



Modélisation des procédés industriels

École polytechniques de Tunisie

© Cherif Mourad



Introduction

Dans tout procédé de transformation de la matière et/ou de l'énergie, la thermodynamique joue un rôle essentiel, et ce à de multiples points de vue.

En effet, qui dit transformation de la matière ou de l'énergie dit changement des **grandeurs thermodynamiques fondamentales** qui permettent de quantifier l'état de la matière.

On parlera bien sûr d'entropie, d'enthalpie, de potentiels chimiques etc... et bien sûr aussi de toutes les **relations** entre ces grandeurs.

C'est par la maîtrise de **la thermodynamique** d'un procédé que l'on peut le concevoir (dimensionnement, optimisation) et le piloter (contrôle des procédés).

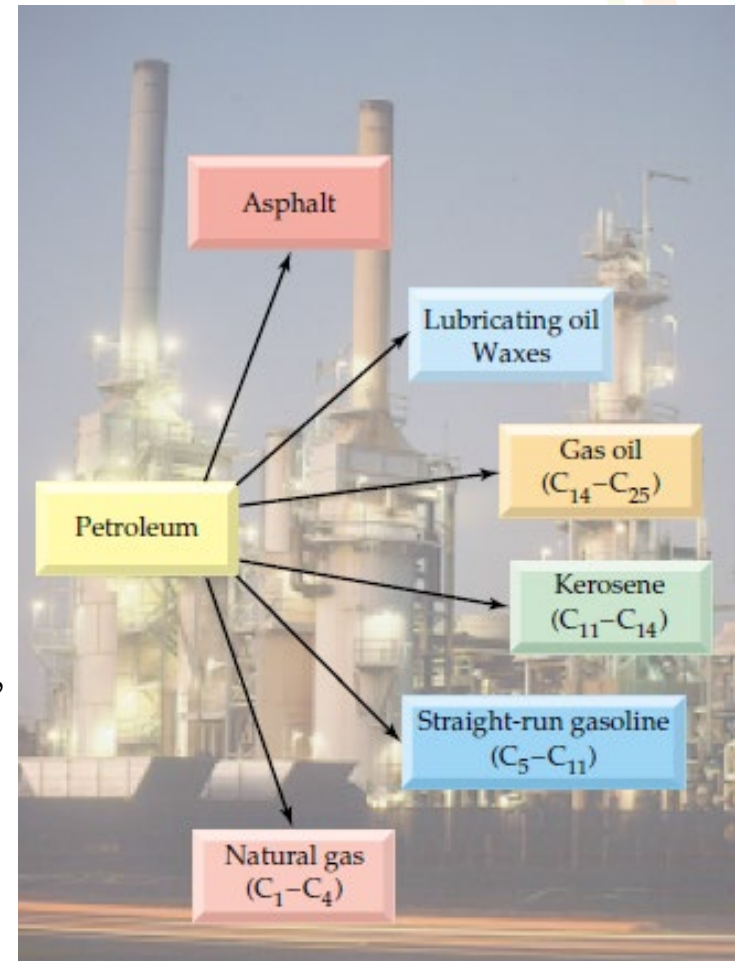
➔ Objectifs

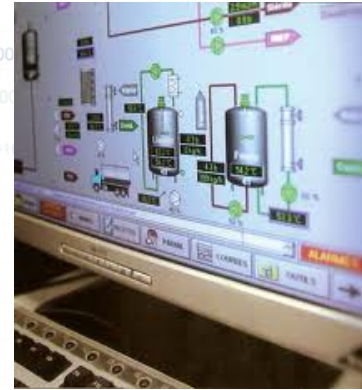
Ce module “Modélisation des procédés industriels” est pour l'essentiel consacré à la description d'une méthodologie générale permettant le calcul d'équilibre liquide-vapeur des mélanges à deux constituants.

L'étude des diagrammes d'équilibres entre phases constitue un outil efficace dans la résolution des problèmes rencontrés dans divers domaines d'application, à l'instar de la thermodynamique des séparations des phases, des opérations unitaires et de la pétrochimie.

Ces diagrammes, souvent utilisés à l'échelle industrielle, permettent de mieux appréhender le comportement des constituants purs en mélange.

