

# Thermodynamique : résumé du cours

Jacques Schwartzentruber

1.6 19 mars 2024





# Table des matières

- Objectifs
- Introduction
- Définitions générales
- Premier principe de la thermodynamique
- Deuxième principe de la thermodynamique
- Fonctions thermodynamiques
- Corps purs et changements de phase
- Mélanges de gaz parfaits
- Équilibres liquide-vapeur de mélanges
- Distillation continue
- Équilibres liquide-liquide de systèmes ternaires et extraction liquide-liquide
- Équilibres liquide-solide : diagrammes binaires
- Crédits des ressources



# Objectifs

---



Ce module de cours résume les grandes notions développées dans le cadre du cours Thermodynamique<sup>1</sup> (disponible en français uniquement).

À la fin de chaque chapitre, un accès direct au chapitre complet est proposé.

---

1. [fr-FR] - <http://nte.mines-albi.fr/Thermo/>



# Introduction

---



La thermodynamique est une discipline transversale de la physique, qui traite des transformations de l'énergie sous toutes ses formes.

Elle est fondée sur deux principes fondamentaux :

- le premier principe énonce de façon très générale la conservation de l'énergie : l'énergie peut être stockée par un système sous forme d'énergie interne ou d'énergie cinétique, et peut être échangée avec l'extérieur sous la forme de travail ou de chaleur ;
- le second principe de la thermodynamique traite de l'évolution des systèmes, en introduit la notion essentielle d'entropie.

La conjonction des deux principes permet de définir de façon très rigoureuse des conditions d'équilibre d'un système, c'est-à-dire l'état vers lequel il évoluera en fonction des conditions extérieures qui lui sont imposées. La thermodynamique de l'équilibre est une discipline essentielle pour l'ingénieur, et a des applications dans tous les domaines industriels : toute installation industrielle produit ou consomme de l'énergie, et est le siège de phénomènes physico-chimiques qui évoluent vers un état d'équilibre qui peut être prédit par la thermodynamique.





# Définitions générales



## Système

Tous les concepts de la thermodynamique s'appliquent à des systèmes matériels. Un système est un ensemble d'objets, défini par une enveloppe géométrique macroscopique (déformable ou non).

Un système est dit **fermé** s'il n'échange pas de matière avec l'extérieur.

Un système est **ouvert** s'il échange de la matière avec l'extérieur.

## Variables d'état

L'état d'un système peut être décrit par un ensemble de **variables d'état**.

- Certaines de ces variables sont **extensives** : elles ne peuvent être mesurées que globalement sur le système, et leur valeur est proportionnelle à la quantité de matière contenue dans le système (masse, nombres de moles, volume) ;
- d'autres variables sont **intensives** : elles peuvent être mesurées localement (en chaque point du système) et elles sont indépendantes de la taille du système (température, pression, composition chimique, masse volumique...).

La variable d'état **température** est liée à l'énergie cinétique microscopique des particules constituant le système.

La variable d'état **pression** d'un fluide mesure la force par unité de surface exercée par le système sur une paroi.

## Transformation

Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état à un autre. Une transformation peut être décrite par une trajectoire dans l'espace des variables d'état, et par la vitesse à laquelle elle est décrite.

## Échanges d'énergie

Lors d'une transformation, un système peut échanger de l'énergie avec l'extérieur :

- énergie mécanique, par le travail des forces extérieures au système (forces appliquées par des éléments extérieurs au système sur des éléments du système.) Le travail de la pression extérieure (supposée homogène) sur les parois du système s'exprime par :  $\delta W = -P_{ext}dV$  ;
- les échanges de chaleur avec l'extérieur, qui peuvent se faire par conduction, convection ou rayonnement. On compte positivement la chaleur **reçue** par le système.

Un système qui n'échange pas d'énergie avec l'extérieur est **isolé**.

### accès au chapitre complet



Ces concepts sont développés dans le chapitre "**La thermodynamique : concepts de base et définitions**".

Accès direct à l'adresse : [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module\\_Concepts.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module_Concepts.html)



# Premier principe de la thermodynamique



## Énoncé du premier principe, pour un système fermé



Fondamental

$$\Delta U + \Delta K = W + Q$$

Formule 1

où  $U$  est l'énergie interne,  $K$  l'énergie cinétique (macroscopique),  $W$  le travail des forces extérieures,  $Q$  la chaleur reçue de l'extérieur par le système.

## L'enthalpie

L'enthalpie d'un système est définie par :  $H = U + PV$ .

## Application aux systèmes ouverts en régime permanent

$$\dot{H}_{out} - \dot{H}_{in} + \dot{K}_{out} - \dot{K}_{in} + \dot{M}g(z_{out} - z_{in}) = \dot{W} + \dot{Q}$$

Formule 2

où  $\dot{H}$  et  $\dot{K}$  représentent l'enthalpie et l'énergie cinétique transportées par les débits d'entrée (indice "in") et de sortie ("out"),  $z$  représente l'altitude à laquelle les débits sont connectés au système,  $\dot{M}$  est le débit massique parcourant le système,  $\dot{W}$  et  $\dot{Q}$  les puissances mécanique et thermique reçues par les système.

Ce qui s'écrit aussi :

$$\dot{M} \left( h_{out} + \frac{1}{2} \vec{v}_{out}^2 + gz_{out} - [h_{in} + \frac{1}{2} \vec{v}_{in}^2 + gz_{in}] \right) = \dot{W} + \dot{Q}$$

Formule 3

où  $h$  est l'enthalpie massique d'un débit, et  $\vec{v}$  la vitesse moyenne d'écoulement.

