

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE

Ch
Ph
A. 54 - 183
2. EX. 2

École Nationale Supérieure
du Pétrole et des Moteurs

Centre d'études supérieures
de raffinage et de génie chimique

Thermodynamique

Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique

par J. Vidal
Professeur à l'E.N.S.P.M.

TOME 2
1974

ÉDITIONS TECHNIP
27 rue Ginoux
75737 Paris Cédex 15

TABLE DES MATIERES

TOME I

Pages

CHAPITRE I

PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE. FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

| | |
|---------------------------------------------------------|----|
| 1. Description d'un système. Etats d'équilibre | 1 |
| 2. Premier principe. Energie interne et enthalpie | 2 |
| 3. Second principe. Entropie. Enthalpie libre | 16 |
| 4. Calcul des fonctions thermodynamiques | 35 |

CHAPITRE II

PROPRIETES DES FLUIDES REELS. LES CORPS PURS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Comportement du fluide réel | 53 |
| 2. Condition thermodynamique d'équilibre liquide vapeur Equation de Clapeyron et expressions dérivées | 67 |
| 3. Notion de fugacité | 76 |
| 4. Termes correctifs aux lois des gaz parfaits | 85 |

CHAPITRE III

LA LOI DES ETATS CORRESPONDANTS ET LES CORRELATIONS EN COORDONNEES REDUITES

| | |
|------------------------------------------|-----|
| 1. Généralités | 91 |
| 2. Corrélations à trois paramètres | 95 |
| 3. Applications numériques | 108 |

CHAPITRE IV

LES EQUATIONS D'ETAT

| | |
|----------------------|-----|
| 1. Généralités | 119 |
|----------------------|-----|

| | |
|------------------------------------------------------------------|-----|
| 2. Equation d'état du viriel | 122 |
| 3. Equation d'état de Van der Waals | 137 |
| 4. Equation d'état de Redlich Kwong | 139 |
| 5. Equation d'état de Benedict Webb et Rubin | 156 |
| 6. Equation d'état de Hirschfelder, Buehler, Mac Gee et Sutton . | 157 |
| 7. Conclusion | 157 |

CHAPITRE V

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES MELANGES A COMPOSITION VARIABLE

| | |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Grandeurs molaires partielles | 159 |
| 2. Le potentiel chimique | 169 |
| 3. Fugacité | 177 |
| 4. Etats de référence | 180 |
| 5. Grandeurs de mélange | 182 |
| 6. Solutions idéales | 190 |
| 7. Mélange de gaz parfaits | 195 |
| 8. Application au calcul de la fugacité en phase vapeur | 197 |
| 9. Grandeurs d'excès | 201 |
| 10. Note concernant les grandeurs de mélange à volume constant | 212 |
| 11. Etats de référence dissymétriques | 212 |
| 12. Etats de référence à pression fixée | 214 |

CHAPITRE VI

COMPORTEMENT REEL DES MELANGES. GENERALITES 217

CHAPITRE VII

LES MELANGES GAZEUX

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Mélange de gaz parfaits | 223 |
| 2. Mélange idéal de gaz réels | 224 |
| 3. Détermination des propriétés d'un mélange par référence à l'état de gaz parfait. Réduction à un corps pur fictif. Adaptation des corrélations établies en coordonnées ré- duites | 240 |
| 4. Equations d'état | 244 |
| 5. Conclusion | 267 |

CHAPITRE VIII

DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES EN PHASE LIQUIDE.

Première partie : GRANDEURS THERMODYNAMIQUES RELATIVES A L'ETAT DE REFERENCE ET APPLICATION AUX SOLUTIONS IDEALES

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Grandeurs thermodynamiques relatives à l'état de référence. Convention symétrique | 270 |
| 2. Fugacité de référence en convention asymétrique | 289 |
| 3. Evaluation des propriétés thermodynamiques des mélanges liquides par réduction à un corps pur fictif | 290 |
| 4. Application des équations d'état à la phase liquide | 290 |

CHAPITRE IX

DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES EN PHASE LIQUIDE.