En outre, l'étude de ces équilibres entre phases permet d'optimiser les procédés chimiques, les conditions de production et donc de minimiser les frais d'exploitation





Définitions fondamentales de la thermodynamique

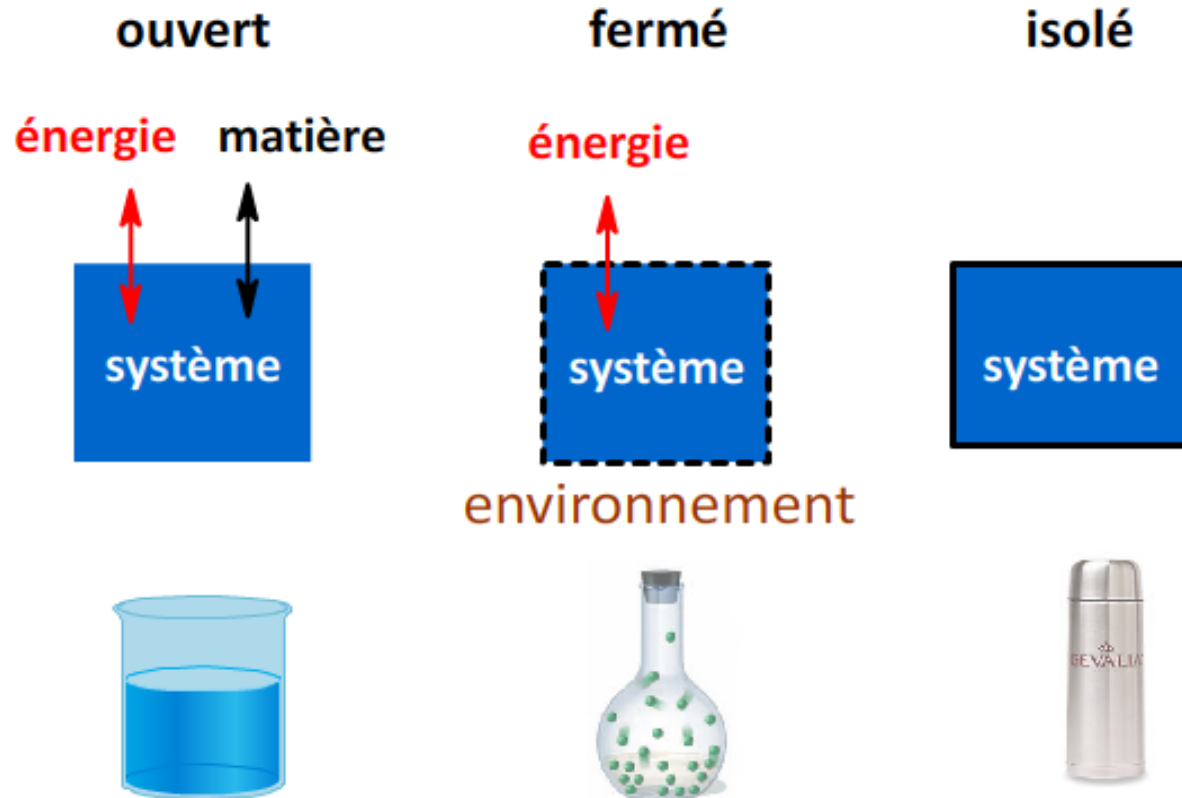
École polytechniques de Tunisie

© Cherif Mourad



I- Définitions

1) Différents types de systèmes





2) Corps pur

Un corps pur est constitué d'une espèce chimique unique,

Corps pur élémentaire : constitué d'atomes d'une seule sorte, mais non associés en molécules,

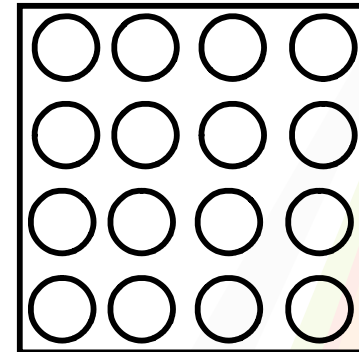
Exemple : cuivre : Cu,

Corps pur simple : constitué d'atomes d'une seule sorte, associés en molécules,

Exemple : dihydrogène : H₂,

Corps pur composé : Corps constitué de molécules formées à partir d'atomes de plusieurs sortes,

