

Table des matières

Avant-propos	13
Chapitre 1. Une présentation logique de la thermodynamique . . .	15
1.1. Concepts de la thermodynamique.	15
1.1.1. Etats d'agrégation de la matière	15
1.1.2. Phases et composants.	15
1.1.3. Système thermodynamique : variables et fonctions d'état	16
1.1.4. Variables et fonctions (paramètres) intensives ou extensives	16
1.1.5. Systèmes isolés, ouverts, fermés	16
1.1.6. Energie et évolution d'un système : notion de travail	17
1.1.7. Classification des systèmes	17
1.1.8. Notion de réservoir	17
1.2. Postulats de la thermodynamique	18
1.2.1. Premier postulat : notion d'équilibre.	18
1.2.2. Deuxième postulat : transitivité de l'équilibre	18
1.3. Premier principe et énergie interne	18
1.3.1. Notions de chaud et de froid : température empirique	18
1.3.2. Conséquence : évaluation de la chaleur, capacité thermique.	19
1.3.3. Equivalences des énergies	19
1.3.4. Energie externe d'un système.	20
1.3.5. Expression générale du travail	20
1.3.6. Présentation de l'enthalpie.	21
1.3.7. La chaleur n'est pas une fonction d'état.	22
1.4. Second principe et entropie	23
1.4.1. Second principe de la thermodynamique	23
1.4.2. Conversion chaleur-travail : états interdits	23
1.4.3. Forme de Pfaff et holonomie	24

1.4.4. Théorème de Carathéodory et existence de l'entropie	25
1.4.5. Réversibilité et entropie	25
1.4.6. Entropie, variable extensive	27
1.4.7. Signe de la température absolue	28
1.4.8. L'échelle de température thermodynamique	29
1.5. L'enthalpie libre et le théorème d'Euler	30
1.5.1. Le potentiel chimique	30
1.5.2. Propriétés du potentiel chimique	32
1.5.3. Théorème d'Euler	33
1.6. Grandeurs d'état, potentiels thermodynamiques	34
1.6.1. Forme définitive des grandeurs d'état	34
1.6.2. Irréversibilité.	36
1.6.3. Entropie augmentée par levée d'une contrainte interne.	37
1.6.4. Généralisation de la notion d'entropie.	38
1.6.5. Variation monotone de l'entropie	39
1.6.6. Diffusion : loi de Fick	41
1.6.7. Retour sur la notion d'équilibre.	42
1.6.8. Potentiels thermodynamiques.	43
1.7. Utilisation de la notion d'entropie : machines thermiques et analyse entropique	46
1.7.1. Performances idéales des machines thermiques	46
1.7.2. Analyse entropique	47
1.8. Equations de Gibbs-Duhem et de Gibbs-Helmoltz.	49
1.8.1. Equation de Gibbs-Duhem	49
1.8.2. Equation de Gibbs-Duhem généralisée	50
1.8.3. Equations thermodynamiques d'état	52
1.8.4. Equation de Gibbs-Helmoltz	52
1.9. Entropie et physique statistique	54
1.9.1. Modèle des ensembles	54
1.9.2. Ensemble microcanonique.	54
1.9.3. Ensemble canonique	56
1.9.4. Ensemble grand-canonique	58
1.9.5. Flèche du temps	59
1.9.6. Théorème de réciprocité d'Onsager	60

Chapitre 2. Equations d'état et fugacités 61

2.1. Gaz parfaits	61
2.1.1. Définition des gaz parfaits.	61
2.1.2. Grandeurs d'état des gaz parfaits purs	61
2.1.3. Concept de gaz parfait associé à une espèce chimique (GPA).	65
2.2. Mélange de gaz parfaits	65
2.2.1. Préliminaires.	65

