

**Présentation de l'école d'été de
thermodynamique initiée par le
GT thermodynamique de la SFGP**



Organisation 2012 :

Jean-Noël JAUBERT

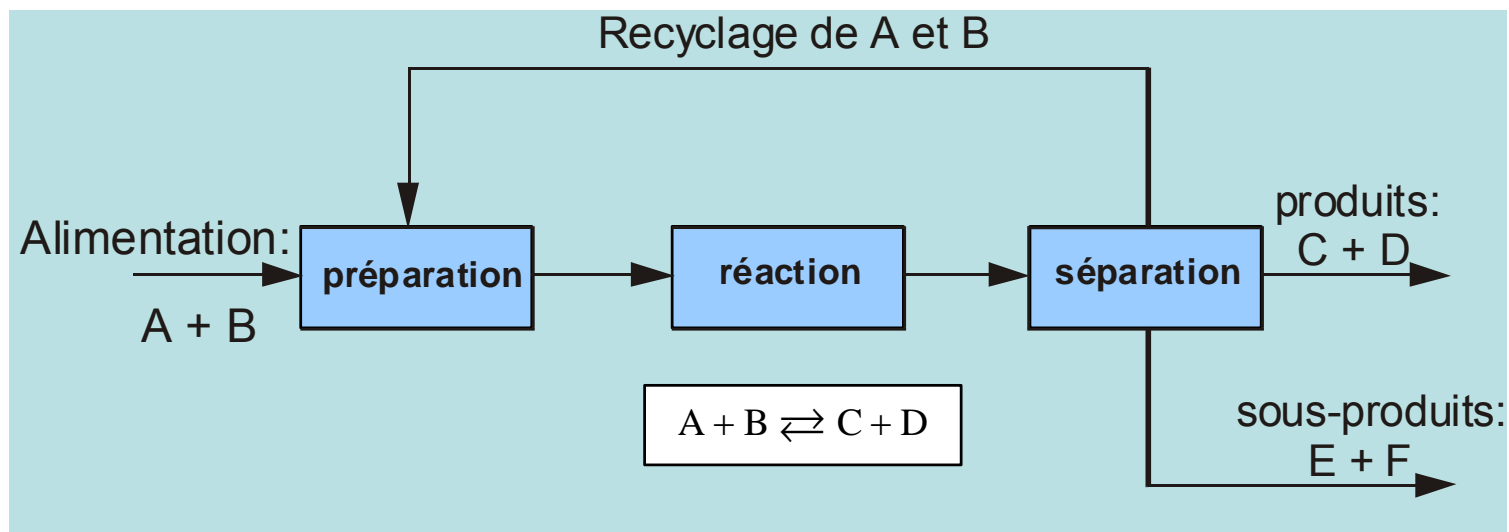
et

Romain PRIVAT



Les procédés chimiques possèdent généralement :

- ◆ Une section de préparation des réactifs.
- ◆ Une section réactionnelle.
- ◆ Une section de séparation.