## Pour appliquer le premier principe

- définir le système et la transformation ;
- déterminer si le système est ouvert ou fermé pendant cette transformation ; pour un système ouvert en régime permanent, lister les débits de matière qui entrent ou qui sortent ;
- lister forces extérieures appliquées au système, exprimer leur travail ;
- lister les échanges de chaleur avec l'extérieur, les exprimer ;
- exprimer la variation d'énergie cinétique (translation et rotation) lors de la transformation (système fermé) ou entre les débits d'entrée et de sortie (système ouvert en régime permanent) ;
- appliquer le premier principe.

**accès au chapitre complet**



Ces concepts sont développés dans le chapitre "**Premier principe de la thermodynamique**".

Accès direct à l'adresse : [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module\\_1erPrincipe.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module_1erPrincipe.html)



# Deuxième principe de la thermodynamique



## Équilibre thermodynamique

Un système est à l'équilibre si :

- les variables d'état sont constantes dans le temps ;
- la température est homogène ;
- le système n'est pas le siège de frottements solides.

## Une transformation est réversible

Si elle est renversible (on peut la faire en sens inverse en modifiant simplement les actions et conditions extérieures) et si elle est une suite continue d'états d'équilibre (quasi-statique).

### Énoncé du deuxième principe de la thermodynamique



Fondamental

Il existe une fonction d'état  $S$  (entropie), telle que dans toute transformation d'un système fermé, on ait :

$$dS = d_i S + d_e S$$

Formule 4

avec  $d_i S \geq 0$  (lié aux irréversibilités internes) et  $d_e S = \sum_p \frac{\delta Q_p}{T_p}$  (somme sur tous les échanges de chaleur avec des éléments du système de température  $T_p$ ).

## L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter

L'augmentation de l'entropie est une manifestation de la **dispersion** de l'énergie (sous toutes ses formes) dans l'ensemble du volume accessible).

## Deuxième principe pour un système ouvert en régime permanent

$$\dot{S}_{gen} = \dot{M}(s_{out} - s_{in}) - \sum_p \frac{\dot{Q}_p}{T_p} \geq 0$$

Formule 5

où  $\dot{S}_{gen}$  est la production d'entropie par les irréversibilités internes,  $s_{in}$  et  $s_{out}$  l'entropie massique des flux entrant et sortant,  $\dot{Q}_p$  la chaleur reçue par l'élément du système  $p$  à la température  $T_p$ .

**accès au chapitre complet**



Ces concepts sont développés dans le chapitre "**Second principe de la thermodynamique**".

Accès direct à l'adresse : [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module\\_2ndPrincipe.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module_2ndPrincipe.html)



# Fonctions thermodynamiques



## L'énergie libre

L'énergie libre d'un système est définie comme :

$$A = U - T \cdot S$$

Formule 6

$A$  est fonction de  $T$ , de  $V$  et des  $N_i$ .

Lors de toute transformation virtuelle réversible à partir d'un état d'équilibre, on a :

$$d_T A = \delta W$$

Formule 7

ce qui caractérise l'état d'équilibre.

La relation  $P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}$  permet d'obtenir l'équation d'état du système.

## L'enthalpie libre

L'enthalpie libre d'un système est définie comme :

$$G = H - TS$$

Formule 8

$G$  est fonction de  $T$ , de  $P$  et des nombres de moles  $N_i$ .

## Le potentiel chimique

Le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange est défini comme :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_{j \neq i}}$$

Formule 9

## Enthalpie libre et équilibre

La différentielle de  $G$  s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i$$

Formule 10

À température et pression fixées, l'état d'équilibre d'un système est celui qui minimise  $G$ .

## Équilibres de phases

Le constituant  $i$  transfère spontanément de la phase dans laquelle son potentiel chimique est le plus élevé vers la phase dans laquelle son potentiel chimique est le plus faible.

À l'équilibre, chaque constituant a le même potentiel chimique dans chaque phase :

$$\mu_i^{(\phi_1)} = \mu_i^{(\phi_2)} = \dots = \mu_i^{(\phi_p)} \quad \forall i = 1, \dots, c$$

Formule 11

( $c$  = nombre de constituants,  $p$  = nombre de phases)

## Réactions chimiques

Une réaction chimique s'écrit :

$$\sum_{i=1}^c \lambda_i A_i = 0$$

Formule 12

où les  $\lambda_i$  sont les coefficients stœchiométriques (négatifs pour les réactifs, positifs pour les produits, nuls pour les espèces ne participant pas à la réaction) et les  $A_i$  sont les symboles des constituants chimiques du système.

L'affinité de la réaction est

$$\mathcal{A} = - \sum \lambda_i \mu_i$$

Formule 13

Le signe de l'affinité donne le sens d'évolution de la réaction.

À l'équilibre, l'affinité de la réaction est nulle.

### accès aux chapitres complets



- Ces concepts sont développés dans le chapitre "**Fonctions thermodynamiques**"  
Accès direct à l'adresse : [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module\\_Fonctions.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module_Fonctions.html).
- Le calcul des équilibres chimiques est détaillé dans le chapitre "**Les Équilibres Chimiques**"  
Accès direct à l'adresse : [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module\\_EquilibresChimiques.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module_EquilibresChimiques.html).