2.2.2. Volume partiel et pression partielle	65
2.2.3. Entropie partielle	66
2.2.4. Energie interne	66
2.2.5. Enthalpie	67
2.2.6. Capacités thermiques.	67
2.2.7. Enthalpie libre et potentiel chimique	67
2.3. Espèces chimiques réelles à l'état pur	68
2.3.1. Deux catégories d'équations d'état.	68
2.3.2. Equations fondées sur les coefficients du viriel	69
2.3.3. Equations du type cubique.	70
2.3.4. Détermination des paramètres d'une cubique	72
2.3.5. Principe du calcul des propriétés des fluides	73
2.3.6. Energie interne et enthalpie résiduelles	73
2.3.7. Enthalpie libre et énergie libre résiduelles	76
2.3.8. Entropie résiduelle	77
2.3.9. Coefficient de fugacité.	77
2.3.10. Capacité thermique résiduelle à volume constant	77
2.3.11. Capacité thermique résiduelle à pression constante	78
2.3.12. Expression de $C_P^R - C_V^R$	78
2.3.13. Valeurs pratiques	79
2.3.14. Volume résiduel	79
2.3.15. Différentielles de l'entropie	79
2.3.16. Module de compressibilité isentropique	80
2.3.17. Evaluation pratique de H et S en fonction de T.	80
2.3.18. Détente libre de Joule-Thomson	82
2.3.19. Utilisation de l'équation d'état	83
2.3.20. Modules de compressibilité et d'élasticité isothermes.	84
2.3.21. Coefficients de dilatation thermique isobare et isochore	85
2.3.22. Equation d'Antoine pour la pression de vapeur d'un corps pur	85
2.3.23. Capacité thermique à pression constante (expression pratique)	86
2.3.24. Equation de Clapeyron	87
2.3.25. Application : traversée du point critique.	88
2.3.26. Pression de vapeur à partir d'une cubique.	89
2.3.27. Pression de vapeur et équation d'état (calcul numérique).	91
2.3.28. Enthalpie libre des liquides	92
2.4. Propriétés des mélanges réels	94
2.4.1. Grandeurs partielles (calcul pratique)	94
2.4.2. Caractère fondamental des grandeurs partielles	94
2.4.3. Calcul pratique des grandeurs partielles.	96
2.4.4. Vérification de l'équation de Gibbs-Duhem	97
2.4.5. Volumes molaires partiels à partir d'une équation d'état P = P (V,T).	98
2.4.6. Théorème des deux dérivées	99

2.4.7. Règles de dérivation des intégrales	100
2.4.8. Correspondances entre coefficient d'activité et coefficients de fugacité	101
2.4.9. Propriétés du coefficient de fugacité dans un mélange	102
2.4.10. Enthalpie libre résiduelle partielle	102
2.4.11. Autres grandeurs résiduelles partielles	104
2.4.12. Equation d'état de type cubique : calcul de ϕ	105
2.4.13. Equation de Peng-Robinson et énergie libre	106
2.4.14. Première règle de mélange de Wong et Sandler (1992)	107
2.4.15. Deuxième règle de mélange de Wong et Sandler (1992)	107
2.4.15.1. Conclusion	109
2.4.16. Une équation d'état probablement plus adaptée aux liquides	109
2.4.17. Calcul des points critiques	110
2.5. Caractérisation des mélanges pétroliers	110
2.5.1. Courbe d'ébullition ASTM	110
2.5.2. Courbe TBP	110
2.5.3. Propriétés des fractions pétrolières	111
2.6. Conclusion	112
2.6.1. Intérêt des équations d'état	112
2.6.2. Une simplification bien commode	113

Chapitre 3. Les solutions coefficients d'activité 115

3.1. Mélanges à l'état liquide (non-électrolytes)	115
3.1.1. Loi de Raoult des solutions idéales	115
3.1.2. Comment décrire les solutions réelles ?	115
3.1.3. Validité de la théorie des solutions	116
3.1.4. Enthalpie libre d'excès pour la phase liquide	116
3.1.5. Expressions pratiques de G^E et γ_i	117
3.1.6. Equilibres liquide-liquide	118
3.1.7. Méthode UNIFAC	119
3.1.8. Sens concret du coefficient d'activité	119
3.1.9. Les coefficients d'activité et de fugacité sont-ils compatibles ?	120
3.2. Equilibre entre cristal et solution	121
3.2.1. Courbe de solubilité	121
3.2.2. Correspondance entre chaleurs de fusion et de dissolution	122
3.2.3. Utilisation du produit de solubilité	123
3.2.4. Retards à l'ébullition et à la cristallisation	124
3.2.5. Expression des coefficients d'activité : équilibres solide-liquide	126
3.2.6. Potentiel chimique d'un électrolyte ou d'un ion	127
3.2.7. Equivalence, molalités et fractions molaires	128
3.2.8. Activité moyenne	129