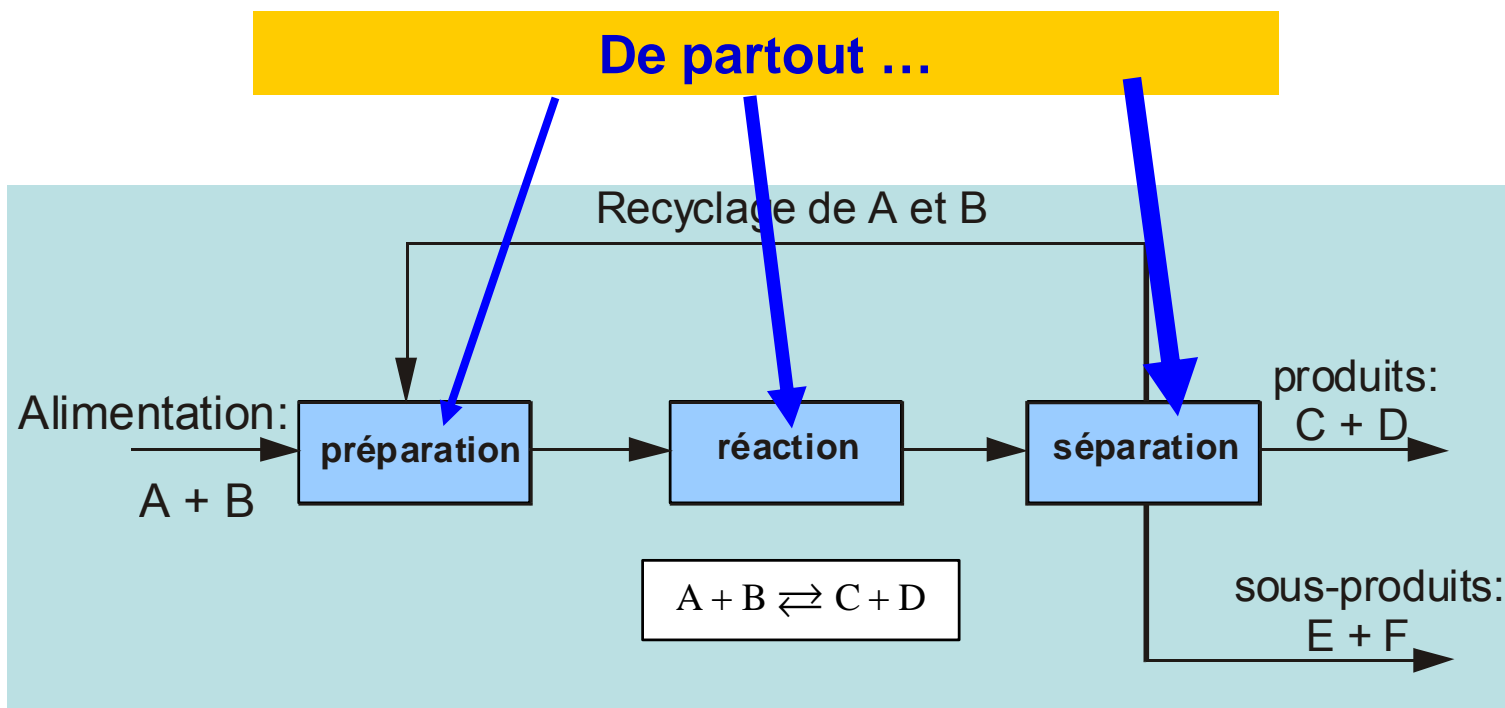
Les procédés chimiques possèdent généralement :

- ◆ Une section de préparation des réactifs.
- ◆ Une section réactionnelle.
- ◆ Une section de séparation.

**Où la thermodynamique
intervient-elle ?**

Les procédés chimiques possèdent généralement :

- ◆ Une section de préparation des réactifs.
- ◆ Une section réactionnelle.
- ◆ Une section de séparation.