# Corps purs et changements de phase

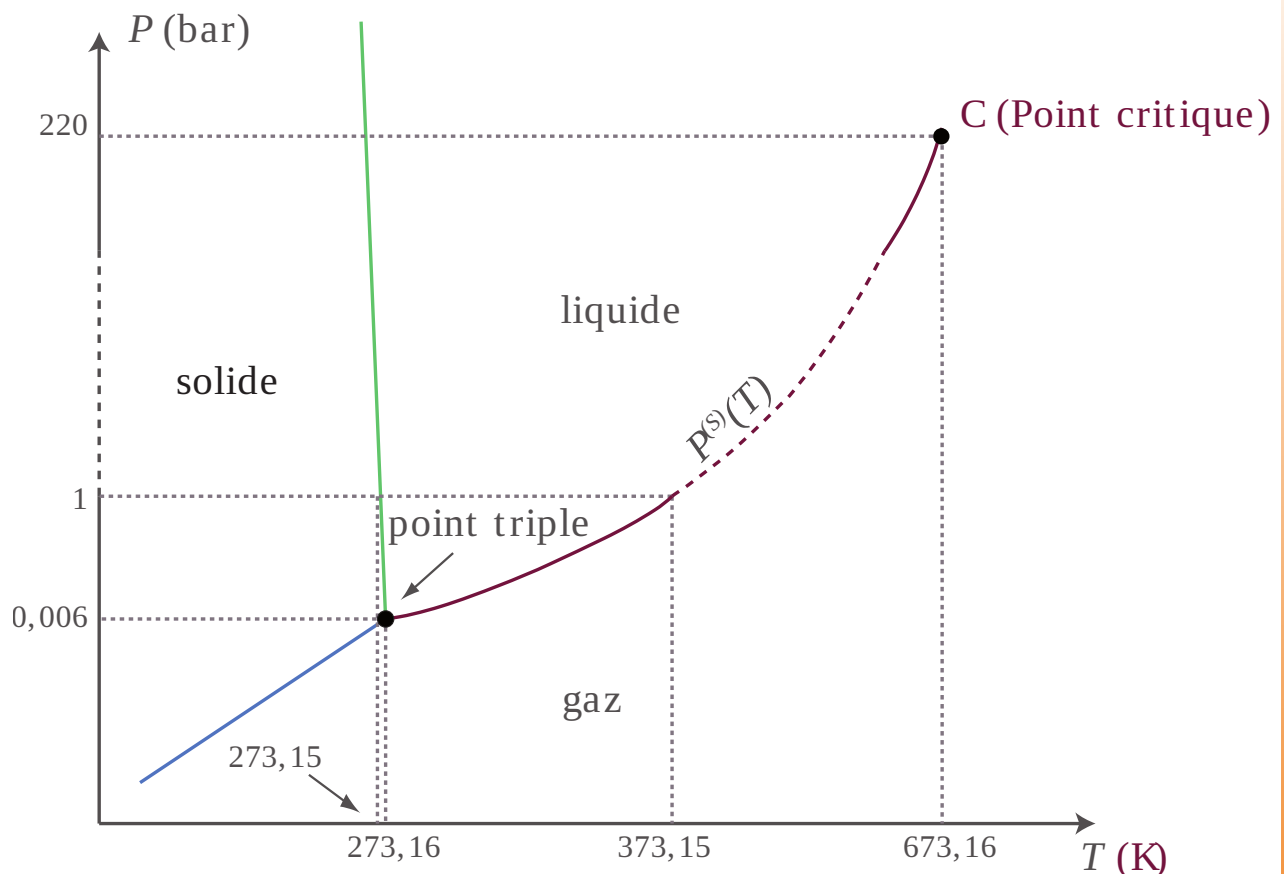


## Équilibre liquide-vapeur d'un corps pur

Un équilibre liquide-vapeur d'un corps pur ne peut se produire qu'à la pression de saturation correspondant à la température considérée.

diagramme de phases de l'eau (les axes ne sont pas à l'échelle !)

→ **Exemple**



Graphique 1 Diagramme de phases de l'eau.

La pression de saturation (liquide-vapeur) peut être calculée pour chaque corps pur par la corrélation d'Antoine :

$$\ln P^{(s)}(T) = A - \frac{B}{T + C}$$

Formule 14

où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des paramètres spécifiques au corps pur.

## Gaz parfait

À l'état de gaz sous basse pression ou température élevée, le comportement d'un corps pur se rapproche d'un gaz parfait, décrit par l'équation d'état :

$$PV = NRT$$

Formule 15

L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température.

## État standard

Pour chaque corps pur, on définit un état standard (en général, état de gaz parfait à la pression  $P^{(std)} = 1$  bar, à la température considérée). On sait déterminer les propriétés standard (enthalpie, enthalpie libre) de n'importe quel corps pur en fonction de la température.

## Fugacité

La fugacité d'un corps pur  $i$  est la grandeur  $f_i$ , homogène à une pression, telle que :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^{(std)}(T) + RT \ln \frac{f_i(T, P)}{f_i^{(std)}}$$

