (75)$$

$$\Delta G_{\text{e}}^{\circ} = \Delta H_{\text{e}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{e}}^{\circ} \quad (76)$$

où:

$\Delta H_{\text{e}}^{\circ}$ est la variation de l'enthalpie standard de la solution

$\Delta S_{\text{e}}^{\circ}$ est la variation de l'entropie standard de la solution

$\Delta G_{\text{e}}^{\circ}$ est la variation de l'énergie de Gibbs de la solution

Dans un intervalle de température réduit où $\Delta H_{\text{e}}^{\circ}$ peut-être considérée comme constante, la solubilité $x_{\text{e}}(T)$ à la température T se calcule d'après:

$$\ln \frac{x_{\text{e}}(T)}{x_{\text{e}}(T_0)} = \frac{\Delta H_{\text{e}}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

à condition de connaître $x_{\text{e}}(T_0)$, T_0 et $\Delta H_{\text{e}}^{\circ}$.

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, 9, 13, 14, 16, 22, 24].

PARTIE EXPERIMENTALE

ET

CALCUL THEORIQUE

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 présenter et de tester un appareil pour des mesures précises et rapides de solubilité des gaz dans des solvants organiques.

Pour cela nous avons eu recours à plusieurs revues (vosmanský [38], [39]; Battino [4] et Ben-Naim [6]) pour opter en faveur de la méthode de saturation volumétrique et manométrique.

Cette méthode peut faire l'objet de quelques modifications pour la rendre fonctionnelle de façon automatique (Moudgil et al. [25]; Tominaga et al. [35]).

2.2. APPAREILLAGE:

Les principales parties de l'appareil (fig.5) sont:

- une cellule d'équilibre 1.
- une colonne à gaz 2 avec un réservoir de mercure 3 pour la mesure du volume du 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 du 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 48cm³ et une cellule d'équilibre d'environ 200cm³ - est proposée pour des systèmes ayant des solubilités moyennement faibles (L<0,24).

En principe la colonne à gaz et la cellule d'équilibre peuvent être remplacées afin d'améliorer la précision des mesures des faibles solubilités ou pour étendre l'application aux systèmes présentant des solubilités élevées.

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

Avant de l'insérer 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 2 (Fig.5.) consiste en une microburette ayant un volume de 6,5 cm³ 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, 7.0, 6.5, 6.5, 6.5, 7.5.

Ils sont déterminés de façon précise en pesant la quantité correspondante de mercure déchargée en utilisant le robinet K1.

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.

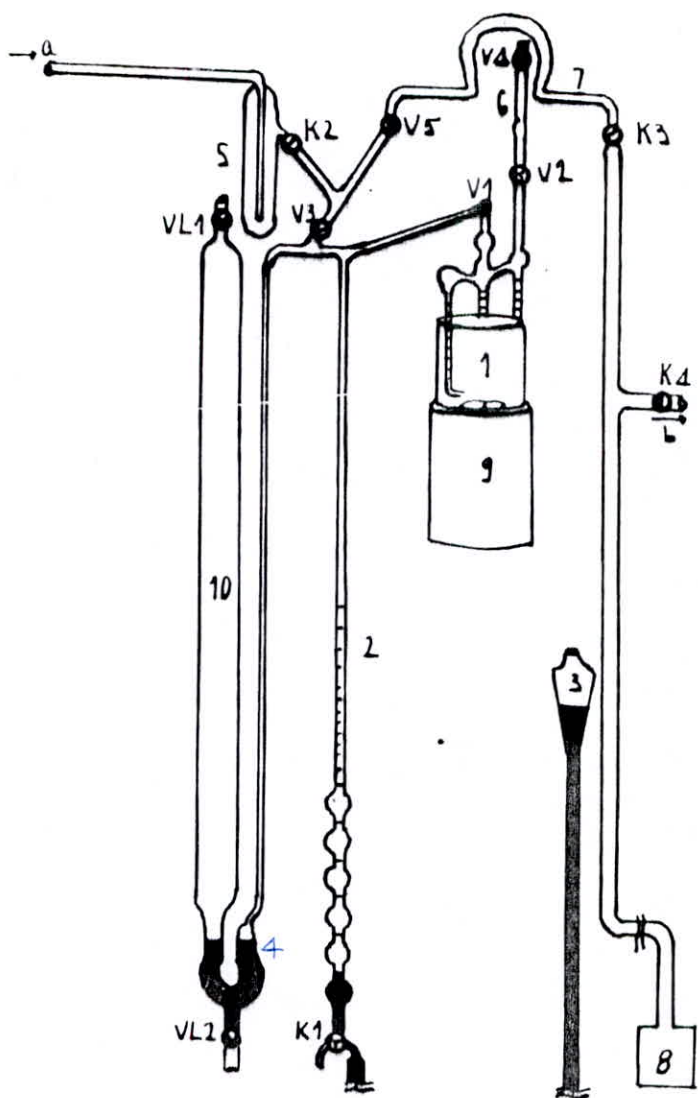


Fig.5. Appareil pour la mesure de solubilité de gaz dans les liquides; 1, cellule d'équilibre; 2, colonne à gaz; 3, réservoir de mercure; 4, manomètre; 5, ballon de saturation; 6, tube; 7, conduite pour le vide; 8, pompe à vide; 9, agitateur; 10, réservoir de pression de référence; K1-K4, robinets à vide; V1-V5, VL1, VL2, vannes à vide; a, alimentation en gaz; b, sortie vers les pièges réfrigérants.

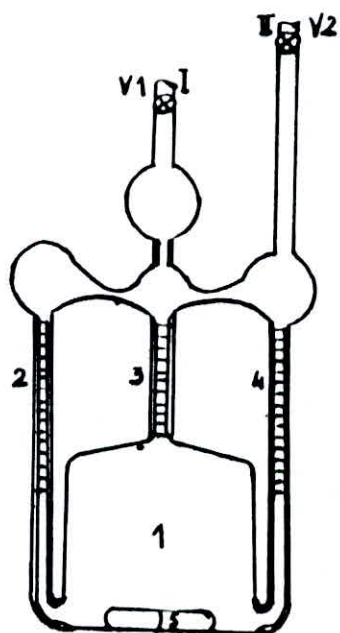


Fig.6. Cellule d'équilibre; 1, cellule d'équilibre; 2-4, capillaires gradués; 5, barreau magnétique; V1, V2, robinets à vide; I, sortie vers le système burette-manomètre; II, sortie vers le dispositif de dégazage.