3.3. Champ électrique de Debye et Hückel (1923)	129
3.3.1. Correspondance entre système international et système électrostatique C.G.S.	129
3.3.2. Longueur de Debye.	130
3.3.3. Rayon ionique et coefficients associés	132
3.3.4. Energie libre de la solution	132
3.3.5. Dérivées partielles de F_e	133
3.4. Deux méthodes de calcul approchées (électrolytes) :	
Meissner (1980) et Helgeson <i>et al.</i> (1981).	134
3.4.1. Quelques définitions préalables.	134
3.4.2. Force ionique et valences	135
3.4.3. Activité de l'eau (électrolyte unique)	136
3.4.4. Relation de Meissner (1980)	137
3.4.5. Courbes de Meissner (1980)	138
3.4.6. Coefficient d'activité réduit dans un mélange	139
3.4.7. Activité du solvant dans une solution mixte	140
3.4.8. L'eau : solvant ionisant et solvant	141
3.4.9. Influence de la température	141
3.4.10. Retour sur le coefficient d'activité de Debye et Hückel.	141
3.4.11. Coefficient d'activité du solvant	143
3.4.12. Coefficients d'activité des solutés selon Helgeson <i>et al.</i> (1981).	146
3.4.13. Influence de la température	150
3.5. Coefficient osmotique (électrolytes) : Meissner (1980) et Helgeson <i>et al.</i> (1981).	151
3.5.1. Pression osmotique	151
3.5.2. Coefficient osmotique	152
3.5.3. Calcul selon Helgeson <i>et al.</i> (1981)	154
3.5.4. Calcul de Meissner	156
3.6. Synthèse théorique et pratique de Cruz et Renon (1978)	156
3.6.1. Terme de Debye et Hückel (1923)	156
3.6.2. Terme de Born (1920)	157
3.6.3. Terme NRTL	159
3.6.3.1. Conclusion.	160

Chapitre 4. Lois de transfert de matière et de chaleur entre deux fluides non miscibles, les électrolytes et leur diffusion.

4.1. Loi de Fick (1855).	161
4.1.1. Expression de la loi de Fick	161
4.1.2. Une seule espèce transférée entre deux fluides non transférés : théorie élémentaire des deux films.	162

4.2. Equations de Maxwell-Stéfan (équations M.-S.)	164
4.2.1. Expression des équations de Maxwell-Stéfan	164
4.2.2. Symétrie des diffusivités	166
4.2.3. Equation complémentaire	166
4.2.4. Equation M.-S. canonique	168
4.2.5. Deux phases fluides non miscibles	169
4.2.6. Cas particuliers importants	170
4.3. Résolution matricielle des équations M.-S.	170
4.3.1. Expression matricielle du gradient de potentiel chimique	170
4.3.2. Expression matricielle des équations M.-S.	171
4.3.3. Matrice de transfert globale	173
4.3.4. Procédure de calcul	174
4.3.5. Méthode de Krishna et Standart (1979)	175
4.3.6. Variation de la taille d'une goutte	175
4.3.7. Quelle équation est la plus adaptée ?	175
4.3.8. Les coefficients de transfert : quelques références.	176
4.3.9. Cinétique de l'extraction par solvant	176
4.4. Transferts simultanés de matière et de chaleur	177
4.4.1. Température de l'interface.	177
4.4.2. Evolution des températures des fluides	178
4.5. Diffusion des électrolytes	179
4.5.1. Potentiel chimique des électrolytes	179
4.5.2. Un type d'anion et un type de cation.	180
4.5.3. Au moins trois types d'ions	182
4.5.4. Neutralité des solutions électrolytiques lors de la diffusion	183
4.6. Détermination des diffusivités.	183
4.6.1. Mesure des diffusivités.	183
4.6.1.1. Gaz	183
4.6.1.2. Liquides	185
4.6.2. Calcul prédictif des diffusivités dans les liquides (non-électrolytes).	185
4.6.3. Equation de Stokes-Einstein : molécules de grande taille	187
4.6.4. Diffusivité réciproque dans les gaz.	188
4.6.5. Conductivité équivalente et conductivité molaire des ions.	189
4.6.6. Conductance, mobilité, diffusivité	191
4.6.7. Nombre de transport, transférence	192
4.7. Notions sur les piles et les cellules électrolytiques.	193
4.7.1. Potentiel Galvani	193
4.7.2. Potentiel électrochimique	193
4.7.3. Pile avec électrode à hydrogène	193
4.7.4. Equation de Nernst	195