Formule 16

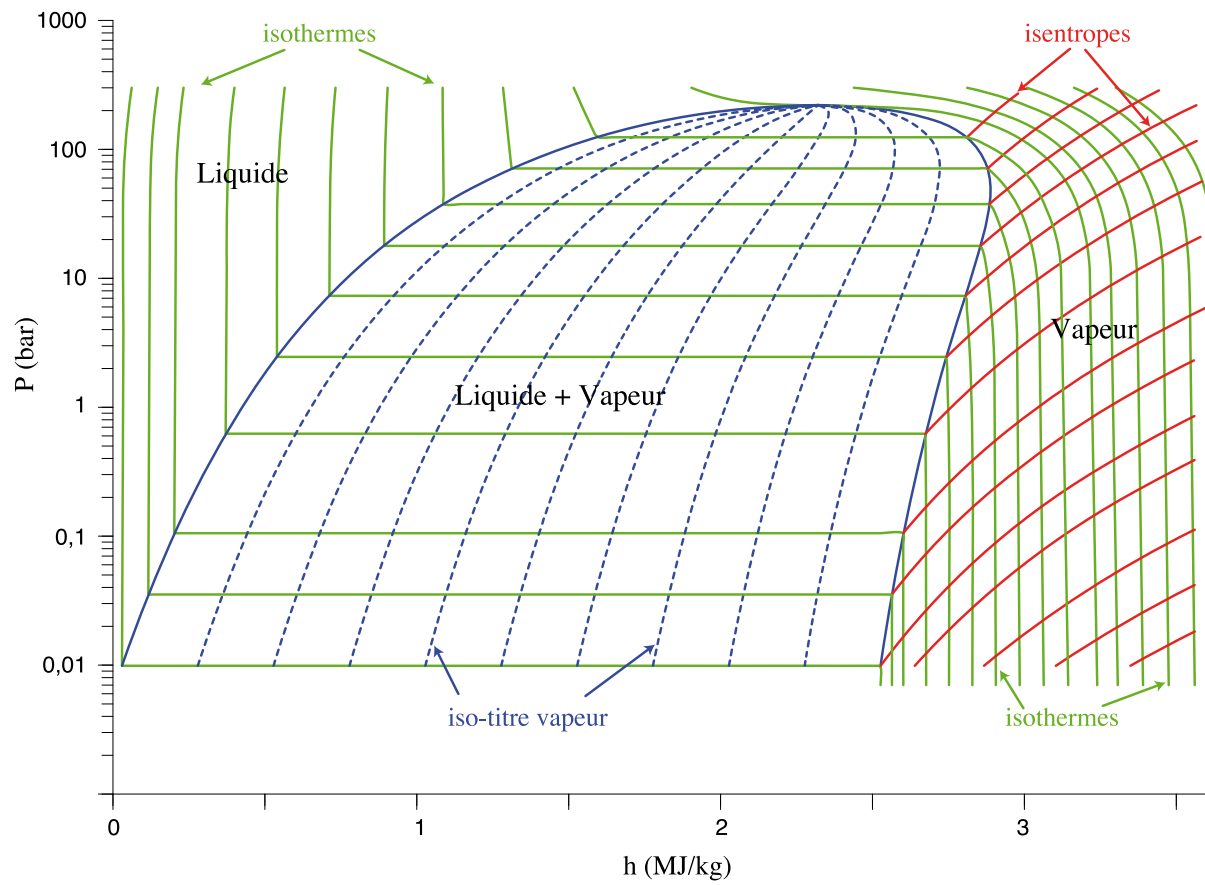
- lorsque l'état standard est un état de gaz parfait pur,  $f_i^{(std)} = P^{(std)} = 1$  bar ;
- la fugacité d'une vapeur pure est approximativement égale à la pression :  $f_i^{(V, pur)}(T, P) \approx P$  (hypothèse du gaz parfait) ;
- la fugacité d'un liquide pur est approximativement égale à sa pression de saturation :  $f_i^{(L, pur)}(T, P) \approx P_i^{(s)}(T)$ .

## Diagrammes de corps purs

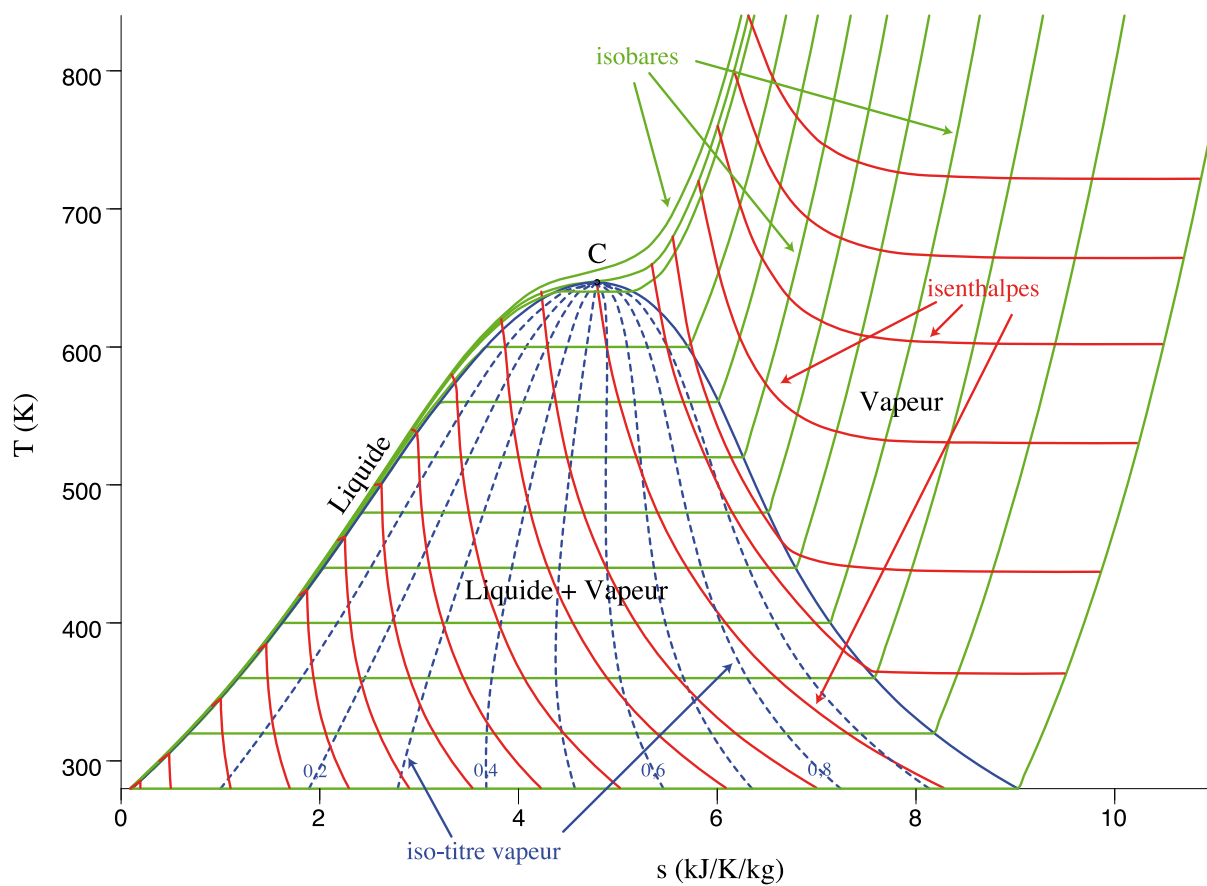
les propriétés thermodynamiques des corps purs peuvent être résumées dans des diagrammes de corps purs. Les plus utilisés sont :

- le diagramme enthalpie (en abscisses) - pression (en ordonnée et en échelle logarithmique) sur lequel sont reportées des courbes isothermes et des courbes isentropes ;
- le diagramme entropie (en abscisse) - température (en ordonnée) sur lequel on trace des courbes isenthalpiques et des courbes isobares ;
- le diagramme entropie (en abscisse) - enthalpie (en ordonnées) sur lequel sont reportées des courbes isobares et des isothermes.