2.3. MODE OPERATOIRE :

Tout d'abord le niveau du mercure dans la partie inferieure de la colonne 2 (fig.5.) est ajusté sur une position convenablement choisie entre les ballons, de façon à déterminer le volume du gaz.

Le gaz passe pendant environ 10 minutes à travers le liquide dans le ballon de saturation 5 afin d'éliminer l'air.

Le vide sera ensuite réalisé dans l'appareil jusqu'à obtenir un vide de l'ordre de 260 millimètres de mercure.

En fermant le robinet V1 le liquide est transféré dans la cellule d'équilibre.

L'admission du gaz dans l'appareil est contrôlée de sorte que le gaz barbote doucement à travers le liquide dans le ballon 5 et devienne saturé avec la vapeur du liquide.

Quand le niveau du ménisque dans la section droite du manomètre est égalisé, les robinets V3 et VL1 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 biais 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 10 à 15 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. CALCUL DE SOLUBILITE DE GAZ DANS DES SOLVANTS PURS A PARTIR DES DONNEES D'EXPERIENCE:

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 288K
système Azote-benzène	à 290K
système Azote-toluène	à 291K
système Azote-eau	à 294K

Le laboratoire dans lequel les expériences ont été faites se trouvait à une pression atmosphérique de 758 millimètres 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_1^L dans la cellule d'équilibre
- du volume final du liquide V_2^L dans la cellule d'équilibre
- de la variation du volume de gaz ΔV^G dans la colonne à gaz
- de la pression totale à l'équilibre (P)
- de la température de travail (T)
- de la pression de vapeur du liquide pur (P_1^0) à la température T
- du volume molaire du solvant pur (v_1^*) à la température T.

2.4.1. Données expérimentales d'équilibre:

Pour chaque expérience nous utiliserons un volume initial de liquide V_1^L égale à 100cm^3 . Les autres paramètres déterminés à partir de l'expérience c'est-à-dire V_2^L , ΔV^G et P seront regroupés pour chaque système étudié dans les tableaux suivants:

Tableau 1

Données expérimentales d'équilibre du système azote-cyclohexane à 288K.

ESSAI N°	P mm Hg	ΔV^g cm ³	V_r^L cm ³
1	755	2,5	100
2	753	2,5	100
3	756	2,4	100
4	755	2,4	100
5	755	2,5	100
Valeur moyenne	754,8	2,46	100

Tableau 2

Données expérimentales d'équilibre du système azote-benzène à 290K.

ESSAI N°	P mm Hg	ΔV^g cm ³	V_r^L cm ³
1	754	2,7	100
2	753	2,5	100
3	754	2,5	100
4	755	2,5	100
5	755	2,3	100
Valeur moyenne	754,2	2,5	100

Tableau 3

Données expérimentales d'équilibre du système azote-toluène à 291K.

ESSAI N°	P mm Hg	ΔV^G cm ³	V_{rL} cm ³
1	755	2,3	100
2	754	2,2	100
3	756	2,3	100
4	754	2,3	100
5	757	2,3	100
Valeur moyenne	755,2	2,28	100

Tableau 4

Données expérimentales d'équilibre du système azote-eau à 294K.

ESSAI N°	P mm Hg	ΔV^G cm ³	V_{rL} cm ³
1	757	0,9	100
2	755	1,0	100
3	757	0,8	100
4	754	1,0	100
5	756	0,9	100
Valeur moyenne	755,8	0,92	100

2.4.2. Estimation de la pression de vapeur des solvants:

La pression de vapeur P_1^e du solvant peut-être calculée à partir de l'équation d'Antoine, dans laquelle les pressions de vapeur sont d'ordinaire exprimées en millimètres de mercure et les températures en degré celsius:

$$\log P_1^e = A - \frac{B}{C + t}$$

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 pressions (de 10 à 1500 millimètres de mercure).

Dans le tableau 5, nous donnons les valeurs des constantes A, B et C [2] pour les solvants utilisés durant les expériences, ainsi que celles de leur tension de vapeur.

Tableau 5

Equation d'Antoine

$$\log P_1^e = A - \frac{B}{C + t}$$

Solvant	A (mm Hg)	B (mm Hg.c)	C (c)	t (c)	P_1^e (mm Hg)
cyclohexane	6,84 498	1203,526	222,863	15	61,0
Benzène	6,90 565	1211,033	220,79	17	65,0
Toluène	6,95 464	1344,8	219,482	18	19,6
Eau	7,96 681	1668,21	228	21	18,5

2.4.3. Volume molaire des solvants purs:

Les volumes molaires des solvants purs (v_1^*) sont donnés par E. Wilhelm et R. Battino [41]. Le tableau 6 regroupe ces valeurs pour les solvants utilisés lors des expériences.

Tableau 6

Volumes molaires des solvants purs (v_1^*) en cm^3/mole .

Substance	Température K	v_1^* cm^3/mole
Cyclohexane	288	107,3
Benzène	290	88,6
Toluène	291	106,1
Eau	294	18,0

2.4.4. Valeurs des facteurs de solubilité:

La fraction molaire du gaz dissout, x_2 , à une pression partielle du gaz de $P_2 = P - P_1^g$ 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:

$$n_2^g = \frac{P_2(\Delta V^g + V_r^L - V_1^L)}{R.T}$$

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

$$n_1^L = \frac{V_1^L}{v_1^*} + \frac{P_1^g(\Delta V^g + V_r^L - V_1^L)}{RT}$$

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.

$$x_2^N = \frac{760 \cdot x_2}{P_2}$$

P_2 étant exprimé en millimètres de mercure.

La constante de Henry $H_{2,1}$ pour le 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:

$$L = \frac{\Delta V^G + V_r^L - V_1^L}{V_r^L}$$

Les tableaux 7 à 10 donnent les résultats des calculs pour P_2 , x_2 , x_2^N , $H_{2,1}$ et L pour chaque système.

Tableau 7

Solubilité de l'azote dans le cyclohexane à 288K.
Résultats de calcul des facteurs de solubilité.

