Calcul, pour un mélange binaire, des pressions de vapeur partielles à partir de la pression totale

Autor(en): **Boissonnas, Ch.-G.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **19 (1937)**

PDF erstellt am: **26.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-741866

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

et la molasse, n'est qu'un accident local. Cette interposition anormale s'explique par l'entraînement local de cette écaille le long d'un plan de décrochement transverse.

6) Ces conglomérats polygéniques sont bien distincts des micropoudingues polygéniques oligocènes autochtones rattachés à la molasse de Bonneville, dont ils sont séparés par une forte épaisseur de marnes (flysch ?), aux Voirons tout au moins. Moret, rappelons-le, a démontré leur parenté lointaine. Certaines analogies lithologiques que nous avons relevées nous confirment ses vues.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Gagnebin, *Description géologique des Préalpes bordières entre Montreux et Semsales*. Mém. Soc. vaud. Sc. nat., vol. 2, nº 1, 1924.

(2) R. Verniory, *La géologie des Collines du Faucigny, Préalpes externes (Haute-Savoie)*. Bull. inst. national genevois, tome LI, A, fasc. III, 1937.

(3) L. Moret, *Géologie du massif des Bornes*. Mém. Soc. géol. France, N. S., nº 22, 1934.

(4) De Quervain, *Zur Petrographie und Geologie der Taveyannaz Gesteine*. Schweiz. Min. Petr. Mitt., Bd. VIII, Heft 1.

(5) Aug. Lombard, *Une nouvelle lame de Crétacé aux Voirons (Préalpes externes, Haute-Savoie)*. C. R. séances Soc. Phys. et Hist. nat., vol. , nº , 1937.

(6) P. Termier, *Sur l'existence de tufs d'andésite dans le flysch de La Clusaz (Haute-Savoie)*. C. R. Ac. Sc. Paris, 1891.

Ch.-G. Boissonnas. — *Calcul, pour un mélange binaire, des pressions de vapeur partielles à partir de la pression totale.*

L'équation de Gibbs-Duhem-Margules a été écrite, entre autres, sous la forme [1]

$$\frac{dp_1}{dN_1} \Big/ \frac{dp_2}{dN_2} = \frac{p_1}{N_1} \Big/ \frac{p_2}{N_2} \qquad (1)$$

où p_1 et p_2 désignent les pressions de vapeur partielles des composants 1 et 2, et $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$, les « fractions moléculaires », n_1 et n_2 étant le nombre de molécules-grammes des composants 1 et 2 dans la phase liquide.

Cette équation exprime que l'énergie libre (de même que l'énergie interne, le volume, l'entropie, etc.) est une fonction homogène du premier degré de la masse de chacun des composants. Sous la forme (1), elle n'est rigoureuse que si les vapeurs en équilibre avec la solution suivent la loi des gaz parfaits. Dans le cas contraire, p_1 et p_2 doivent être remplacés par f_1 et f_2, « fugacités » calculées à partir de l'équation d'état des deux vapeurs. Fondées sur l'équation (1), il existe plusieurs méthodes graphiques [1], permettant de calculer, en fonction de la composition, la pression partielle de l'un des constituants lorsque celle de l'autre constituant est connue.

En revanche, il ne nous semble pas que l'on ait tiré parti du fait que la connaissance de la pression totale

$$P = p_1 + p_2$$

en fonction de la composition moléculaire de la solution, permet de calculer p_1 et p_2. Or la pression totale P est relativement facile à mesurer, alors que la détermination expérimentale de p_1 et p_2 exige l'analyse de la phase gazeuse, opération longue et délicate.

Introduisant la pression totale dans l'équation (1), et remarquant que $N_1 + N_2 = 1$ d'où $dN_1 = -dN_2$, on obtient

$$\frac{dp_2}{dN_2} = \frac{dP/dN_2}{1 - \dfrac{P - p_2}{p_2}\dfrac{N_2}{N_1}} . \qquad (2)$$

Pour calculer p_2 (et, par suite p_1), on pourrait représenter P en fonction de N_2 par une équation empirique, et intégrer l'équation (2). Mais ce procédé est extrêmement fastidieux. Il est, en général, plus avantageux de diviser le domaine de compositions en un grand nombre d'intervalles égaux ΔN_2 et de calculer p_2 (et, par suite p_1) de proche en proche, par intégration graphique.

La pente à l'origine $\left(\dfrac{dp_2}{dN_2}\right)_{N_2=0}$ est déterminée par la loi de

[1] Lewis et Randall, *Thermodynamics*. McGraw Hill, New-York, 1923.

Raoult, suivant laquelle, pour des solutions suffisamment diluées de 2 dans 1, p_1 est proportionnel à N_1:

$$p_1 = p_1^0 N_1 \qquad \text{d'où} \qquad dp_1 = p_1^0 dN_1$$

or

$$P = p_1 + p_2 \,, \qquad dp_2 = dP - dp_1$$

d'où

$$dp_2 = dP - p_1^0 dN_1 = dP + p_1^0 dN_2$$

ou encore

$$\left(\frac{dp_2}{dN_2}\right)_{N_2=0} = p_1^0 + \left(\frac{dP}{dN_2}\right)_{N_2=0} = P^0 + \left(\frac{dP}{dN_2}\right)_{N_2=0} \qquad (3)$$

où $p_1^0 = P^0$ est la pression de vapeur du composant 1 pur.

Nous avons utilisé à plusieurs reprises les équations (2) et (3) pour calculer les pressions partielles à partir de la pression totale. Il suffit le plus souvent de choisir $\Delta N_2 = 0.05$, c'est-à-dire de construire une vingtaine de points pour que la précision du résultat soit compatible avec celle des valeurs expérimentales de P.

Résumé.

La connaissance de la pression totale de la vapeur en équilibre avec une solution binaire, en fonction de la composition moléculaire de la phase condensée, permet le calcul des pressions partielles.

A. J. A. van der Wyk. — *Sur la viscosité des mélanges binaires.*

La théorie cinétique de *Maxwell* attribue aux collisions intermoléculaires la diffusion des quantités de mouvement, lorsqu'un gaz est soumis à un mouvement déformatoire constant. Il résulte de cette théorie que la viscosité d'un gaz quasi idéal (c'est-à-dire sans cohésion) augmente avec la pression et avec la température, ce qui est confirmé par l'expérience. La viscosité d'un liquide, par contre, varie peu avec la pression