Exemple : eau : H₂O,



➔ 3) Mélanges

Mélange : ensemble constituer d'au moins 2 constituants,

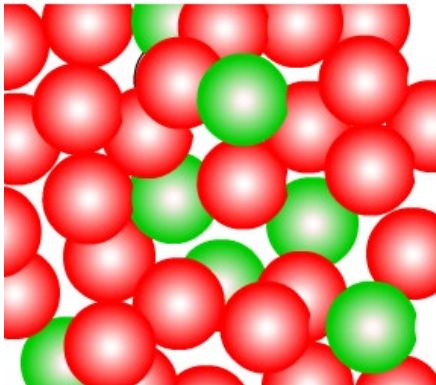
Mélange idéal : Par définition, un mélange idéal est un mélange dans lequel les interactions au sein de la phase concernée sont absentes, Dans un mélange idéal la composition s'exprime en : C_i , x_i , ...

Une solution idéale doit répondre aux deux conditions suivantes :

- les molécules doivent être de nature et de propriétés similaires, de façon à présenter les mêmes interactions intermoléculaires ($\Delta_{mel}H = 0$),
- les molécules doivent avoir la même taille et la même forme,

mélange idéal de A et B

$x_A = 0,75$ et $x_B = 0,25$



Exemples

- Mélange gazeux idéal : mélange de gaz parfaits,
- Mélange liquides idéals : mélange benzène (C_6H_6) et de toluène ($C_6H_5-CH_3$) de structures très voisines (il y a des interactions, mais sont identiques),

➔ 3) Mélanges

Mélange non idéal : Par définition, un mélange non-idéal est un mélange dans lequel les interactions au sein de la phase concernée sont présentes.

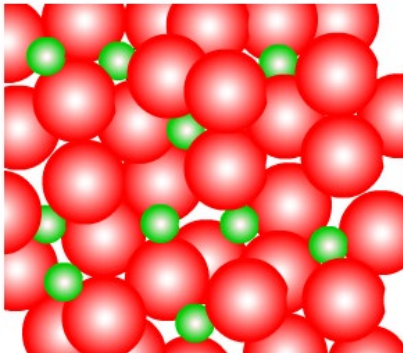
Pour rendre compte de la **non-idéalité** des mélanges liquides, on corrige les expressions de la composition d'un constituant d'un mélange par rapport au cas idéal, en introduisant un coefficient d'activité γ_i . On définit alors l'activité : $a_i = \gamma_i \times x_i$,

Une solution non idéale répond aux deux conditions suivantes :

- les molécules de nature et de propriétés différentes, de façon à présenter différents types d'interactions intermoléculaires ($\Delta_{mel}H \neq 0$),
- les molécules de taille et de forme différentes.

mélange non idéal de A et B

$x_A = 0,75$ et $x_B = 0,25$



Exemples :

- Mélange en phase gaz : méthane-propane,
- Mélange en phase liquide : eau-méthanol,



4) Expression de définition de l'enthalpie libre

L'enthalpie libre G (ou fonction de Gibbs), est une fonction d'état, homogène à une énergie, **extensive**, définie par : $G = H - T \times S$ (*définition*)

Pour un corps pur : $G^* = H^* - T \times S^*$

L'exposant * signifie corps pur

Pour un mélange : $G = H - T \times S$

5) Expression de définition de l'enthalpie libre molaire

Enthalpie libre molaire : $G_m = \frac{G}{n} = H_m - T \times S_m$ (*définition*)

Pour un corps pur : $G_m^* = H_m^* - T \times S_m^*$

Pour un mélange : $G_m = H_m - T \times S_m$



6) Expression de définition du potentiel chimique

6-1) Pour un système à plusieurs constituants

Le potentiel chimique d'un constituant dans une phase est défini comme l'enthalpie libre molaire partielle de ce constituant, c'est-à-dire

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

6-2) Pour un système à un seul constituant « corps pur »

$$\mu^* = G_m^* = \left(\frac{G^*}{n} \right)$$



7) Relation entre l'enthalpie libre et le potentiel chimique





L'enthalpie libre d'un système à un seul constituant : $G^* = n \times G_m^* = n \times \mu^*$