ESSAI N°	P_2 mm Hg	$x_2 \cdot 10^4$ -	$x_2^N \cdot 10^4$ -	$H_{2,1}$ atm	L -
1	694,0	1,0371	1,1358	8 804,72	0,025
2	692,0	1,0341	1,1358	8 804,72	0,025
3	695,0	1,9971	1,0903	9 171,54	0,024
4	694,0	1,9956	1,0903	9 171,54	0,024
5	694,0	1,0371	1,1358	8 804,72	0,025
Valeur moyenne	693,8	1,0202	1,1176	8 951,45	0,0246

Tableau 8

Solubilité de l'azote dans le benzène à 290K.
Résultats de calcul des facteurs de solubilité.

ESSAI N°	P _z mm Hg	x _z . 10 ⁵ -	x _z ^N . 10 ⁵ -	H _{z, 1} atm	L -
1	689,0	9,1190	10,0587	9 941,63	0,027
2	688,0	8,4313	9,3137	10 736,88	0,025
3	689,0	8,4436	9,3137	10 736,88	0,025
4	690,0	8,4558	9,3137	10 736,89	0,025
5	690,0	7,7794	8,5687	11 670,44	0,023
Valeur moyenne	689,2	8,4458	9,3137	10 764,54	0,025

Tableau 9

Solubilité de l'azote dans le toluène à 291K.
Résultats de calcul des facteurs de solubilité.

ESSAI N°	P _z mm Hg	x _z . 10 ⁵ -	x _z ^N . 10 ⁴ -	H _{z, 1} atm	L -
1	735,4	9,8947	1,0226	9 779,30	0,023
2	734,4	9,4517	0,9781	10 223,77	0,022
3	736,4	9,9081	1,0226	9 779,30	0,023
4	734,4	9,8812	1,0226	9 779,30	0,023
5	737,4	9,9216	1,0226	9 779,30	0,023
Valeur moyenne	735,6	9,8115	1,0137	9 868,19	0,0228

Tableau 10

Solubilité de l'azote dans l'eau à 294K.
 Résultats de calcul des facteurs de solubilité.

ESSAI N°	P ₂ mm Hg	x ₂ .10 ⁶ -	x ₂ ^N .10 ⁶ -	H _{2,1} atm	L -
1	738,5	6,5296	6,7197	148815,81	0,009
2	736,5	7,2355	7,4663	133934,33	0,01
3	738,5	5,8041	5,9731	167417,66	0,008
4	735,5	7,2257	7,4663	133934,33	0,01
5	737,5	6,5208	6,7197	148815,81	0,009
Valeur moyenne	737,3	6,6631	6,8690	146583,59	0,0092

2.5. CALCUL D'ERREUR:

La solubilité du gaz 2 dans le solvant 1 à une pression partielle du gaz P₂ et à une 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:

$$\frac{\Delta x_2}{x_2} = \frac{\Delta n_2^G}{n_2^G} + \frac{\Delta(n_2^G + n_1^L)}{n_2^G + n_1^L}$$

$$\frac{\Delta x_2}{x_2} = \frac{\Delta n_2^G}{n_2^G} + \frac{\Delta n_2^G}{n_2^G + n_1^L} + \frac{\Delta n_1^L}{n_2^G + n_1^L}$$

$$\frac{\Delta x_2}{x_2} = \frac{\Delta n_2}{n_2^G} + \frac{\Delta n_2^G}{n_2^G + n_1^L} \cdot \frac{n_2^G}{n_2^G} + \frac{\Delta n_1^L}{n_2^G + n_1^L} \cdot \frac{n_1^L}{n_1^L}$$

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 $\frac{\Delta n_1^L}{n_1^L}$

$$\frac{\Delta n_2^g}{n_2^g} = \frac{\Delta P_2}{P_2} + \frac{\Delta(\Delta V^g + V_r^L - V_1^L)}{\Delta V^g + V_r^L - V_1^L} + \frac{\Delta T}{T}$$

$$\frac{\Delta n_2^g}{n_2^g} = \frac{\Delta P_2}{P_2} + \frac{\Delta(\Delta V^g + V_r^L - V_1^L)}{\Delta V^g + V_r^L - V_1^L} + \frac{\Delta T}{T}$$

Nous considérons que l'erreur absolue sur les différents volumes ($(\Delta V^g), V_r^L, V_1^L$) est la même et égale à ΔV : nous aurons alors :

$$\frac{\Delta n_2^g}{n_2^g} = \frac{\Delta P_2}{P_2} + 3 \cdot \frac{\Delta V}{\Delta V^g + V_r^L - V_1^L} + \frac{\Delta T}{T}$$

De la même façon, nous trouverons :

$$\frac{\Delta n_1^L}{n_1^L} = \frac{\Delta V_1^L}{V_1^L} + \frac{\Delta v_1^o}{v_1^o} + \frac{\Delta P_1^g}{P_1} + 3 \cdot \frac{\Delta V}{\Delta V^g + V_r^L - V_1^L} + \frac{\Delta T}{T}$$

Pour les calculs, nous prendrons les erreurs absolues suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta P_2 &= 0,9 \text{ mm Hg} \\ \Delta P_1^g &= 0,3 \text{ mm Hg} \\ \Delta V &= 0,05 \text{ cm}^3 \\ \Delta v_1^o &= 0,5 \text{ cm}^3/\text{mole} \\ \Delta T &= 0,5 \text{ K} \end{aligned}$$

Sachant que:

$$x_2^N = \frac{760 x_2}{P_2}$$

$$H_{2,1} = \frac{P_2}{x_2}$$

$$L = \frac{\Delta V^G + V_r^L - V_1^L}{V_r^L}$$

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

$$\frac{\Delta x_2^N}{x_2^N} = \frac{\Delta x_2}{x_2} + \frac{\Delta P_2}{P_2}$$

$$\frac{\Delta H_{2,1}}{H_{2,1}} = \frac{\Delta x_2}{x_2} + \frac{\Delta P_2}{P_2}$$

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{3 \Delta V}{\Delta V^G + V_r^L - V_1^L} + \frac{\Delta V}{V_r^L}$$

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.

