

Quelques définitions

Pierre Le Cloirec
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes
Avenue du Général Leclerc, Campus de Beaulieu, CS 50837
35708 Rennes cedex 07, France
Tel 33 (0) 2 23 23 80 00 Fax 33 (0) 2 23 23 80 99
e-mail Pierre.Le-Cloirec@ensc-rennes.fr

Règle des phases

$$v = c + n - \varphi$$

- v : Variance du système, c'est à dire le nombre de variable d'état indépendant
- c : Nombre de constituants indépendants
- n : Nombre de facteurs physiques (T,P)
- φ : Nombre de phases

Règle des phases

l'exemple de la distillation eau-heptane

$$V = c + n - \varphi$$

$$c = 2$$

Eau + heptane

$$n = 2$$

Température (T) et Pression (P)

$$\varphi = 3$$

Eau liquide, heptane liquide, phase vapeur

$$V = 1$$

Si T est fixée => P est donnée

Equilibre gaz-liquide d'un corps pur

Règle des phases

$$c = 1 \text{ (corps pur)}$$

$$n = 2 \text{ (T et P)}$$

$$j = 2 \text{ (liquide et vapeur)}$$

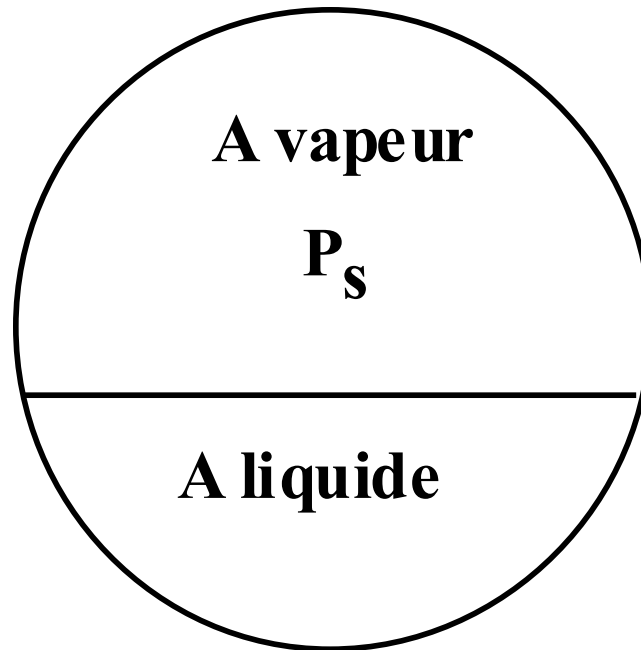
$$V = c + n - \varphi$$

$$V = 1$$

Si T est fixée alors P est connue

Pression de vapeur saturante

Equilibre gaz-liquide d'un corps pur



$T = \text{cste}$

Pression de vapeur saturante

$$\frac{d \ln P_s}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H_v}{R}$$

$$\ln P_s = - \frac{\Delta H_v}{RT} + B$$

Pression de vapeur saturante

Équation de Dupré

$$\ln P_s = -\frac{A}{T} + B$$

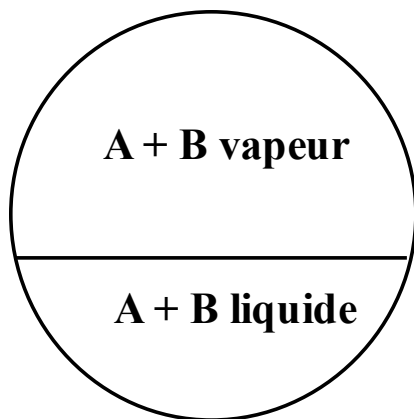
Équation d'Antoine

$$\ln P_s = -\frac{A}{T + C} + B$$

$$A, B, C = f(P_r, T_r)$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Loi de Raoult



$$P_{SA} - P_A = k_1 x_B$$

$$P_{SB} - P_B = k_1 x_A$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$P_A = P_{SA} - k_1 x_B = P_{SA} - k_1 (1 - x_A)$$

