

qu'une des méthodes possibles. Une autre méthode « celle du diagramme double » due au Professeur E. Mertens de Wilmars, ne nécessite que la connaissance de la chaleur spécifique aux conditions normales, ainsi que la variation des entropies et des enthalpies en fonction de la pression, ces dernières grandeurs étant obtenues à partir des équations d'état des constituants.

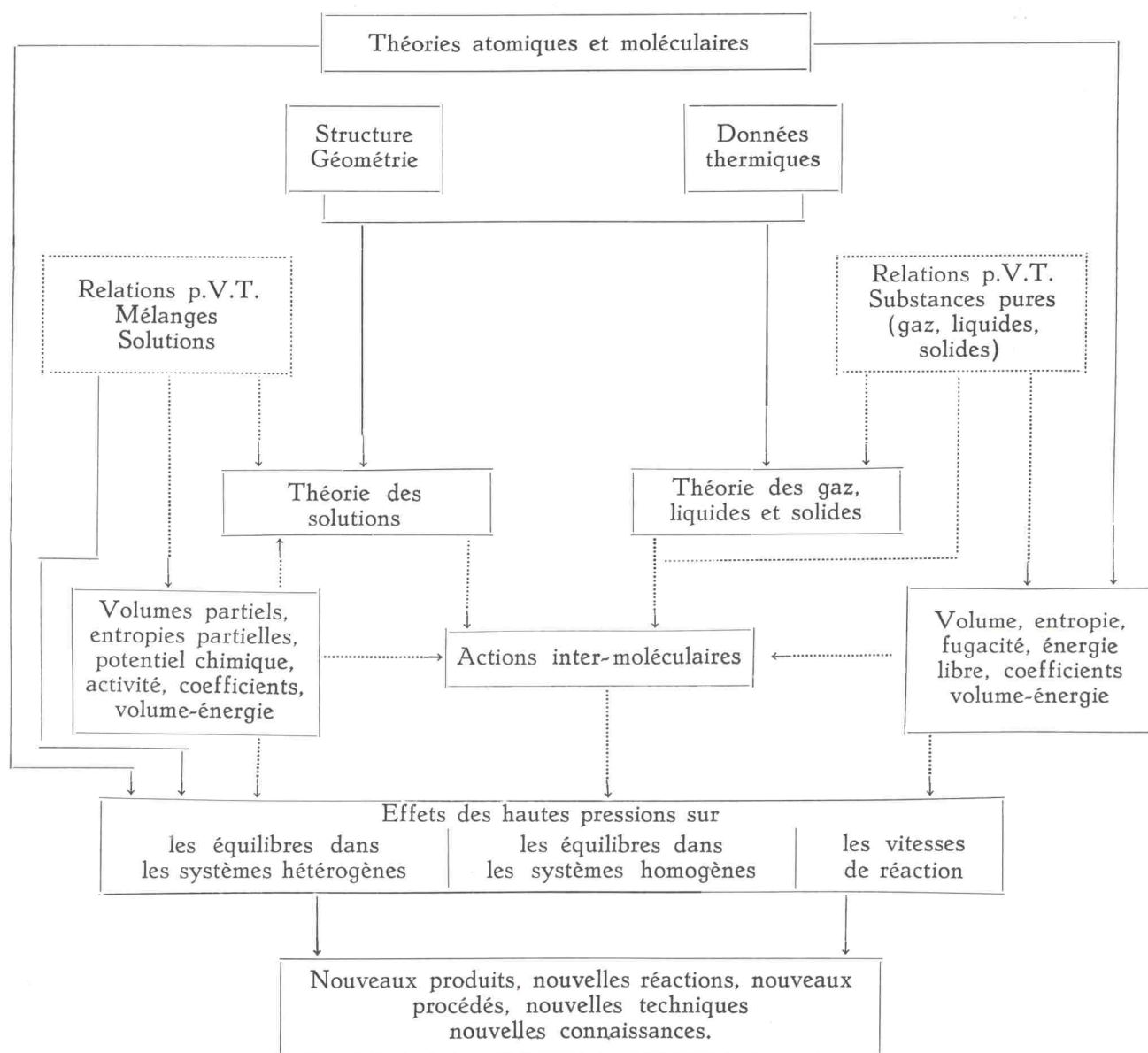
Mais la connaissance de la compressibilité des gaz n'est pas nécessaire uniquement pour la détermination de l'influence de la pression sur l'équilibre chimique. A la question classique : « ces déterminations apportent-elles à la chimie et à la

physico-chimie des éléments nouveaux ? », je donnerai une réponse s'inspirant de celle faite par R. L. Gibson au Symposium sur les réactions aux hautes pressions tenu en 1940 par l'American Chemical Society à Detroit.

Cette réponse peut être donnée sous forme du tableau 1 qui indique l'importance considérable que présentent ces déterminations dans la filiation des phénomènes physico-chimiques et chimiques sous pressions élevées.