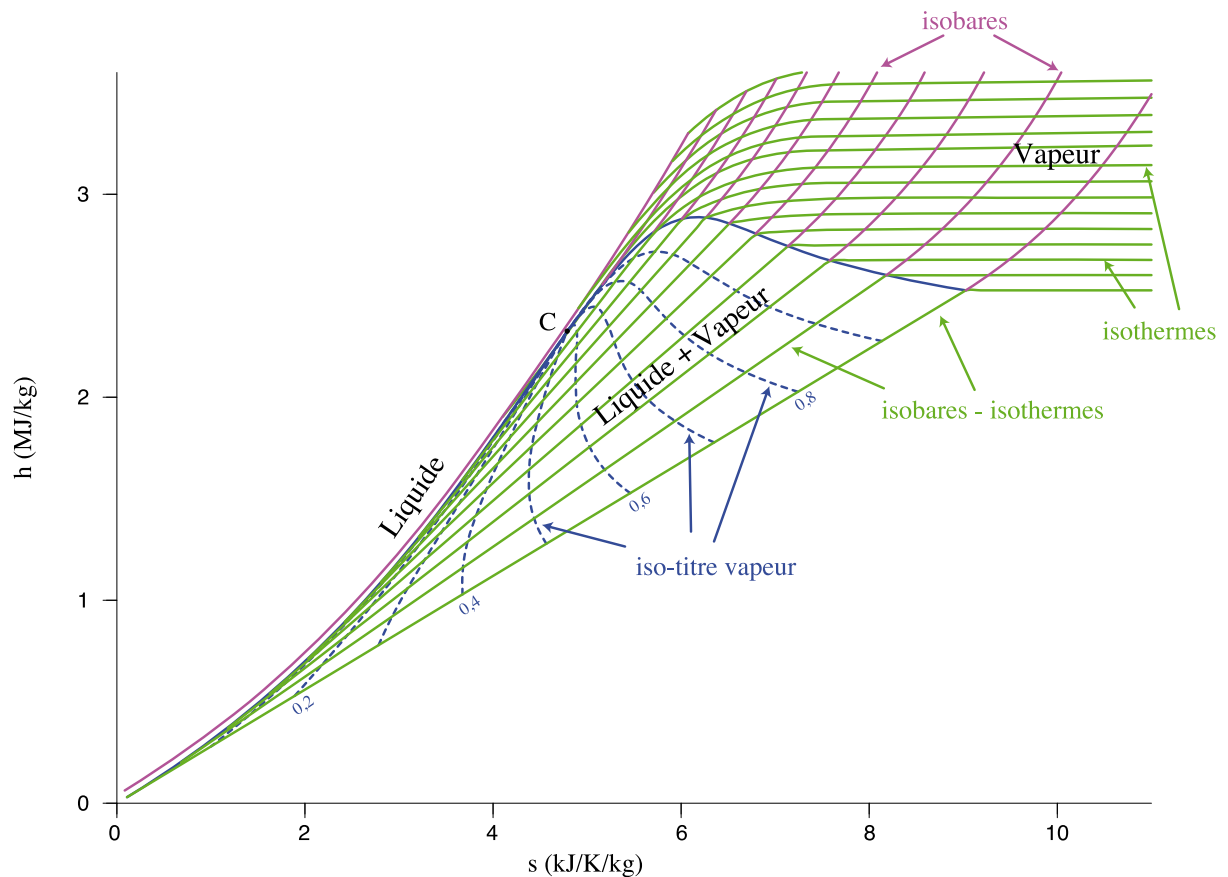


Graphique 2 Diagramme enthalpie-pression de l'eau



Graphique 2 Diagramme entropie-température de l'eau





Graphique 3 Diagramme entropie-enthalpie de l'eau

### Exemple

Des exemples de ces diagrammes sont disponibles sous la forme de diagrammes interactifs pour

- l'eau<sup>2</sup>
- le réfrigérant R134a<sup>3</sup>
- le propane<sup>4</sup>
- l'ammoniac<sup>5</sup>

### accès au chapitre complet

### Complément

Ces concepts sont développés dans le chapitre "**Corps purs et changement de phase**".

Accès direct à l'adresse : [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module\\_CorpsPurs.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module_CorpsPurs.html)

2. [http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/diag\\_eauST.html](http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/diag_eauST.html)

3. [http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/diag\\_r134a.html](http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/diag_r134a.html)

4. [http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/diag\\_propane.html](http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/diag_propane.html)

5. [http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/diag\\_ammoniac.html](http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/diag_ammoniac.html)



# Mélanges de gaz parfaits



**La fugacité d'un constituant  $i$  dans une phase  $\phi$**  est la grandeur  $f_i^{(\phi)}$  définie par :

$$\mu_i^{(\phi)}(T, P, \underline{x}) = \mu_i^{(std)}(T) + RT \ln \frac{f_i^{(\phi)}}{f_i^{(std)}}$$

Formule 17

**Dans un mélange gazeux** (supposé parfait), la fugacité de chaque constituant est égale à sa pression partielle :  $f_i^{(gp)} = y_i P$