Deuxième partie : DEVIATION A L'IDEALITE

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Détermination des grandeurs d'excès | 294 |
| 2. Les déviations à l'idéalité à l'échelle moléculaire et leurs résultantes macroscopiques | 300 |
| 3. Mélanges liquides non idéaux. Modèles prédictifs | 306 |
| 4. Mélanges liquides non idéaux. Equations empiriques | 321 |

CHAPITRE X

PRESENTATION GENERALE DU PROBLEME DE L'EQUILIBRE LIQUIDE VAPEUR

| | |
|-------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Exemple d'équilibre liquide vapeur | 349 |
| 2. L'équilibre liquide vapeur : équations et inconnues | 367 |
| 3. Résolution par l'intermédiaire du coefficient d'équilibre | 373 |
| 4. Equation de coexistence des phases liquide et vapeur | 379 |

CHAPITRE XI

EQUILIBRES LIQUIDE VAPEUR. SOLUTIONS IDEALES

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Mélanges idéaux à faible pression : application de la loi de Raoult | 385 |
| 2. Mélanges idéaux à pression modérée. Calcul du coefficient d'équilibre | 389 |
| 3. Calcul d'équilibres liquide vapeur | 397 |

CHAPITRE XII

EQUILIBRES LIQUIDE VAPEUR NON IDEAUX A FAIBLE PRESSION

| | |
|----------------------------------------------------|-----|
| 1. Expression de la constante d'équilibre | 425 |
| 2. Détermination des coefficients d'activité | 428 |
| 3. Calcul des équilibres liquide vapeur | 452 |
| 4. Azéotropie | 461 |

CHAPITRE XIII

CALCUL PROGRAMME DES EQUILIBRES LIQUIDE VAPEUR A PRESSION MODEREE

| | |
|-----------------------------------------|-----|
| ✓ 1. Rappel des notions générales | 472 |
| 2. Choix d'un modèle | 475 |
| 3. Programme de calcul | 480 |
| 4. Résultats obtenus | 492 |

CHAPITRE XIV

LES EQUILIBRES LIQUIDE VAPEUR SOUS PRESSION. SOLUBILITE DES GAZ DANS LES LIQUIDES

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Equilibres dans la zone critique | 515 |
| 2. Calcul du coefficient d'équilibre | 519 |
| 3. Solubilité des gaz dans les liquides. Applications de la convention dissymétrique | 523 |

CHAPITRE XV

EQUILIBRES LIQUIDE LIQUIDE VAPEUR

| | |
|--------------------------------------------|-----|
| 1. Equilibres liquide liquide | 531 |
| 2. Equilibres liquide liquide vapeur | 541 |
| 3. Equilibres eau-hydrocarbures | 544 |

CHAPITRE XVI

LES DONNEES THERMOCHIMIQUES

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Principes généraux | 559 |
| 2. Entropie standard de réaction | 561 |
| 3. Enthalpie standard de réaction | 563 |
| 4. Enthalpie libre standard de réaction | 570 |
| 5. Combinaison de données thermochimiques | 577 |
| 6. Les autres méthodes d'acquisition de données thermochimiques | 581 |
| 7. Données thermodynamiques "unitaires" | 582 |
| 8. Conclusion | 582 |

CHAPITRE XVII

APPLICATION DES RELATIONS PROPRIETES-STRUCTURE A LA DETERMINATION DES DONNEES THERMOCHIMIQUES

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Bases fondamentales des relations propriétés-structure en thermochimie | 586 |
| 2. La méthode des contributions en groupe | 596 |
| 3. Conclusion | 608 |

CHAPITRE XVIII

LES CHALEURS DE REACTION ET LE BILAN THERMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Exemples de chaleurs de réaction | 611 |
| 2. Calcul des chaleurs de réaction | 612 |
| 3. Les chaleurs de combustion et le calcul des températures de flamme | 619 |

CHAPITRE XIX

AFFINITE D'UNE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Affinité d'une réaction | 632 |
| 2. Equilibre chimique | 633 |
| 3. Loi d'action de masse, Constante d'équilibre | 638 |
| 4. Expressions particulières de la loi d'action de masse | 641 |
| 5. Cas général | 646 |
| 6. Relation entre l'avancement d'une réaction et l'enthalpie libre standard de réaction | 647 |
| 7. Variation de la constante d'équilibre avec la température .. | 651 |
| 8. Applications numériques | 652 |