L'enthalpie libre d'un système à plusieurs constituants : $G = \sum_i n_i \times \mu_i$ (Théorème d'Euler)

L'enthalpie **libre molaire** d'un système à plusieurs constituants : $G_m = \sum_i x_i \times \mu_i$
(Théorème d'Euler)



8) Expressions différentielles de l'enthalpie libre :

	dG	dG _m
un système fermé contenant plusieurs constituants dans une seule phase	$dG = V \times dp - S \times dT$	$dG_m = V_m \times dp - S_m \times dT$ 
un système fermé contenant un seul constituant dans une seule phase	$dG^* = V^* \times dp - S^* \times dT$	$d\mu^* = V_m^* \times dp - S_m^* \times dT$ 
un système ouvert contenant plusieurs constituants dans une seule phase	$dG = V \times dp - S \times dT + \sum_i \mu_i \times dn_i$	$dG_m = V_m \times dp - S_m \times dT + \sum_i \mu_i \times dx_i$ 
un système ouvert contenant un seul constituant dans une seule phase	$dG^* = V^* \times dp - S^* \times dT + \mu^* \times dn$	$d\mu^* = V_m^* \times dp - S_m^* \times dT$ 



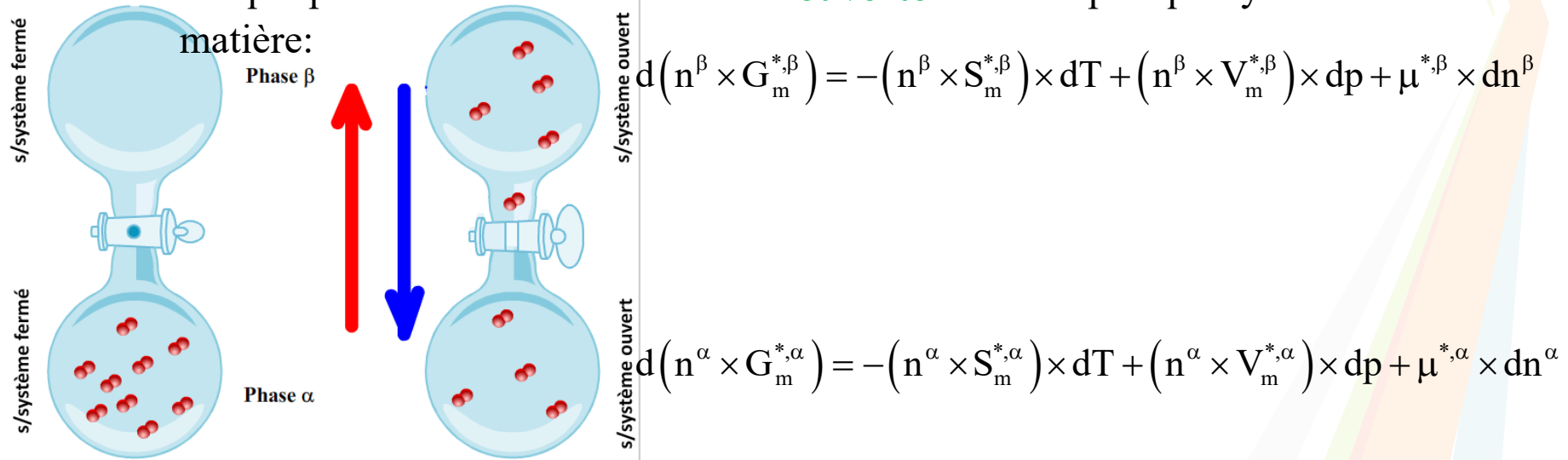
Propriétés des corps purs

École polytechniques de Tunisie

© Cherif Mourad

Condition d'équilibre entre deux phases d'un corps pur

➔ Pour un **système fermé** contenant **un seul constituant** dans deux phases α et β en équilibre, chaque phase est considérée comme **ouverte** à l'autre puisqu'il y a transfert de la matière:



L'enthalpie libre du système : $G^* = G^{*,\alpha} + G^{*,\beta}$

$$d(n \times G_m^*) = d(n^\alpha \times G_m^{*,\alpha}) + d(n^\beta \times G_m^{*,\beta}) \quad (\text{Maths})$$

$$d(n \times G_m^*) = -(n \times S_m^*) \times dT + (n \times V_m^*) \times dp + \mu^{*,\alpha} \times dn^\alpha + \mu^{*,\beta} \times dn^\beta$$