Données d'équilibre:

P_2	=	693,8 mm Hg
P_1^G	=	61 mm Hg
ΔV^G	=	2,46 cm ³
V_1^L	=	100 cm ³
V_r^L	=	100 cm ³
v_1^G	=	107,3 cm ³ /mole
T	=	288 K
x_2	=	$1,0202 \cdot 10^{-4}$
x_2^N	=	$1,1176 \cdot 10^{-4}$
$H_{2,1}$	=	8951,45 atm
L	=	0,0246

$$\frac{\Delta n_{e^G}}{n_{e^G}} = \frac{0,9}{693,8} + 3 \cdot \frac{0,05}{2,46 + 100 - 100} + \frac{0,5}{288} = 0,064$$

$$\frac{\Delta n_{1^L}}{n_{1^L}} = \frac{0,05}{100} + \frac{0,5}{107,3} + \frac{0,3}{61} + 3 \cdot \frac{0,05}{2,46+100 - 100} + \frac{0,5}{288}$$

$$= 0,073$$

$$\frac{\Delta x_e}{x_e} = 0,064 (1 + 1,0202 \cdot 10^{-4}) + 0,073 (1 - 1,0202 \cdot 10^{-4})$$

$$\frac{\Delta x_e}{x_e} = 0,137$$

$$\Delta x_e = 1,40 \cdot 10^{-6}$$

$$x_e = (10,20 \pm 1,40) \cdot 10^{-6}$$

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

$$\frac{\Delta x_{e^N}}{x_{e^N}} = 0,037 + \frac{0,9}{693,8}$$

$$\frac{\Delta x_{e^N}}{x_{e^N}} = 0,138$$

$$\Delta x_{e^N} = (0,138) (1,1176)$$

$$\Delta x_{e^N} = 1,54 \cdot 10^{-6}$$

$$x_{e^N} = (11,18 \pm 1,54) \cdot 10^{-6}$$

Nous remarquerons dans les expressions précédentes que :

$$\frac{\Delta H_{e,1}}{H_{e,1}} = \frac{\Delta x_{e^N}}{x_{e^N}} = 0,138$$

$$\Delta H_{e,1} = (0,138)(8951,45)$$

$$\Delta H_{e,1} = 1,236 \cdot 10^3$$

$$H_{e,1} = (8,951 \pm 1,236) \cdot 10^3$$

Enfin pour le coefficient d'Ostwald :

$$\frac{\Delta L}{L} = 3 \frac{0,05}{2,46+100-100} + \frac{0,05}{100}$$

$$\frac{\Delta L}{L} = 0,061$$

$$\Delta L = (0,061)(0,0246)$$

$$\Delta L = 1,51 \cdot 10^{-3}$$

$$L = (24,60 \pm 1,51) \cdot 10^{-3}$$

Dans les calculs qui ont été faits, les valeurs déjà estimées et qui interviennent dans d'autres opérations sont prises telles quelles sans être arrondies.

Il faut noter aussi que nous avons utilisé les valeurs moyennes des quantités déterminées expérimentalement.

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

Tableau 11

Solubilité des gaz dans les solvants purs.
Valeurs des facteurs de solubilité avec les erreurs.

Syst Val.	Azote-Cyclo- héxane à 288K	Azote-ben- zène à 290K	Azote-toluène à 291K	Azote-eau à 294K
$\frac{\Delta x}{x_2}$ %	13,7	13,6	15,7	37,5
$x_2 \cdot 10^5$	10,20 ± 1,40	8,45 ± 1,14	9,81 ± 1,54	0,67 ± 0,25
$\frac{\Delta x_2^N}{x_2^N}$ %	13,8	13,7	15,8	37,6
$x_2^N \cdot 10^5$	11,18 ± 1,54	9,31 ± 1,27	10,14 ± 1,60	0,69 ± 0,26
$\frac{\Delta H_{2,1}}{H_{2,1}}$ %	13,8	13,7	15,8	37,6
$H_{2,1} \cdot 10^{-3}$ (atm)	8,951 ± 1,236	10,765 ± 1,473	9,868 ± 1,559	146,584 ± 55,177
$\frac{\Delta L}{L}$ %	6,1	6,1	6,6	16,4
$L \cdot 10^3$	24,60 ± 1,51	25,00 ± 1,51	22,80 ± 1,51	9,20 ± 1,50

2.6. CALCUL THEORIQUE DE LA SOLUBILITE DES GAZ DANS LES LIQUIDES:

Dans ce cas, la solubilité de l'azote dans les différents solvants, se calculera d'après l'équation (67):

$$\frac{1}{x_2} = \frac{f_2^{oL}}{f_2^o} \exp \frac{v_2^L (\delta_2 - \delta_1)^2 \rho_1^2}{RT}$$

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 élevée, la solubilité x_2 sera donc faible et ainsi la fraction volumique θ_1 sera prise comme étant égale à l'unité.

L'équation (67) simplifiée s'écrira donc:

$$\frac{1}{x_2} = \frac{f_2^{\text{OL}}}{f_2^{\text{G}}} \exp \frac{v_2^{\text{L}} (\delta_2 - \delta_1) P}{RT}$$

Le calcul de la solubilité sera fait pour une pression partielle du gaz de 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 (33):

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

2.6.1. Calcul du second coefficient de VIRIEL:

Le second coefficient de Viriel, B_{22} , s'obtiendra en utilisant la corrélation de Pitzer (équations 17 et 18) 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 : $W = 0,040$

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

Pour le système azote-cyclohexane à 288K nous aurons:

$$\frac{B_{22} P_0}{RT_0} = \left[\frac{B_{22} P_0}{RT_0} \right]^{(0)} + W \left[\frac{B_{22} P_0}{RT_0} \right]^{(1)}$$

$$\left[\frac{B_{22} P_0}{RT_0} \right]^{(0)} = 0,1445 - 0,33 \left[\frac{288}{125,8} \right]^{-1}$$

$$- 0,1385 \left[\frac{288}{125,8} \right]^{-2} - 0,0121 \left[\frac{288}{125,8} \right]^{-3}$$

$$\left[\frac{B_{22} P_0}{RT_0} \right]^{(1)} = 0,073 + 0,46 \left[\frac{288}{125,8} \right]^{-1}$$

$$- 0,50 \left[\frac{288}{125,8} \right]^{-2} - 0,097 \left[\frac{288}{125,8} \right]^{-3}$$

$$- 0,0073 \left[\frac{288}{125,8} \right]^{-8}$$

Ce qui donne pour B_{22} la valeur de $-6,2394 \text{ cm}^3/\text{mole}$ et pour φ_2 la valeur de $0,99974$.