$$x_B = 1$$

$$x_A = 0 \text{ et donc } P_A = 0$$

$$P_{SA} = k_1$$

$$P_A = P_{SA} - P_{SA} (1 - x_A)$$

$$P_A = P_{SA} x_A$$

$$x_A = 1$$

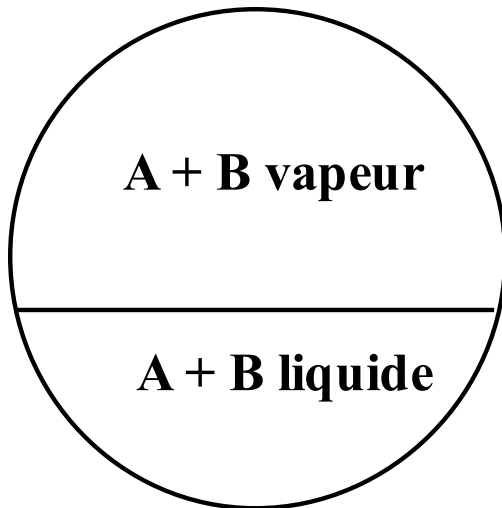
$$x_B = 0 \text{ et donc } P_B = 0$$

$$P_{SB} = k_2$$

$$P_B = P_{SB} - P_{SB} (1 - x_B)$$

$$P_B = P_{SB} x_B$$

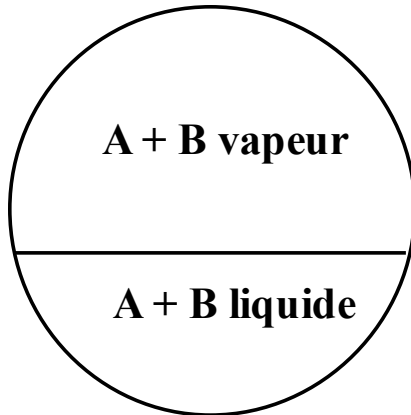
Loi de Raoult



$$P_i = P_{Si} x_i$$

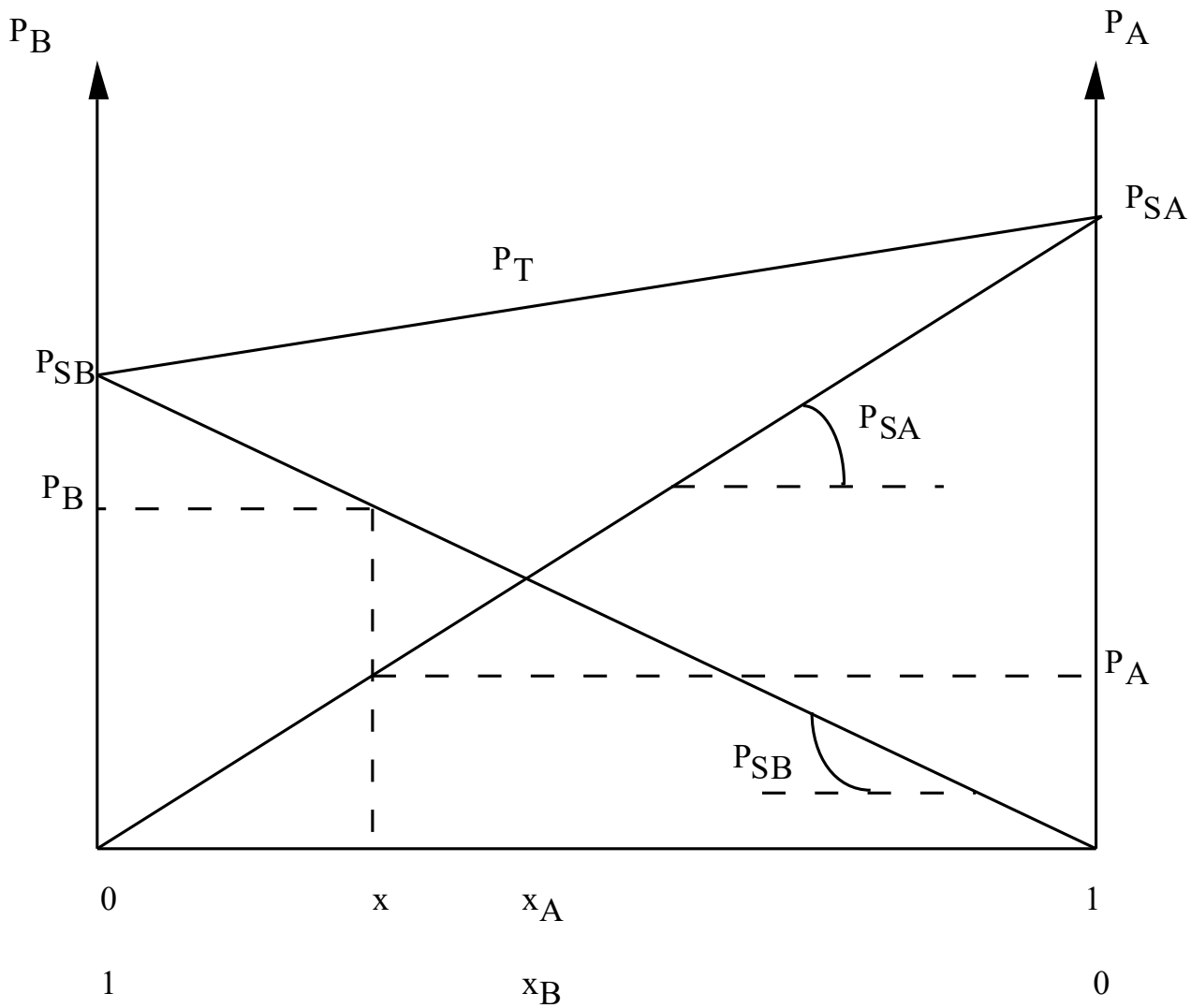
Loi de Dalton

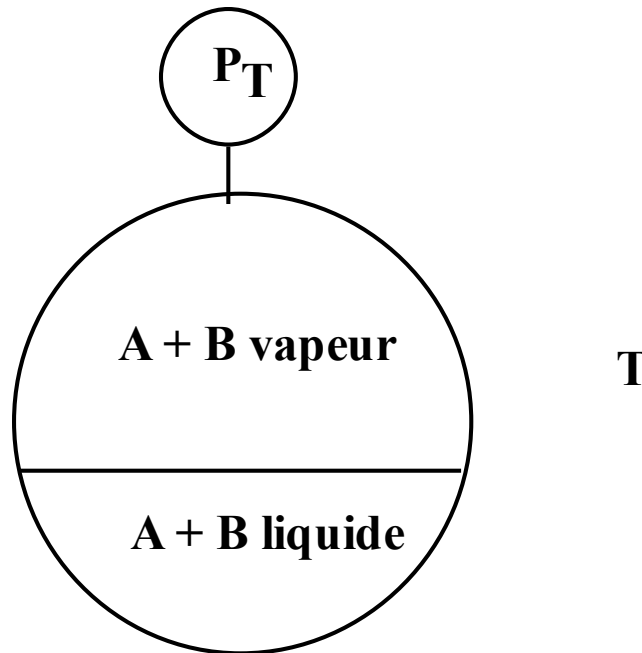
$$P_J = y_J P_T$$



$$\sum_{j=1}^n P_j = P_T$$

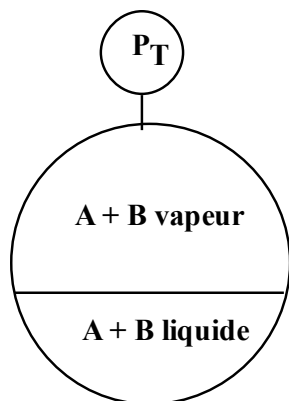
$$\sum_{j=1}^n y_j = 1$$





Paramètres connus : P_T , P_{sA} , P_{sB}

On recherche : x_i et y_i ?



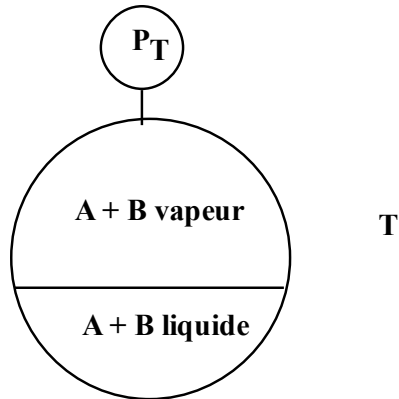
$$\mathbf{x}_A + \mathbf{x}_B = 1$$

$$P_A = x_A P_{SA} \quad \text{et} \quad P_B = x_B P_{SB}$$

$$P_T = P_A + P_B$$

$$P_T = P_{SA} x_A + P_{SB} x_B = P_{SA} x_A + P_{SB} (1 - x_A)$$