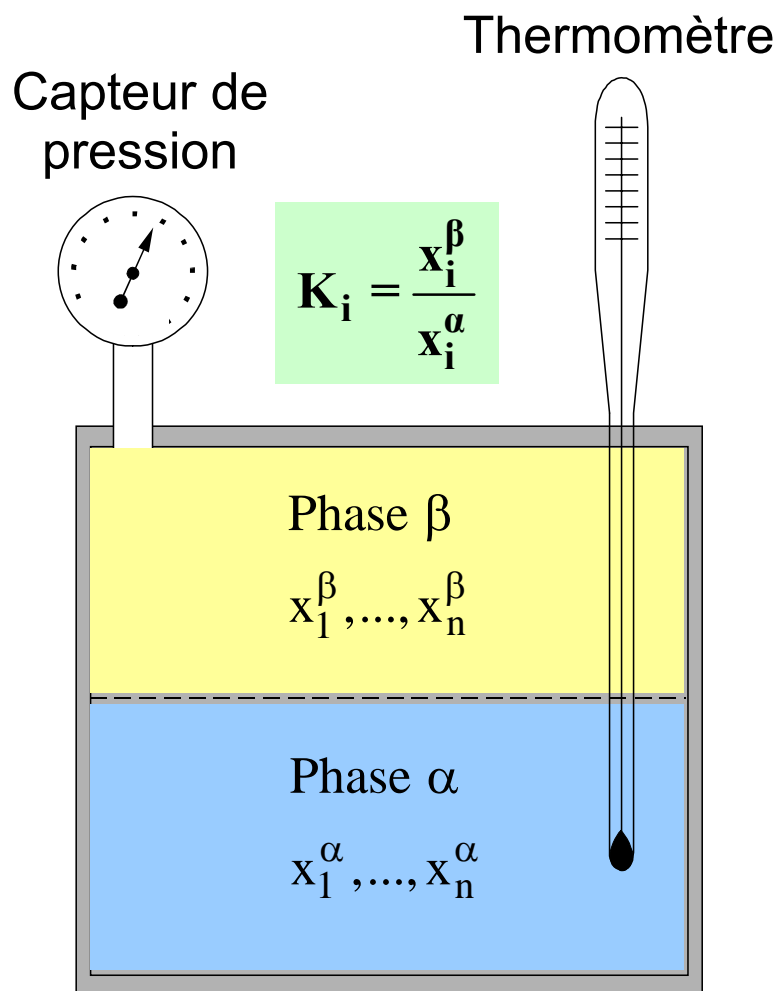


... surtout dans les sections réaction et séparation

(la thermodynamique *n'est pas tout*, mais *elle est dans tout* !)

De quelles grandeurs les ingénieurs des industries chimiques ont-ils besoin ?

- ◆ Essentiellement les coefficients de partage K_i comme des fonctions de T, P, x



Les espèces chimiques rencontrées peuvent être très diverses :

- ◆ Apolaires. Ex : les hydrocarbures saturés (les atomes de H et C ont la même électronégativité), CO_2 , CCl_4 ...
- ◆ Polaires (caractérisées par leur moment dipolaire). Ex: chlorobenzène.
- ◆ Associées (par liaisons hydrogène). Ex: solutions renfermant de l'eau, des amines, des alcools, des éthers

- ◆ Des ions.

Les équilibres rencontrés peuvent être très variés :

- ◆ ELV, ELL, ELLV, ELS, ESS.

De quelles grandeurs les ingénieurs des industries chimiques ont-ils besoin ?

◆ Essentiellement les coefficients de partage K_i comme des fonctions de T, P, \mathbf{x}

Autres grandeurs également requises :

◆ Densités (fonction de T et P)

◆ Données enthalpiques incluant essentiellement :

1) les enthalpies de vaporisation et les capacités calorifiques des corps purs.

2) Les enthalpies et les capacités calorifiques d'excès (à établir comme des fonctions de T, P, \mathbf{x})

En résumé : La conception et l'optimisation des procédés et des produits nécessite de solides connaissances en thermodynamique.



Etat des lieux :

- La formation reçue par un étudiant sortant d'une grande école ou d'une université française ne lui permet pas de répondre à tous les **besoins des industries chimiques**.
- La **thermodynamique** est une discipline scientifique et technique classique considérée jusqu'ici comme **particulièrement difficile par des générations d'étudiants et d'ingénieurs**. Souvent mal comprise et probablement parfois mal enseignée (le nombre de laboratoires français de thermodynamique est en constante diminution).
- La **simulation moléculaire** prend également une part de plus en plus importante en thermodynamique. Elle permet de mieux comprendre les interactions moléculaires et parfois de déterminer les paramètres de modèles complexes.

Proposition :

Mettre en place une école d'été afin :

- de permettre aux ingénieurs d'approfondir leurs connaissances dans le domaine de la thermodynamique des procédés
- une **alternance (annuelle)** entre la thermodynamique classique (équations d'état, modèles de coefficients d'activité, algorithmes de calcul) et la simulation moléculaire paraît souhaitable.
- **Format visé** : une dizaine de jours afin que les personnes venant se former puisse réaliser de nombreux T.P. (programmer elles-mêmes plusieurs algorithmes de calculs d'équilibres entre phases ou réaliser des simulations moléculaires).
- **Public visé** : des doctorants et des ingénieurs envoyés par leur entreprise. Une quinzaine de participants par session serait souhaitable.
- **Langue** : formation en français pour faciliter les échanges entre les formateurs et les personnes formées.
- **Ecole d'été diplômante** : des négociations sont en cours avec le CEVU de l'INPL.

Quand ?