Le tableau 12 donne les résultats de tous les calculs.

Tableau 12

Calcul du coefficient du Viriel et du coefficient de fugacité pour l'azote.

T (K)	$B_{22} P_0$ (°) $(\frac{\quad}{RT_0})$	$B_{22} P_0$ (1) $(\frac{\quad}{RT_0})$	$B_{22} P_0$ RT_0	B_{22} cm ³ /mole	ψ_2
288	-0,02 708	0,17 044	-0,02 026	-6,2 394	0,99 974
290	-0,02 570	0,17 053	-0,01 888	-5,8 139	0,99 976
291	-0,02 502	0,17 057	-0,01 820	-5,6 037	0,99 977
294	-0,02 301	0,17 068	-0,01 618	-4,9 832	0,99 979

2.6.2. 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 1.4.4.), on trouvera:

T (K)	f_2^{oL} (T, P = 1 atm) (atm)
288	221
290	224
291	225

2.6.3. Paramètres de solubilité des 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 du 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:

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

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

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.

2.6.4.Exemple de Calcul et Résultats:

Avec toutes ces données nous pouvons calculer x_2^N .

La constante de Henry sera:

$$H_{2,1} = \frac{P_2}{x_2^N} \cdot$$

avec $P_2 = 1 \text{ atm}$

Le coefficient d'Ostwald est donné par l'équation (52):

$$x_2^N = \left[\frac{\frac{RT}{p_0} + B_{22}}{L \cdot v^{-1}} + 1 \right]^{-1}$$

Comme exemple de calcul, nous prendrons toujours le système Azote-Cyclohexane.

$$\begin{aligned} f_2^{\text{atm}} &= 221 \text{ atm} \\ z &= 0,99974 \\ \delta_1 &= 8,2 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2} \\ T &= 288\text{K} \\ v_2^L &= 32,4 \text{ cm}^3/\text{mole} \\ \delta_2 &= 2,58 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2} \end{aligned}$$

$$x_{e^N} = \frac{0,99\ 974}{221 \exp \frac{32,4(2,58-8,2)}{(1,98)(288)}}$$

$$x_{e^N} = 7,52 \cdot 10^{-4}$$

$$H_{e,1} = \frac{1}{7,52 \cdot 10^{-4}}$$

$$H_{e,1} = 1\ 330,1 \text{ atm}$$

$$L = \frac{(82)(288)}{1} - 6,2\ 394$$

$$(107,3) \left[\frac{1}{7,52 \cdot 10^{-4}} - 1 \right]$$

$$L = 0.166$$

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

Tableau 13

Valeurs théoriques des facteurs de solubilité.

Systeme	$x_{e^N} \cdot 10^4$ -	$H_{e,1}$ atm	L -
Azote-Cyclohexane à 288K	7,52.	1330,1	0,166
Azote-Benzène à 290K	3,88	2578,4	0,104
Azote-Toluène à 291K	4,64	2157,3	0,104

2.6.5. Cas du système Azote-eau:

Pour le système azote-eau, le calcul précédent ne peut pas 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 [40].

$$RL_N \cdot x_2 = A + B/T + C \ln T + D.T$$

où A, B, 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:

$$A = -327,850$$

$$B = 16757,6$$

$$C = 42,8400$$

$$D = 0,0167645$$

A la température de 294K on aura, la valeur de solubilité suivante:

$$x_2^N = 1,198 \cdot 10^{-6}$$

Ce qui donne pour la constante de Henry:

$$H_{2,1} = 83478,4 \text{ atm}$$

et d'après l'équation (52), on trouvera pour le coefficient d'Ostwald:

$$L = 0,016.$$

2.7. DONNEES DE LITTERATURE DE SOLUBILITE DE GAZ DANS LES LIQUIDES:

Pour pouvoir faire une comparaison objective, nous introduisons dans le tableau .14 les données de solubilité trouvées par E. Wilhelm et R. Battino [41] à une pression de une atmosphère et à une température de 25°C.

Tableau 14

Valeurs des solubilités proposées par E.Wilhelm et R.Battino [41]

Système	$x_{\text{N}_2} \cdot 10^4$	H_{N_2} , atm	L
Azote-Cyclohexane à 288K	7,61	1314,1	0,171
Azote-Benzène à 290K	4,46	2241,6	0,122
Azote-Toluène à 291K	5,74	1742,2	0,131

2.8.COMPARAISON ET INTERPRETATION DES RESULTATS:

La corrélation donnée par l'équation (40), 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 que celles trouvées par expériences.