$$x_A = \frac{P_T - P_{SB}}{P_{SA} - P_{SB}}$$



$$y_A = \frac{P_A}{P_T} = \frac{P_{SA} x_A}{P_T}$$

$$y_A = \frac{P_{SA}}{P_T} \left[\frac{P_T - P_{SB}}{P_{SA} - P_{SB}} \right]$$

Loi de Henry

$$P_i = H_i C_i$$

$$P_i = H'_i x_i$$

$$y_i = H''_i x_i$$

Loi de Henry

$$P_i = H'_i x_i$$

Gaz	He	N ₂	H ₂	H ₂ S	O ₂	CO ₂	SO ₂	Air
He' x10 ⁻⁴ (atm)	12,5	8,04	6,83	4,83	4,01	0,14	0,0033	6,64

Dans l'eau - T = 20°C

Loi de Henry

Influence de la température

$$P_i = H'_i x_i$$

T (°C)	10	15	20	25	30	35	40	50
H x10 ⁻⁴ (atm)	3,27	3,64	4,01	4,38	4,75	5,07	5,35	5,88

Constantes de Henry pour le dioxygène

Loi de Henry

Influence de la température

$$\frac{d}{dT}(\ln H) = -\frac{\Delta H_{ab}}{RT}$$

$$\ln H = \frac{\Delta H_{ab}}{RT} + B$$

Loi de Henry

Influence de la température

Cas du dioxygène

T°C	10	15	20	30	40	50
He'. 10 ⁴ (atm)	3,27	3,64	4,01	4,75	5,35	5,88

$$\text{LnH} = \frac{-1354,7}{T} + 15,213 \quad R^2 = 0,986$$