**L'enthalpie d'un mélange de gaz parfaits** est la somme des enthalpies des constituants séparés :

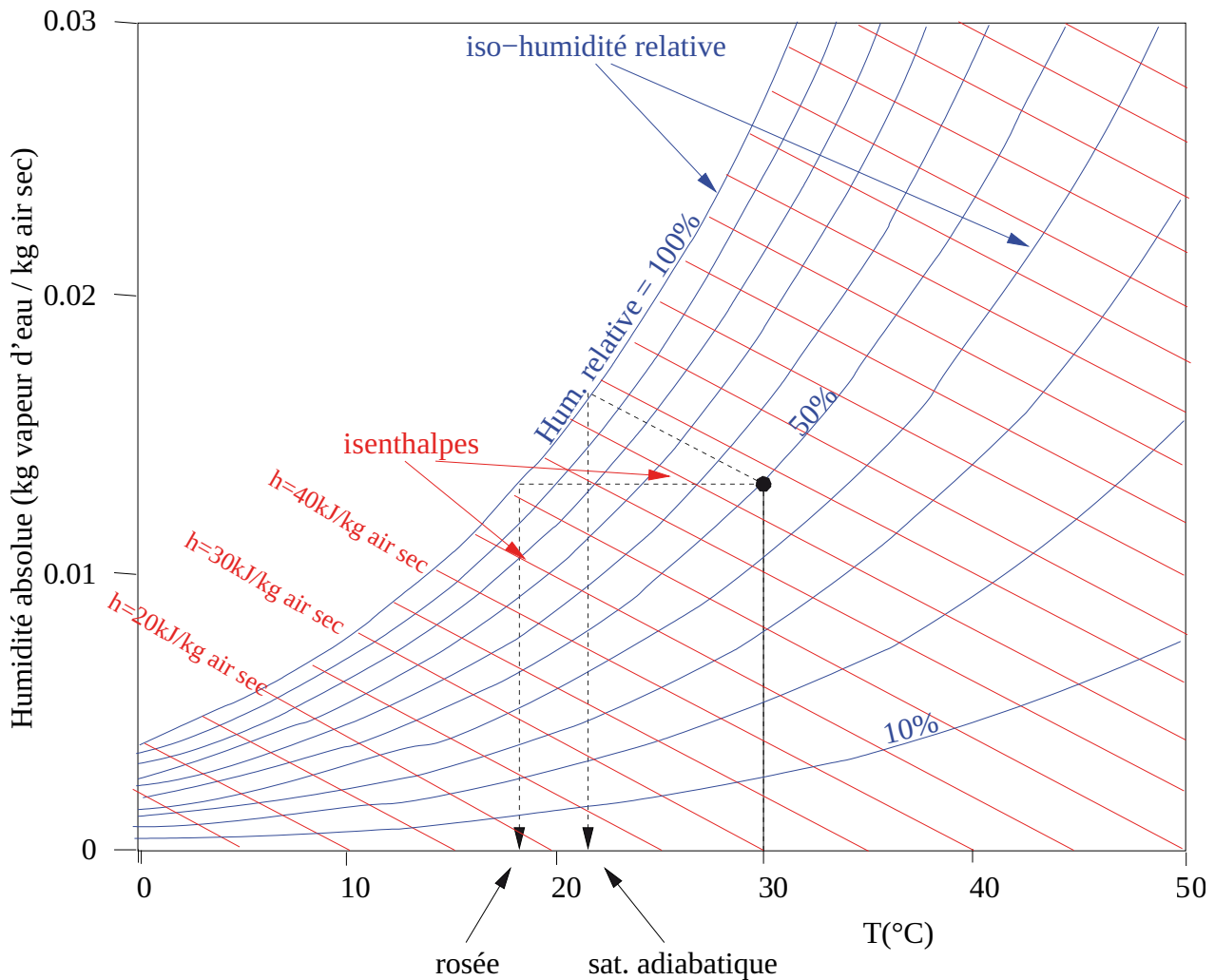
$$H^{(mel, gp)}(T, P, \mathbf{N}) = \sum_i N_i H_i^{(pur, gp)}(T, P)$$

Formule 18

**L'air humide** est un exemple particulièrement important de mélange de gaz, pouvant être assimilé à un gaz parfait.

- l'humidité absolue d'un air humide est définie comme le rapport de la masse de vapeur d'eau à la masse d'air sec ;
- un air humide est saturé lorsqu'il est en équilibre avec l'eau liquide. On a alors  $P y_e = P_s^{(s)}(T)$  ;
- l'humidité relative de l'air est le rapport entre son humidité absolue et l'humidité absolue à saturation (à mêmes température et pression) ;
- la température de rosée d'un air humide est la température à laquelle il faut le refroidir pour voir apparaître la première goutte de condensation d'eau liquide ;
- la température de saturation adiabatique est la température à laquelle un air humide, initialement non saturé, sortira d'un saturateur adiabatique.

Les propriétés de l'air humide sont souvent représentées sur un diagramme psychrométrique : température en abscisse, humidité absolue en ordonnée.



Graphique 3 Diagramme de l'air humide



Vous pouvez aussi utiliser un diagramme psychrométrique interactif<sup>6</sup>.

**accès au chapitre complet**



Ces concepts sont développés dans le chapitre "**Les mélanges : mélange de gaz parfaits et air humide**".