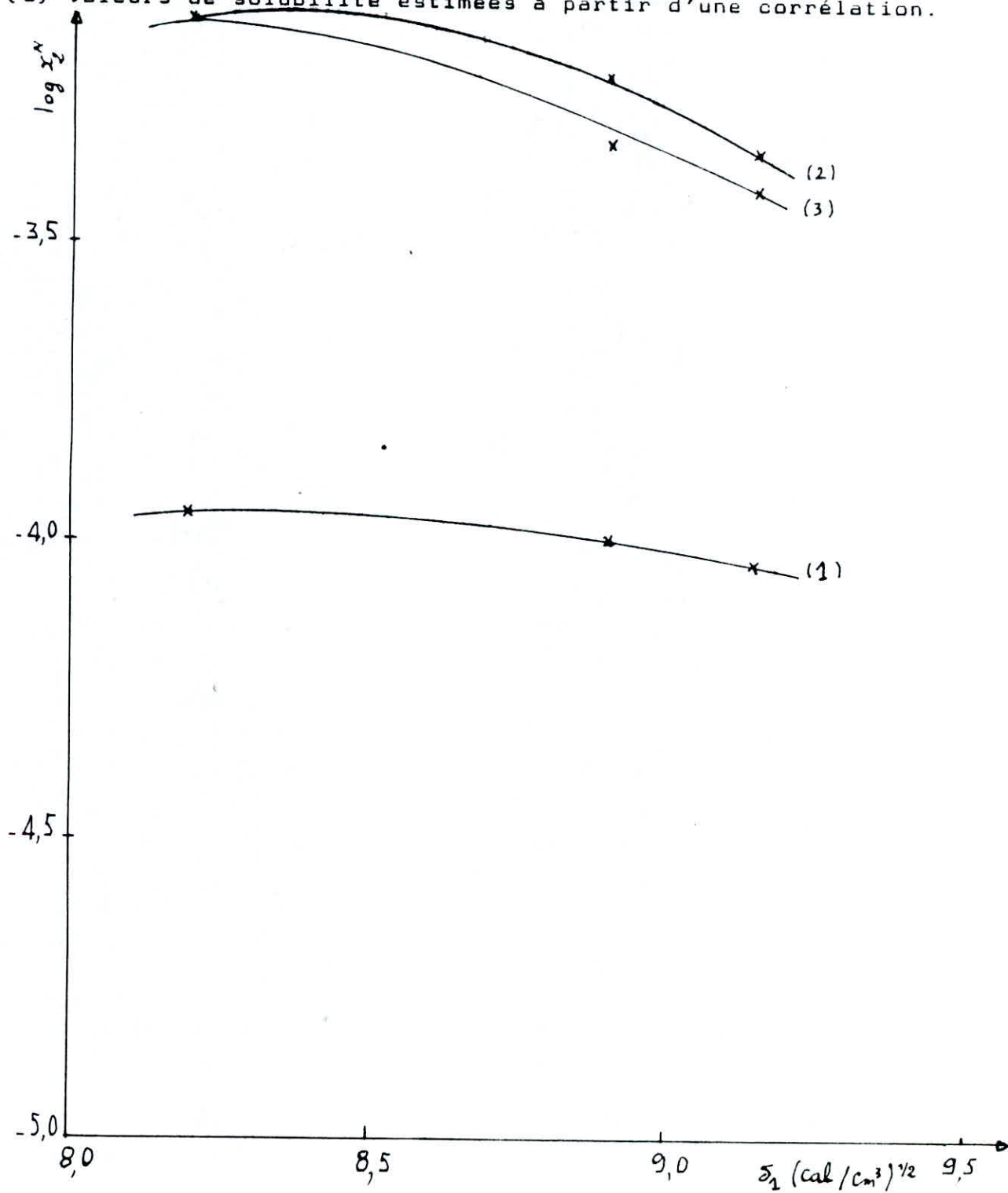
Par ailleurs quand de bonnes valeurs de solubilité déterminées expérimentalement existent, la priorité leur est accordée.

Dans notre cas, les solubilités des gaz dans les liquides calculées à partir des données d'expériences sont, pour un système donné, reproductibles, cependant elles sont largement différentes de celles estimées à partir de l'équation (40), de l'annexe 1 et de la figure 4, qui elles s'accordent avec les données de la littérature.

Ceci apparaît de façon nette et sans ambiguïté dans la figure 7 où est porté le logarithme de la solubilité de l'azote en fonction des paramètres de solubilité du cyclohexane, du benzène et du toluène à une pression partielle du gaz de une atmosphère.

Fig.7. Solubilité de l'azote à une pression partielle de 1atm en fonction des paramètres de solubilité du cyclohexane, du benzène et du toluène.

- (1)-valeurs de solubilité déterminées par expériences.
 (2)-valeurs de solubilité trouvées par Wilhelm et Battino.
 (3)-valeurs de solubilité estimées à partir d'une corrélation.



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

Tableau 15

Comparaison des différentes valeurs de solubilité.

Syst. Val.	$x_2^N \cdot 10^4$ -	$H_{2,1} \cdot 10^{-3}$ atm	$L \cdot 10^3$ -	Référence
Azote-Cyclohexane à 288K	$1,118 \pm 0,153$ 7,61 7,52	$8,951 \pm 1,228$ 1,314 1,330	$24,60 \pm 1,51$ 171 166	présent travail Wilhelm et Battino[41] Corrélation 40, Annexe 1 et figure 4.
Azote-Benzène à 290K	$0,931 \pm 0,127$ 4,46 3,38	$10,765 \pm 1,463$ 2,241 2,578	$25,00 \pm 1,51$ 122 104	présent travail Wilhelm et Battino[41] Corrélation 40, Annexe 1 et figure 4.
Azote-Toluène à 291K	$1,014 \pm 0,159$ 5,74 4,64	$9,868 \pm 1,551$ 1,742 2,157	$22,80 \pm 1,51$ 131 104	présent travail Wilhelm et Battino[41] Corrélation 40, Annexe 1 et figure 4.
Azote-eau à 294K	$0,69 \pm 0,28$ 0,1198	$146,584 \pm 55,058$ 83,478	$9,20 \pm 1,50$ 16	présent travail Wilhelm et Battino[41]

La reproductibilité des résultats expérimentaux nous incite à penser que:

-la pureté du gaz et du liquide ne constitue pas une cause d'erreur importante.

En effet, une pureté de 99% est, en général, suffisante surtout si ces impuretés ne réagissent pas avec les corps dont on étudie la solubilité.

Dans notre cas le degré de pureté du cyclohexane est de 99,5%, celui du benzène de 99% et le toluène est pur.

-la détermination et la régulation de la pression totale sont peu critiques.

Une première source d'erreur peut provenir de la température qui doit être maintenue bien constante et mesurée avec précision.

En effet, une variation de température a deux effets:

- (- sur la solubilité elle-même
- (
- (- sur la pression de vapeur saturante du solvant.

Cependant la cause potentielle de l'erreur est le non dégazage du solvant qui influe énormément sur les mesures lorsqu'on utilise une méthode manométrique ou volumétrique de détermination de solubilité.

CONCLUSION GENERALE

ET

PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Au début de ce projet nous nous sommes fixés trois grands axes de travail:

-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.

-la présentation de données de solubilité relative à quelques systèmes gaz-liquide.

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 et 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 [41] et de Benson et Krauss [7].

Dans la deuxième partie du travail, nous avons examiné les différentes méthodes expérimentales de détermination des valeurs de solubilité.

C'est ainsi que nous avons remarqué qu'il existe la méthode chromatographique, spectrométrique, volumétrique et manométrique.