On y remarque que les relations p.V.T. sont indispensables au calcul de grandeurs thermodynamiques importantes utilisables dans le génie

TABLEAU 1



chimique (volume, entropie, fugacité, énergie libre, coefficients volume-énergie). Ces relations sont également nécessaires au calcul de la compressibilité de mélanges gazeux, quoique les méthodes de calcul ne soient pas encore parfaitement au point pour de telles prévisions.

En ce qui concerne la connaissance des équilibres entre phases liquide-vapeur, il faut connaître ces relations p.V.T. tant pour la phase vapeur que pour la phase liquide. Ce domaine qui n'a encore été qu'effleuré par quelques expérimentateurs, présente certainement un intérêt très considérable pour l'industrie chimique.

\*  
\*\*

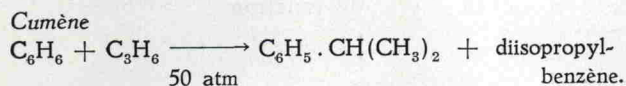
Quoiqu'il en soit, l'emploi des hautes pressions est devenu assez courant pour les réactions tant en milieu homogène — c'est-à-dire se passant dans une seule phase : gazeuse, liquide ou même solide — qu'en milieu hétérogène, réactions pour lesquelles deux ou trois phases sont présentes. Il faut cependant remarquer que certaines réactions considérées comme se réalisant en milieu homogène, s'effectuent en milieu hétérogène à cause de l'influence trop souvent négligée des parois. Dans un tel cas, on se trouve devant une réaction partiellement homogène (qui se passe au sein même de la masse de gaz ou de liquide) et partiellement hétérogène (au contact des parois).

Le nombre des réactions chimiques, étudiées sous pressions élevées, en milieux homogènes, pseudo-homogènes et hétérogènes s'accroît continuellement et il est certain que les laboratoires de recherche appliquée choisissent de préférence ce genre de travaux, dont les résultats peuvent être le plus directement et le plus rapidement employés à l'échelle industrielle.

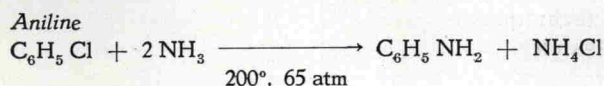
La liste suivante qui ne comporte qu'un nombre limité d'exemples des applications possibles des hautes pressions dans ce domaine, fournit des exemples caractéristiques de réactions chimiques réalisées actuellement sous des pressions variant de quelques dizaines à quelques milliers d'atmosphères. Elle permet de se rendre compte de l'importance croissante de cet usage.

TABLEAU 2

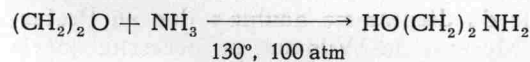
ALKYLATIONS.



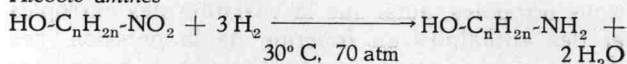
AMINATIONS.



*Ethanolamine*

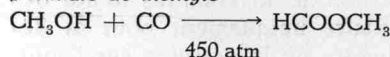


*Alcools aminés*



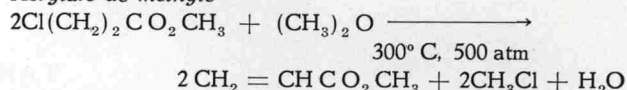
ESTERIFICATIONS.

*Formiate de méthyle*



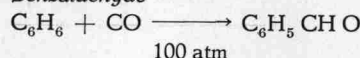
HALOGENATIONS.

*Acrylate de méthyle*



CARBOXYLATIONS.

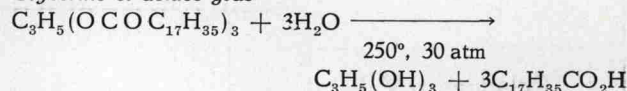
*Benzaldéhyde*



HYDROGENATIONS. Nombreux exemples connus.

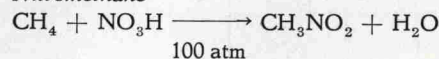
HYDROLYSES.

*Glycérine et acides gras*



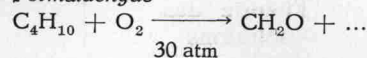
NITRATIONS.

*Nitrométhane*



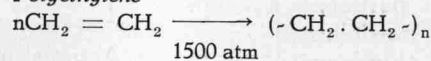
OXYDATIONS.

*Formaldéhyde*



POLYMERISATIONS

*Polyéthylène*



PYROLYSE. Cracking du pétrole.

\*  
\*\*

Cependant, quoique les réactions chimiques représentent un domaine important de l'apport des hautes pressions à l'industrie chimique, il en est d'autres que l'on est tenté de considérer comme devant, dans l'avenir, présenter un intérêt tout aussi grand.

Le tableau donné au début de cet exposé a déjà indiqué l'intérêt de la connaissance des équations d'état des gaz, des liquides, des solides, purs et en mélanges pour la détermination des divers équilibres conduisant à de nouveaux produits ou à des procédés inédits.