Chapitre 5. Calcul de l'équilibre entre deux fluides	197
5.1. Généralités	197
5.1.1. Equilibre général entre deux phases	197
5.1.2. Règle des phases	199
5.1.3. Rapport des fractions molaires à l'équilibre	199
5.2. Représentation des équilibres liquide-vapeur	200
5.2.1. Distinction entre phase liquide et phase gazeuse.	200
5.2.2. Comportement de deux phases de même composition	200
5.2.3. Recherche de la nature de certains points d'équilibre.	204
5.2.4. Equilibre liquide-vapeur à composition constante.	205
5.2.5. Mélanges idéaux	206
5.3. Calcul des équilibres entre deux fluides	206
5.3.1. Bilans matière partiels et bilan global	206
5.3.2. Equations d'équilibre.	207
5.3.3. Equations de normalisation	208
5.3.4. Système résolvant des $(2n + 1)$ équations.	208
5.3.5. Données disponibles et inconnues à calculer	209
5.3.6. Calcul de V avec P et T connus.	210
5.3.7. Calcul de T avec V et P connus.	211
5.3.8. Détente isenthalpique de P_1 à P_2	211
5.3.9. Equation « N » en présence d'inertes gazeux non condensables	212
5.3.10. Deux vapeurs condensables et un inerte	213
5.3.11. Mélange d'eau et d'hydrocarbures	214
5.4. Un cas limite : la loi de Henry.	215
5.4.1. Loi de Henry.	215
5.4.2. Influence de la pression sur la solubilité d'un gaz	216
5.5. Equilibre liquide-liquide : généralités et représentations	217
5.5.1. Terminologie.	217
5.5.2. Coordonnées barycentriques	217
5.5.3. Equilibre liquide-liquide dans la représentation triangulaire.	220
5.5.4. Une simplification : la courbe de partage	220
5.5.5. Une simplification extrême : le coefficient de partage	221
5.5.6. Cas particulier des huiles de pétrole	221
5.6. Calcul des équilibres liquide-liquide : mélanges binaires.	222
5.6.1. Description de l'équilibre binaire : deux phases et deux composants.	222
5.6.2. Règle de la tangente commune : mélanges binaires	223
5.6.3. Calcul de l'équilibre d'un mélange binaire	224
5.7. Mélanges ternaires.	226
5.7.1. Démixtions binaires multiples	227

5.8. Equilibres dans le domaine surcritique.	227
5.8.1. Equilibres biphasiques surcritiques	227
5.8.2. Transfert de matière dans le domaine critique	228
5.8.3. Procédés d'extraction surcritique.	228
Annexe A. Intégrales indéfinies utiles au calcul des fonctions d'état à partir d'une « cubique »	229
Annexe B. Résolution des équations du troisième et du quatrième degré recherché de groupements adimensionnels	231
Annexe C. Quelques identités importantes	235
Annexe D. Quelques expressions pour des pressions de vapeur partielles	239
Annexe E. Calcul numérique de la solution de l'équation $F(X)=0$	241
Annexe F. La méthode du jacobien	243
Annexe G. Caractéristiques de quelques gaz.	245
Annexe H. Le système électrostatique C.G.S.	247
Annexe I. Résistance, conductance, « diffusance »	251
Bibliographie	253
Index	261