Eté 2012 sur le thème :

***Calcul des équilibres entre phases et des propriétés
thermodynamique de la matière***

(organisée à l'ENSIC, à Nancy)

Eté 2013 sur le thème :

Comprendre et appliquer la simulation moléculaire

Proposition de programme pour l'été 2012 :

Jour n°1 : calcul des propriétés thermodynamiques des corps purs

1) Présentation générale des équations d'état des corps purs (historique + état de l'art). Mise en évidence des deux grandes familles d'équations d'état (explicites en P et en v)

2) Calcul des propriétés thermodynamiques des corps purs.

Calcul concret de h , s , u , c_p , c_v , vitesse du son etc. Mise en évidence de la nécessité de choisir un état de référence pour calculer h , s et u de manière absolue.

Application informatique : calcul de la variation de propriétés thermodynamiques au cours d'une transformation subie par un fluide pur modélisé par l'équation du viriel.

Jour n°2 : calcul des équilibres de phases du corps pur à partir d'une équation d'état

Les équilibres de phases du corps pur (conditions d'équilibre, variance, allure des diagrammes de phases)

Modélisation des ELV par équation d'état.

Application informatique : calcul d'une courbe de pression de vapeur saturante d'un corps pur et d'une courbe d'enthalpie de vaporisation par une équation d'état cubique (*présentation de la notion de résolution d'une EdE à T et P*).

Jour n°3 : calcul des équilibres de phases de systèmes multiconstituants sous basse pression (approche γ - ϕ)

Présentation des différents types de diagrammes de phases basse pression (sans ELLV) des systèmes binaires.

Présentation de l'approche γ - ϕ .

Construction des algorithmes de pression de bulle et de pression de rosée, de température de bulle et de température de rosée.

Application informatique : calcul d'un diagramme de phases isotherme avec azéotrope (et calcul précis de l'azéotrope) et d'un diagramme de phases isobare (sans azéotrope).

Jour n°4 : calcul de diagrammes de phases des systèmes binaires à partir d'une équation d'état explicite en P

Principe de l'approche φ - φ .

Présentation des EdE des mélanges (règles de mélange)

Résolution de ces EdE à T, P et composition fixée.

Calcul de la fugacité d'un constituant à partir d'une EdE explicite en P.

Construction des algorithmes de pression de bulle et de pression de rosée, de température de bulle et de température de rosée.

Application informatique : calcul d'un diagramme de phases isotherme avec azéotrope (et calcul précis de l'azéotrope) et d'un diagramme de phases isobare (sans azéotrope).

Jour n°5 : calcul de flash

Calcul d'équilibre diphasique à T et P

Principe de la méthode de Rachford-Rice.

Algorithmes pratiques dans le cas des approches γ - ϕ et ϕ - ϕ .

Sophistication de la méthode de Rice-Rachford pour les mélanges s'éloignant fortement de l'idéalité.

Limitations.

Application informatique : programmation d'un calcul de flash à T et P pour construire la courbe d'ELV d'un système ternaire.

Jour n°6 : détermination graphique des équilibres diphasiques

Définition des grandeurs de mélange (et de g^M en particulier)

Méthode de Roozeboom

Notion de bitangente et détermination graphique des équilibres dans le plan ($g^M ; x_1$)

Tracé de g^M / RT avec l'approche $\gamma-\varphi$.

Tracé de g^M / RT avec l'approche $\varphi-\varphi$ (stabilité mécanique, tri des racines d'une EdE et recherche de la plus stable).

Application informatique : tracer les plans ($g^M ; x_1$) avec des bitangentes à partir d'une équation d'état des mélanges et à partir d'un modèle de coefficients d'activité.

Jour n°7 : calcul des ELL

Présentation des diagrammes d'ELL.

Discussion de l'allure de g^M/RT . Instabilité, métastabilité et stabilité.

Calcul d'un point critique liquide-liquide.

Application informatique : calcul direct d'une T_{CDS} et calcul de diagrammes de phases liquide-liquide

Jour n°8 : étude de la stabilité et critère du plan tangent

Potentiel thermodynamique, stabilité et critère du plan tangent.

Application informatique : programmer le critère du plan tangent et construire un diagramme de phases avec ELLV à partir de cet outil.

Jour n°9 : diagrammes de phases sous haute pression

Phénomènes de condensation et de vaporisation rétrograde.

Classification de Van Konynenburg et Scott.

FIN DE L'ECOLE D'ETE

**Merci de votre
attention**