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.

Il permet donc de mesurer la solubilité de façon précise et rapide.

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.

Vu les moyens matériels dont nous disposons (robinets, agitateur, rodages, pinces) il ne nous a pas été possible de thermostatier l'installation pour éviter toute fluctuation de la température.

En introduisant les valeurs de solubilité des systèmes cités ci-dessus, telles qu'elles sont proposées par E. Wilhelm et R. Battino [41], nous avons établi une étude comparative entre ces valeurs, celles estimées à partir de la corrélation et celles trouvées expérimentalement.

Pour avoir des résultats expérimentaux fiables, nous recommandons à l'avenir, d'effectuer un dégazage du solvant lors de chaque manipulation.

Cette opération pourrait être réalisée à l'aide d'un dispositif en se basant sur la méthode de Battino et al[4], qui permet d'atteindre un haut degré de dégazage.

L'essentiel de cette méthode est présenté en annexe 6.

Annexes

ANNEXE 1

Volume molaire "liquide" et paramètre de solubilité de quelques gaz à 25°C [29]

Gaz	v^L (cm ³ /mole)	(cal/cm ³) ^{1/2}
N ₂	32,4	2,58
CO	32,1	3,13
O ₂	33,0	4,0
Ar	57,1	5,33
CH ₄	52	5,68
CO ₂	55	6,0
Kr	65	6,4
C ₂ H ₄	65	6,6
C ₂ H ₆	70	6,6
Rn	70	8,83
Cl ₂	74	8,7

ANNEXE 2

Equation d'Antoine [2]

$$\log P^{\text{e}} = A - \frac{B}{C + t}$$

P^e en millimètres de mercure
t en degré Celsius

SUBSTANCE	A	B	C
Méthane	6,61184	389,93	266
Ethane	6,80266	656,4	256
Propane	6,82973	813,2	248
Butane	6,83029	945,9	240
Isobutane	6,74808	882,8	240
Pentane	6,85221	1 064,63	232
Isopentane	6,78967	1 020,012	233,097
Néopentane	6,73812	950,84	237
Hexane	6,87776	1 171,53	224,366
Heptane	6,90240	1 268,115	216,9
Octane	6,92377	1 355,126	209,517
Cyclopentane	6,88676	1 124,162	231,361
Méthylcyclopentane	6,86283	1 186,059	226,042
Cyclohexane	6,84498	1 203,526	222,863
Méthylcyclohexane	6,82689	1 272,864	221,630
Ethylène	6,74756	585	255
Propylène	6,8190	785	247
1 butène	6,84290	926,1	240
Butène 2 cis	6,86926	960,1	237
Butène 2 trans	6,86952	960,8	240
Isobutène	6,84134	923,2	240
1 pentène	6,84134	1 044,895	233,516
1 hexène	6,86572	1 152,971	225,849
Propadiène	5,6457	441	194
1-3 butadiène	6,85941	935,531	239,554
Isoprène	6,90334	1 080,996	234,668
Benzène	6,90565	1 211,033	220,79
Toluène	6,95464	1 344,8	219,482
Ethylbenzène	6,95719	1 424,255	213,206
Oxylène	6,99891	1 474,679	213,686
m-xylène	7,00908	1 462,266	215,105
p-xylène	6,99052	1 453,43	215,307
Cumène	6,93666	1 460,793	207,777
Eau	7,96681	1,668,21	228

A N N E X E 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	-
Anhydride sulfureux	430,7	77,8	-

A N N E X E 4

Paramètres de solubilité de solvants à 25°C [37]

Substance	(cal/cm ³) ²
Méthane	5,68
Ethane	6,05
Propane	6,40
1-Butane	6,73
n-Butane	6,73
1-Pentane	7,02
n-Pentane	7,02
neo-Pentane	7,02
n-Hexane	7,27
n-Heptane	7,43
Ethylène	6,08
Propylène	6,43
1-Butène	6,76
1-Butène	6,76
1-Pentène	7,05
Cyclopentane	8,11
Méthylcyclopentane	7,85
Cyclohexane	8,20
Méthylcyclohexane	7,83
Benzène	9,16
Toluène	8,92
o-Xylène	8,99
m-Xylène	8,82
p-Xylène	8,77
Ethylbenzène	8,79

A N N E X E 5

Solubilité des gaz dans l'eau.

Valeur des coefficients A, B, C et D de l'équation.

$$RL_n \times z = A + B/T + cL_n K + DT$$

[40]

N°	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
1	Helium	273-334	-233.163	8737.84	32.2652	-0.0119726
2	Néon	273-339	-310.827	12766.8	43.6185	-0.0127534
3	Argon	274-347	-336.760	16170.1	46.2117	-0.0608793
4	Krypton	274-348	-270.967	15992.9	33.2892	0.0260485
5	Xenon	285-345	-360.119	18744.6	49.0332	-0.00311323
6	Radon	276-370	-499.309	25864.2	69.3241	0.00101227
7	Hydrogène	274-339	-357.802	13897.5	52.2871	-0.0298936
8	Azote	273-346	-327.850	16757.6	42.8400	0.0167645
9	Oxygène	274-348	-286.942	15450.6	36.5593	0.0187662
10	Monoxyde de carbone	273-353	-341.325	16487.3	46.3757	-
11	Dioxyde de carbone	273-353	-317.658	17371.2	43.0607	-0.00219107
12	Methane	275-353	-365.183	18106.7	49.7554	-0.000285033
13	Ethane	275-353	-365.392	26565.0	74.6240	-0.00457313
14	Ethylène	287-346	-303.888	15817.6	40.7591	-
15	Acétylène	274-343	-311.014	16215.8	42.5305	-
16	Propane	273-347	-628.866	31638.4	88.0808	-
17	Propène	294-361	199.656	-3940.90	-35.8336	-
18	Propyne	273-361	-16821.1	45295.1	2933.82	-4.7864
19	Monoxyde d'Azote	273-353	-333.515	16358.8	45.3253	-0.0519354
20	Chlore	283-313	215.390	-4826.15	-38.1252	0.0177270

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]