Accès direct à l'adresse : [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module\\_Melanges.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module_Melanges.html)

<sup>6</sup>. <http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/airhumide.html>

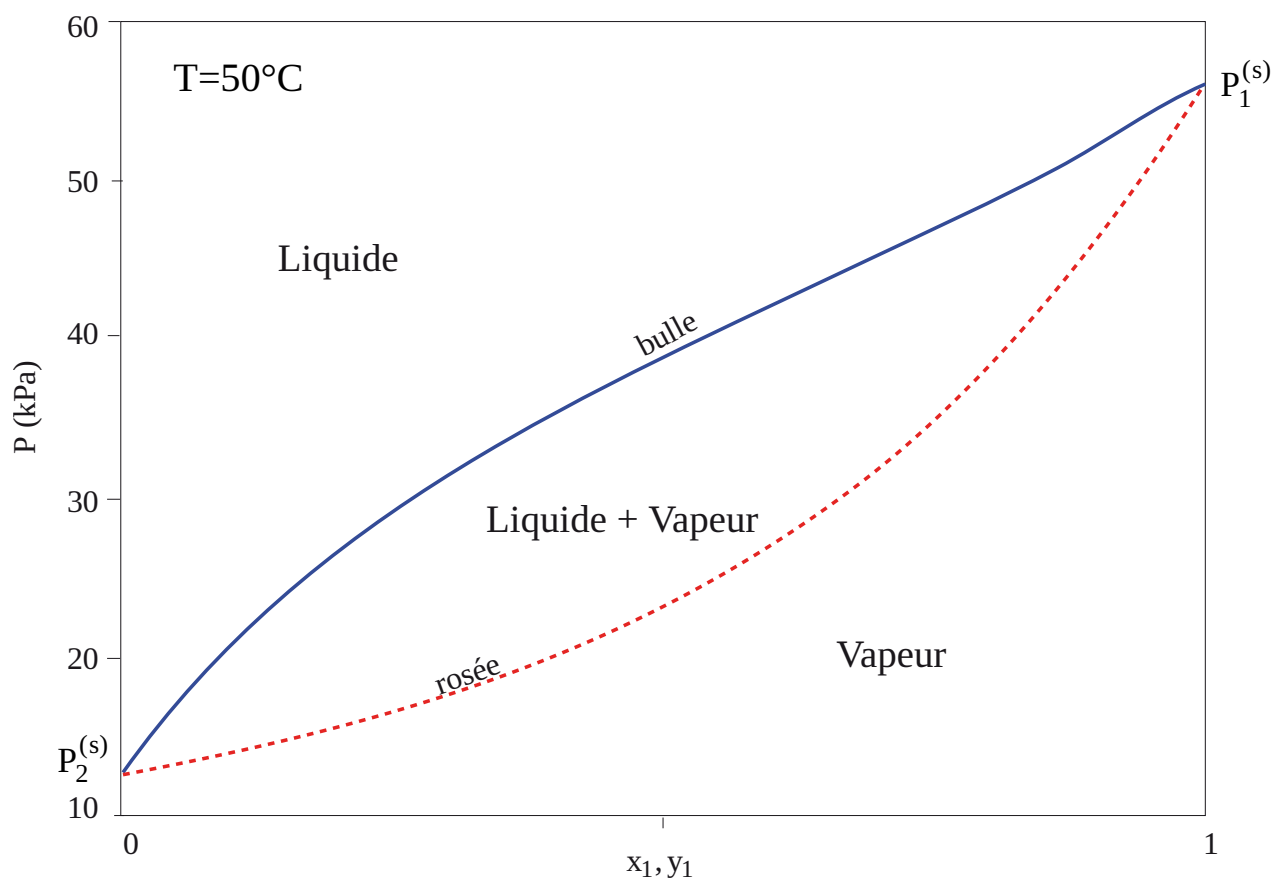




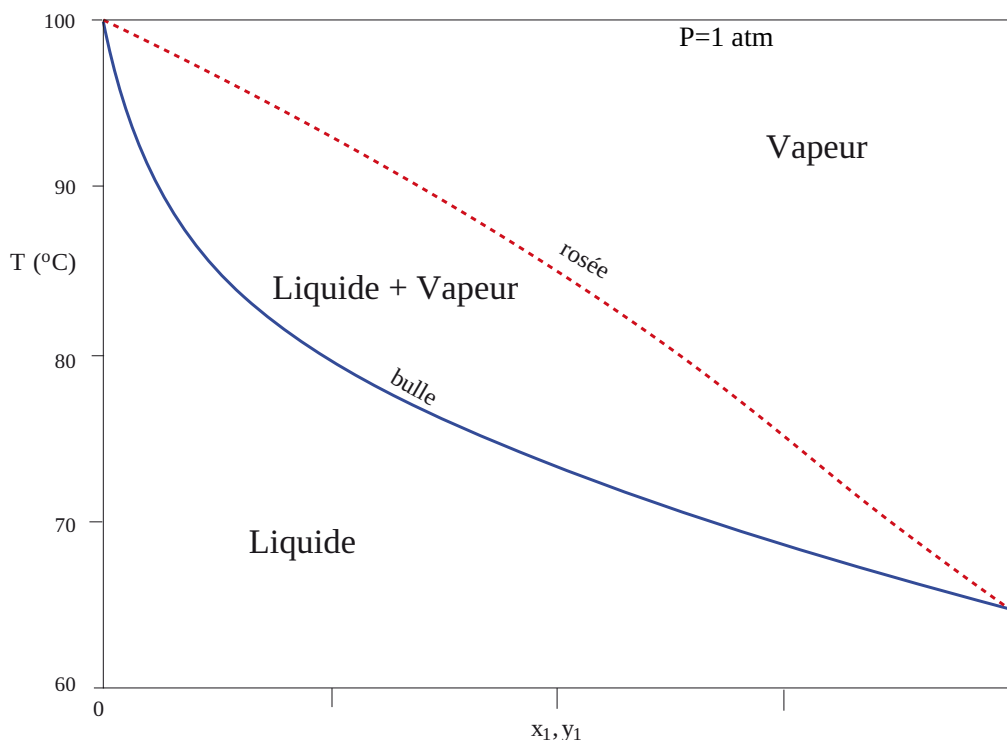
# Équilibres liquide-vapeur de mélanges



L'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire peut être représenté par les lentilles d'équilibre isotherme ou isobare :



