

Table des matières

Avant-propos. De l'utilité de la thermodynamique pour l'ingénieur procédés.	1
Chapitre 1. Corrélations utilisables pour estimer les propriétés thermodynamiques du corps pur dans les états liquide, gaz parfait ou liquide-vapeur.	3
1.1. Introduction.	3
1.2. Thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur du corps pur : les informations à retenir	4
1.2.1. Variables intensives des phases et variables intensives globales	4
1.2.2. Conditions d'équilibre diphasique du corps pur	6
1.2.3. Corrélations en fonction de la température des propriétés intensives des phases liquide et vapeur du corps pur en équilibre liquide-vapeur.	7
1.2.4. Point critique du corps pur.	11
1.2.5. Isothermes du corps pur dans la région fluide	12
1.2.6. Grandeurs de vaporisation.	14
1.3. Corrélations pour la pression de vapeur saturante des corps purs	15
1.3.1. Expressions pratiques pour la pression de vapeur saturante déduites de l'équation de Clapeyron.	15
1.3.2. Expressions empiriques (Antoine, Wagner, Frost-Kalkwarf)	20
1.3.3. Pour aller plus loin : contraintes sur la courbure de la représentation graphique de $\ln P^{sat}$ versus $1/T$	21
1.3.4. Focus sur l'équation d'Antoine	24
1.4. Équations utilisables pour corréler les volumes molaires des liquides purs.	26
1.4.1. Corrélations utilisables pour les volumes molaires des liquides saturés	26

1.4.2. Corrélations utilisables pour les volumes molaires des liquides sous-refroidis.	28
1.5. Équations utilisables pour corréler les volumes molaires des gaz saturés.	28
1.6. Équations utilisables pour corréler les enthalpies de vaporisation.	29
1.6.1. Utilisation de l'équation de Clapeyron	29
1.6.2. Expression impliquant de nombreux paramètres ajustables	30
1.7. Équations utilisables pour corréler la capacité calorifique à pression constante molaire, l'enthalpie molaire ou l'entropie molaire d'un liquide incompressible.	31
1.8. Équations utilisables pour corréler la capacité calorifique à pression constante molaire, l'enthalpie molaire ou l'entropie molaire d'un gaz parfait	33
1.9. Masse volumique d'un corps pur	35
1.10. Prédiction des propriétés thermodynamiques des corps purs	35

Chapitre 2. Estimation des propriétés thermodynamiques du corps pur à partir d'une équation d'état : aperçu des modèles et des procédures de calcul	39
2.1. Équation d'état volumique : définition.	39
2.2. Aperçu général des équations d'état volumiques.	39
2.3. Présentation des équations d'état volumiques usuelles	40
2.3.1. Développements du viriel	40
2.3.2. Équations d'état cubiques classiques	44
2.3.2.1. Présentation synthétique.	44
2.3.2.2. Spécifications critiques	46
2.3.2.3. L'importance du bon choix de la fonction α	47
2.3.2.4. Capacité des équations d'état cubiques des corps purs à reproduire les propriétés non volumiques	50
2.3.2.5. Capacité des équations d'état cubiques des corps purs à reproduire les propriétés volumiques	50
2.3.3. Translation volumique des équations d'état cubiques dans le but d'améliorer l'estimation des densités liquides	51
2.3.4. Équations d'état reposant sur la <i>Statistical Associating Fluid Theory</i> (SAFT)	55
2.3.5. Équations d'état spécifiques à des corps purs particuliers	59
2.4. Utilité des équations d'état volumiques	60
2.4.1. Calcul des grandeurs d'état	60
2.4.2. Équilibre liquide-vapeur	61
2.5. Calcul des grandeurs d'état à partir d'une équation d'état volumique	62

2.5.1. Calcul des grandeurs résiduelles (<i>residual-T,P properties</i>)	64
2.5.2. Calcul des grandeurs d'écart (<i>residual-T,v properties</i>)	65
2.5.3. Calcul des variations des grandeurs d'état	68
2.6. Calcul d'un équilibre liquide-vapeur à partir d'une équation d'état : l'exemple des équations d'état cubiques	70
2.6.1. Allures des isothermes prévues par les équations d'état cubiques dans le plan pression-volume molaire – lien entre la forme des isothermes et la résolution des équations d'état cubiques	70
2.6.2. Racines stables, métastables, instables	72
2.6.3. Détermination graphique de la pression de vapeur saturante par la règle des aires de Maxwell	75
2.6.4. Méthode de tracé des portions stables d'une isotherme à partir d'une équation d'état	77
2.6.5. Calcul des grandeurs de vaporisation à partir d'une équation d'état	78
2.7. Bilan général : critères de choix d'une équation d'état des corps purs pour modéliser les propriétés thermodynamiques d'un constituant fluide donné	79

Chapitre 3. Modèles de coefficients d'activité pour décrire les équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide des systèmes binaires sous basse pression