Le système est fermé : $d(n \times G_m^*) = -(n \times S_m^*) \times dT + (n \times V_m^*) \times dp$ et $dn^\alpha = -dn^\beta$

$$\mu^{*,\alpha} \times dn^\alpha + \mu^{*,\beta} \times dn^\beta = 0$$

D'où la condition d'équilibre : $\mu^{*,\alpha} = \mu^{*,\beta}$



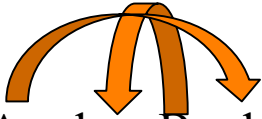
Expressions des potentiels chimiques

Rappel : Maths

Propriétés des différentielles : Critère de dérivation croisée

Soit une fonction à plusieurs variables : $F(x,y,z)$

La différentielle : $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} \times dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} \times dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} \times dz$



$dF = A \times dx + B \times dy + C \times dz$ est la différentielle totale de $F(x,y,z)$ si et seulement si :

$$\left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_{x,z}$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{x,z}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{y,z}$$



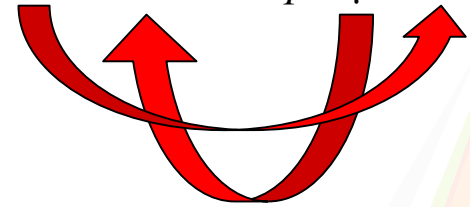
Expressions des potentiels chimiques



Dans le cas d'un corps pur dans une seule phase: $dG^* = -S^* \times dT + V^* \times dp + \mu^* \times dn$

Critère de dérivation croisée : $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S^*}{\partial n}\right) = -S_m^*$

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V^*}{\partial n}\right) = V_m^*$$



Cherchons l'expression du potentiel chimique **d'un gaz parfait pur** sachant qu'on dispose d'une équation d'état sous la forme $V_m^{*,g} = \frac{R \times T}{p}$

$$d\mu^{*,g} = V_m^{*,g} \times dp \quad (T = \text{Cte})$$

Les propriétés sont rapportées à l'état standard (gaz parfait sous la pression 1bar) alors :

$$\int_{\mu^{\ominus,g}}^{\mu^{*,g}} d\mu^{*,g} = R \times T \times \int_{p^{\ominus}}^p \frac{dp}{p}$$

$$\mu^{*,g} = \mu^{\ominus,g}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)$$



Expressions des potentiels chimiques

Gaz parfait (idéal)

$$d\mu^{*,g} = \frac{R \times T}{p} \times dp$$

les propriétés sont rapportées à l'état standard (gaz parfait sous pression 1bar) alors :

$$\mu^{*,g} = \mu^{\ominus,g}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)$$

État condensé cd :(liquide ou solide) idéal $d\mu^{*,cd} = V_m^{*,cd} \times dp$

les propriétés sont rapportées à l'état standard (corps pur sous pression 1bar) alors :

$$\mu^{*,cd} = \mu^{\ominus,cd}(T) + V_m^{*,cd} \times (p - p^{\ominus})$$

$$\mu^{*,cd} \approx \mu^{\ominus,cd}(T)$$

Propriétés physique provenant de l'équilibre entre phases d'un corps pur

Équilibre liquide idéal-vapeur idéal $\mu^{*,liq} = \mu^{*,vap}$

Pression de vapeur saturante

$$\mu^{\ominus,l}(T) = \mu^{0,v}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)$$

$$\frac{p}{p^{\ominus}} = \exp\left(\frac{\mu^{\ominus,l}(T) - \mu^{\ominus,v}(T)}{R \times T}\right)$$

$$p = \exp\left(\frac{\mu^{\ominus,l}(T) - \mu^{\ominus,v}(T)}{R \times T}\right) \times p^{\ominus} = p^{\sigma}(T)$$

L'exposant σ signifie saturation



Chaleur latente

$$G_m^{*,liq} = G_m^{*,vap}$$

$$H_m^{*,liq} - T \times S_m^{*,liq} = H_m^{*,vap} - T \times S_m^{*,vap}$$

$$\Delta_{vap} H_m^* = \Delta_{vap} S_m^* \times T$$



Conséquence de la condition d'équilibre

À l'équilibre : $\mu_A^{*,liq} = \mu_A^{*,vap}$ (1)