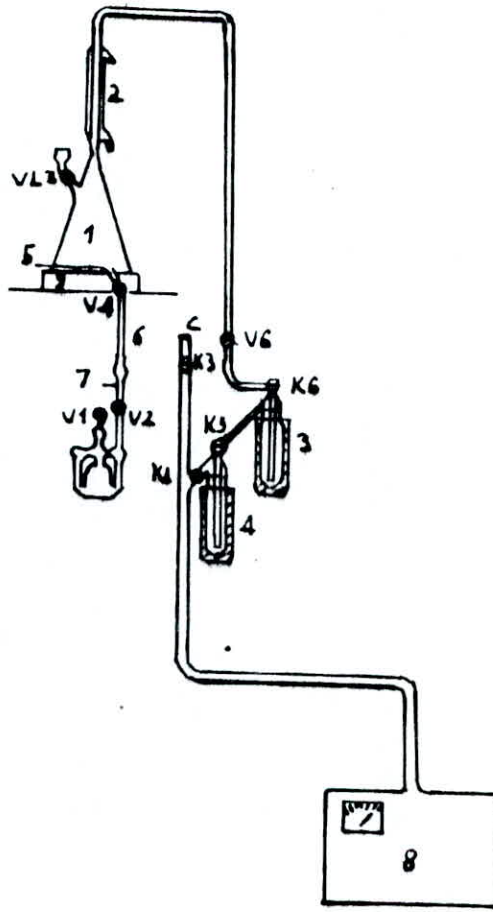


Fig.A. Appareil pour le dégazage de liquides;1, cellule de dégazage;2, condenseur;3,4, pièges réfrigérants avec réservoirs d'Azote liquide;5, barreau magnétique;6, tube en verre ; 7, capillaire;8, pompe à vide;9, agitateur;V1, V2, V4, V6, VL3, vannes à vide;K3-K6, robinets à vide;c, raccordement à l'appareil de mesure de solubilité.

Bibliographie

- [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.
- [3] D.BALESSENT, "Equilibres liquide-vapeur", Ed.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] A.Ben-Naim, and S.Baer, Trans.Faraday SOC., 59, 2735-2738, 1963.
- [7] B.B.Benson and D.J.Krause, J.chem.Phys., 64, 689, 1976.
- [8] D.J.Berthelot, J.phys., 8, 263, 1899.
- [9] P.D.Bolton, J.chem.Educ., 47, 638, 1970.
- [10] J.C.Charpentier, Adv.chem.Eng., 11, 1, 1981.
- [11] 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.
- [12] J.C.Company, "Thermodynamique des liquides non polaires et équilibre de cristallisation des paraffines lourdes", Thèse de doctorat, Lyon, 1972.
- [13] F.Franks, M.Gent and H.H.Johnson, J.chem. SOC., 2716, 1963.
- [14] D.N.Glew and R.E.Robertson, J.phys.chem., 80, 332, 1956.
- [15] D.N.Glew, J.Phys.chem., 66,605, 1962.
- [16] N.A.Gokcen, J.Chem.SOC., Faraday trans, 1, 69, 431, 1973.
- [17] J.H.Hildebrand and R.L.Scott, "Solubilities of non electro lytes", Ed.Reinhold publish, corp., New-York, 1950.
- [18] J.L.Hildebrand and R.L.Scott, "Regular solutions", Ed. Prentice Hall, Englewood cliffs, 1962.
- [19] J.L.Hildebrand, J.M.Prausnitz and R.L.Scott, "Regular and related solutions", ED.Van Nostrand Reinhold Cy, New-York, 1970.

- [20] J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss and R.B.Bird, "Molecular theory of gases and liquids", Ed.Wiley and sons, New-York, 1954.
- [21] 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.
- [22] M.Lohse and W.D.Deckwer, J.chem. Eng. Data, 26, 159, 1981.
- [23] E.W.Lyckman, C.A.Eckert and J.M.Prausnitz, chem. Eng. Sci., 20, 685-691, 1965.
- [24] E.A.Moelwyn-Hughes, "physical chemistry", 2nd revised ed, Pergamon, New-York, N.Y., 1964.
- [25] B.M.Moudgil, P.Somasundaran and I.J.Lin, Rev.Sci.Instrum., 45, 406-409, 1974.
- [26] J.P.O'connel and J.M.Prausnitz, Ind.Eng.chem. Proc.des and dev., 6, 245-250, 1967.
- [27] A.Paris, "Procédés de rectification dans l'industrie chimique", Ed.Dunod, 1954.
- [28] K.S.Pitzer and R.F.Curl, J.Amer.chem.Soc., 79, p.2369, 1957.
- [29] J.M.Prausnitz and F.H.Shair, A.I.chem.E. Journal, 7, 682, 1961.
- [30] J.M.Prausnitz, T.K.Sherwood and R.C.REID, "the properties of gases and liquids", third edition, Mc Graw Hill, 1977.
- [31] J.M.Prausnitz, T.Anderson and E.Grens, "Computer calculation for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria", ed.Prentice Hall, 1980.
- [32] J.M.Prausnitz, "Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria", ed.Prentice Hall, 1969.
- [33] H.RENON, L.ASSELINÉAU, G.COHEN and C.RAIMBEAULT, "Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide", "Ed.Techniq.", 1971.
- [34] M.N.SAHMOUNE, "Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide (étude du modèle NRTL)", polycopié de projet de fin d'étude, Juin 1987.
- [35] T.TAMINAGA, R.BATTINO, H.K.GOROWARA and R.D.DIXON, J.chem Eng.Data, 31, 175-180, 1986.
- [36] H.C.VAN NESS, "Classical thermodynamics of non electrolyte solutions", Ed.pergamon press, New-York, 1964.

- [37] J.VIDAL, thermodynamique, "méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique", T I et T II, Ed.Techniq., 1974.
- [38] J.Vosmansky, chem.listy, 78, 1019-1049, 1984.
- [39] J.Vosmansky and V.Dohnal, Sci.Pap., Inst.chem. Technol., Phys.chem. (Prague), in press, 1986.
- [40] E.Wilhelm, R.Battino and R.J.Wilcock, chem.Reviews, 77, 214, 1977.
- [41] E.Wilhelm and R.Battino, chem.Reviews, 7, 3, 1, 1973.
- [42] L.C.Yen and J.J.Mc Ketta Jr, Aiche J. 8, 501, 1962.