3.1. Introduction	81
3.2. Classification des comportements de phases fluides binaires sous basse pression et basse température	82
3.2.1. Les conventions de représentation des diagrammes de phases isobares et isothermes des binaires	83
3.2.2. Les quatre types de diagrammes d'équilibre liquide-vapeur (ELV) basse température, basse pression	85
3.2.2.1. ELV-1 : simple fuseau	85
3.2.2.2. ELV-2 : azéotropie homogène positive	87
3.2.2.3. ELV-3 : azéotropie homogène négative	88
3.2.2.4. ELV-4 : double azéotropie	89
3.2.3. Les cinq types de diagrammes d'équilibre liquide-liquide (ELL).	90
3.2.3.1. Diagrammes d'équilibre liquide-liquide de type ELL-1	90
3.2.3.2. Diagrammes d'équilibre liquide-liquide de type ELL-2	93
3.2.3.3. Diagrammes d'équilibre liquide-liquide de type ELL-3	94
3.2.3.4. Diagrammes d'équilibre liquide-liquide de type ELL-4	94
3.2.3.5. Diagrammes d'équilibre liquide-liquide de type ELL-5	95

3.2.4. Les diagrammes de phases fluides résultant du recouvrement de régions d'ELL et d'ELV – équilibres liquide-liquide-vapeur (ELLV).	97
3.2.4.1. ELLV-1 : recouvrement du diagramme d'ELL avec un diagramme d'ELV formant un simple fuseau	97
3.2.4.2. ELLV-2 : recouvrement d'un diagramme d'ELV avec azéotrope positif et du diagramme d'ELL	99
3.2.4.3. ELLV-3 : rencontre du diagramme d'ELL avec un diagramme d'ELV présentant un azéotrope négatif	103
3.3. Condition d'équilibre entre phases fluides des systèmes binaires	104
3.4. Relation d'équilibre liquide-vapeur sous basse pression	106
3.4.1. Estimation du coefficient de fugacité d'un corps pur présent dans l'expression de la fonction C_i	107
3.4.2. Estimation du coefficient de fugacité d'un constituant dans un mélange intervenant dans l'expression de la fonction C_i	108
3.4.3. Estimation du facteur de Poynting intervenant dans l'expression de la fonction C_i	109
3.4.4. Estimation du terme C_i	109
3.5. Coefficients d'activité : définition et modèles	110
3.5.1. Solution idéale.	110
3.5.2. Énergie de Gibbs d'excès et coefficients d'activité	111
3.5.3. Classification des modèles de coefficients d'activité	113
3.5.4. Modèles purement corrélatifs de Margules	115
3.5.5. Modèle purement corrélatif de Redlich-Kister	116
3.5.6. Modèle de Van Laar	117
3.5.7. Modèle de Scatchard-Hildebrand (SH)	119
3.5.8. Modèle NRTL (<i>non-random two-liquid</i>) à trois paramètres ajustables par système binaire	119
3.5.9. Modèles NRTL à quatre et six paramètres ajustables par système binaire	121
3.5.10. Modèles de Wilson et de Flory-Huggins	122
3.5.11. Modèle UNIQUAC	124
3.5.12. Modèle UNIFAC original et ses extensions.	127
3.5.13. Synthèse : aide au choix d'un modèle de coefficients d'activité	129
3.5.13.1. Concernant la relation d'ELV basse température, basse pression	129
3.5.13.2. Concernant les modèles de coefficients d'activité.	130
3.6. Calcul de l'équilibre liquide-vapeur de systèmes binaires sous basse température et basse pression	131
3.6.1. Calcul de pression de bulle	132

3.6.2. Calcul de pression de rosée	135
3.6.3. Calcul de température de bulle	136
3.6.4. Calcul de température de rosée	137
3.6.5. Calcul de flash TP	137

Chapitre 4. Estimation des propriétés thermodynamiques des mélanges à partir d'une équation d'état : aperçu

des modèles et des procédures de calcul 139

4.1. Condition d'équilibre entre phases et approche φ - φ	139
4.2. Présentation générale des équations d'état volumiques usuelles applicables à des mélanges	140
4.3. Développements du viriel	141
4.4. Équations d'état cubiques	142
4.4.1. Généralités	142
4.4.2. Règles de mélange classiques (dites « de Van der Waals »)	142
4.4.3. Règles de mélange avancées, issues de la combinaison d'une équation d'état et d'un modèle de coefficients d'activité.	148
4.4.3.1. Règle de mélange de Huron-Vidal : $P_{réf} = +\infty$	150
4.4.3.2. Règles de mélange de Wong-Sandler (inspirées de celles de Huron-Vidal)	152
4.4.3.3. Règle de mélange MHV : $P_{réf} = 0$	153
4.4.3.4. Règle de mélange MHV-1 (dérivée de MHV).	155
4.4.3.5. Règle de mélange MHV-2 (dérivée de MHV).	157
4.4.4. Bilan succinct sur les règles de mélange pour équations d'état cubiques	158
4.4.4.1. Règles de mélange classiques	158
4.4.4.2. Règles de mélange complexes (définies à partir d'un modèle de coefficients d'activité)	158
4.5. Équations d'état reposant sur la <i>Statistical Associating Fluid Theory</i> (SAFT)	159
4.6. Équations d'état spécifiques à des mélanges particuliers	162
4.7. Utilisation pratique des équations d'état des mélanges	163
4.7.1. Grandeurs calculables à partir d'une équation d'état des mélanges	163
4.7.2. Calcul des grandeurs de mélange à partir d'une équation d'état volumique	163
4.7.3. Principe de calcul d'un équilibre liquide-vapeur selon l'approche φ - φ	167

Conclusion. Algorithmes de choix d'un modèle thermodynamique pour la simulation ou le dimensionnement d'un procédé 169

Bibliographie 177

Index 185