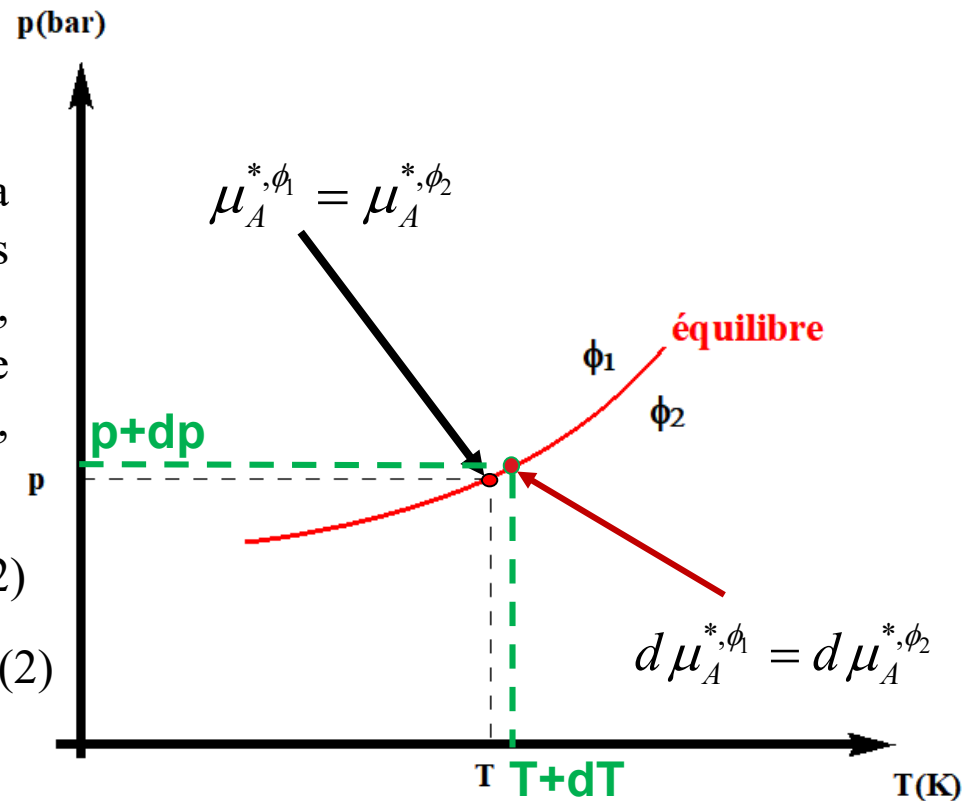
Si on modifie la pression d'équilibre, la température sera modifiée, les enthalpies libres des deux phases varient elles aussi, mais elles sont toujours égales lorsque le système atteint son nouvel état d'équilibre, on peut écrire :

$$\mu_A^{*,liq} + d\mu_A^{*,liq} = \mu_A^{*,vap} + d\mu_A^{*,vap} \quad (2)$$

Tenant compte de la relation (1), la relation (2) devient :

$$d\mu_A^{*,liq} = d\mu_A^{*,vap}$$

$$-S_m^{*,liq} \times dT + V_m^{*,liq} \times dp = -S_m^{*,vap} \times dT + V_m^{*,vap} \times dp \quad (3)$$



équation de Clapeyron

$$\frac{dp^\sigma}{dT} = \frac{\Delta_{vap} S_m^*}{T \times (V_m^{*,vap} - V_m^{*,liq})}$$



$$\Delta_{vap} H_m^* = \Delta_{vap} S_m^* \times T$$



équation de tension de vapeur

Corrélation empirique

Un très grand nombre de relations ont été proposées pour représenter l'évolution de la tension de vapeur avec la température ; elles se distinguent par l'étendue du domaine couvert, leur aptitude à permettre une extrapolation fiable à l'extérieur de ce domaine, en particulier vers les faibles températures,

Équation de Clausius Clapeyron

Pour intégrer la relation de Clapeyron, on peut considérer que le volume molaire de la phase liquide est négligeable devant celui de la phase vapeur, et que celle-ci se comporte comme un gaz parfait ; on aboutit alors à l'expression :

$$\frac{dp^\sigma}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m^\sigma}{R \times T^2} \times p^\sigma$$

Si l'on admet de plus que la chaleur de vaporisation est constante, alors on peut intégrer la relation qui précède et on obtient la forme bien connue :

$$\ln\left(\frac{p_2^\sigma}{p_1^\sigma}\right) = \frac{\Delta_{vap} H_m^\sigma}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Qui peut effectivement être appliquée au calcul des tensions de vapeur au voisinage de la température d'ébullition sous la pression atmosphérique,

➔ Propriétés physique provenant de l'équilibre entre phases d'un corps pur

équation de tension de vapeur

Corrélation empirique

Équation de Clausius Clapeyron

D'une manière générale, on écrira : $\ln(p^\sigma) = A + \frac{B}{T}$

Les valeurs de A et B étant considérées comme des paramètres ajustables sur les données expérimentales et pouvant dépendre du domaine de température considéré,

Équation d'Antoine

$$\ln(p^\sigma) = A - \frac{B}{C + \theta}$$

Cette relation permet d'atteindre une excellente précision pour des intervalles de pressions toujours aux environs de la pression atmosphérique,

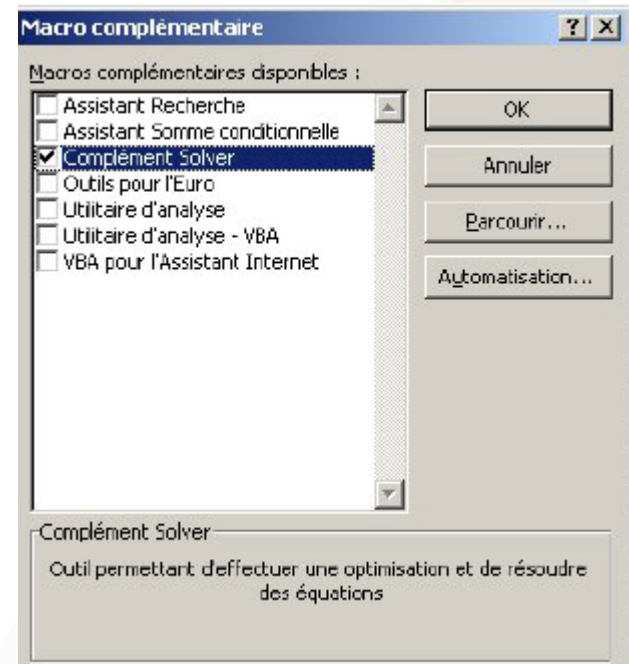


UTILISATIONS D'EXCEL POUR LES SCIENTIFIQUES

c) Utilisations de l'outil solveur

L'outil "solveur" permet de résoudre un problème complexe impliquant de nombreux paramètres, Une application très simple du solveur consiste à ajuster une courbe théorique d'équation connue à des données expérimentales, quelle que soit l'équation théorique en utilisant la méthode des moindres carrés,

Le solveur n'est pas toujours installé par défaut et si le nom solveur n'apparaît pas quand on sélectionne l'onglet données dans la barre de menu, il faut forcer l'apparition en sélectionnant 'macros complémentaires' puis 'Complément solveur'





Ajustement de données expérimentales à un modèle théorique quelconque à l'aide du solveur,

Soit le tableau de valeurs ci-dessous supposées correspondre à une série de mesures

Tension de vapeur de l'éthane

Données exp	
K	bar
T	p^{sat}
90,3	0,000011
100	0,00011
120	0,0035
140	0,038
160	0,214
180	0,79
184,6	1,012325
190	1,347
200	2,174
210	3,34
220	4,922
230	7,004
250	13,01
270	22,1
290	35,14
300	43,54
305,4	48,8

On suppose que les pressions de saturations suivent la loi d'Antoine

$$\ln(p^{\sigma}) = A - \frac{B}{C + \theta}$$

L'objectif est de déterminer les paramètres A, B et C tels que les écarts entre les valeurs de $\ln(p_i^{\sigma, \text{cal}})$ calculées par l'expression mathématique et les valeurs mesurées $\ln(p_i^{\sigma, \text{exp}})$ soient les plus faibles possibles,