Graphique 4 Lentille isotherme : méthanol (1) - eau (2) à 50°C



Graphique 2 Lentille isobare : système méthanol (1) - eau (2) à  $P=1 \text{ atm}$

L'équilibre entre phases s'exprime par l'égalité des fugacités de chaque constituant entre les phases liquide et vapeur :

$$f_i^{(L)}(T, P, \mathbf{x}) = f_i^{(V)}(T, P, \mathbf{y}) \quad \forall i = 1, \dots, c$$

Formule 19

**Dans un mélange liquide**, lorsqu'on choisit comme état de référence pour le constituant  $i$  l'état de corps pur liquide dans les mêmes conditions de température et de pression, la fugacité de ce constituant s'exprime comme :

$$f_i^{(L)} = \gamma_i x_i f_i^{(L, \text{pur})} \approx \gamma_i x_i P_i^{(s)}$$

Formule 20

Le coefficient d'activité  $\gamma_i$  représente à l'échelle macroscopique l'effet sur la molécule  $i$  des interactions avec les molécules de nature différente dans le mélange.

La fugacité du constituant  $i$  en phase vapeur est égale à sa pression partielle :  $f_i^{(V)} = P y_i$  (hypothèse du gaz parfait).



L'enthalpie libre d'excès est la fonction  $g^E(T, P, \mathbf{x})$  définie par :

$$g^E = RT \sum_{i=1}^c x_i \ln \gamma_i$$

Formule 21

Les coefficients d'activité de tous les constituants dérivent de l'enthalpie libre d'excès :

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial N g^E}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}}$$

Formule 22

## Représentation analytique de $g^E$

On utilise des expressions le plus souvent empiriques, présentant des paramètres ajustables que l'on détermine de façon à représenter le plus précisément possible les diagrammes d'équilibre expérimentaux (courbes de bulle et de rosée)

Parmi les expressions souvent utilisées, on peut citer :

- celles de Margules et de Van Laar, qui présentent deux paramètres ajustables par paire de constituants, mais dont l'extrapolation aux mélanges de plus de deux constituants est problématique ;
- l'équation NRTL (Non Random Two Liquids), construite à partir du concept de compositions locales, et qui compte jusqu'à trois paramètres ajustables par paire de constituants. Cette expression permet de représenter de larges classes de mélanges, et s'applique facilement aux mélanges à plus de deux constituants ;
- l'équation UNIQUAC, qui n'a que deux paramètres par paire de constituants (et deux paramètres spécifiques à chaque constituant), avec des performances assez proches de NRTL ;
- l'équation UNIFAC, qui est construite autour du concept de contributions de groupes : les interactions entre molécules sont décrites à partir des interactions entre groupes fonctionnels.

## Équation d'état valable pour le liquide et la vapeur

Alternativement, on peut aussi représenter les deux phases par une même équation d'état de la forme :  $P = P(T, V, \mathbf{N})$

On exprime alors la fugacité du constituant  $i$  dans la phase  $\phi$  par :

$$f_i^{(\phi)} = \varphi_i^{(\phi)} P x_i^{(\phi)}$$

Formule 23

et le coefficient de fugacité  $\varphi_i^{(\phi)}$  se calcule à partir de l'équation d'état :

$$\ln \varphi_i^{(\phi)} = \int_{V^{(\phi)}}^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial (P/RT)}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} - \frac{1}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^{(\phi)}}{RT}$$

Formule 24

Une équation d'état souvent utilisée est l'équation RKS, avec un paramètre par binaire. Son domaine de validité est limité aux mélanges de constituants peu polaires, mais elle permet d'approcher le point critique des fluides.

L'application "Traitement d'équilibres liquide-vapeur<sup>7</sup>" permet d'ajuster les paramètres binaires des équations Margules, Van Laar, NRTL ou RKS sur les données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur de différents mélanges, et de comparer ainsi les performances de ces différentes expressions.

### accès aux chapitres complets

Les équilibres entre phases de mélanges binaire et leur représentation par des modèles de coefficient d'activité sont traités dans le chapitre "**Équilibres liquide-vapeur de mélanges<sup>8</sup>**", dont la lecture doit être complétée par celle du chapitre sur les "**Équilibres liquide-vapeur de mélanges multiconstituants<sup>9</sup>**".

Une interprétation des diagrammes d'équilibres binaires par le concept de minimisation de l'enthalpie libre est développée dans le chapitre "**Interprétation de l'équilibre de phases de mélanges<sup>10</sup>**".

Enfin, l'utilisation des équations d'état pour représenter les deux phases est développée dans le chapitre "**Fluides sous haute pression<sup>11</sup>**".

- "**Équilibres liquide-vapeur de mélanges**"

Accès direct à l'adresse : [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module\\_ELIV.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module_ELIV.html) ;

- "**Interprétation de l'équilibre de phases des mélanges**"

Accès direct à l'adresse : [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module\\_Interpretation.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module_Interpretation.html) ;

- "**Équilibres liquide-vapeur de mélanges multiconstituants**"

Accès direct à l'adresse : [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module\\_ELIV-MMC.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module_ELIV-MMC.html) ;

- "**Fluides sous haute pression**"

Accès direct à l'adresse : [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/GModules\\_Fluides.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/GModules_Fluides.html).

<sup>7</sup>. [http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/elv\\_eos.html](http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/elv_eos.html)

<sup>8</sup>. [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module\\_ELIV.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module_ELIV.html)

<sup>9</sup>. [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module\\_ELIV-MMC.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module_ELIV-MMC.html)

<sup>10</sup>. [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module\\_Interpretation.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module_Interpretation.html)

<sup>11</sup>. [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/GModules\\_Fluides.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/GModules_Fluides.html)

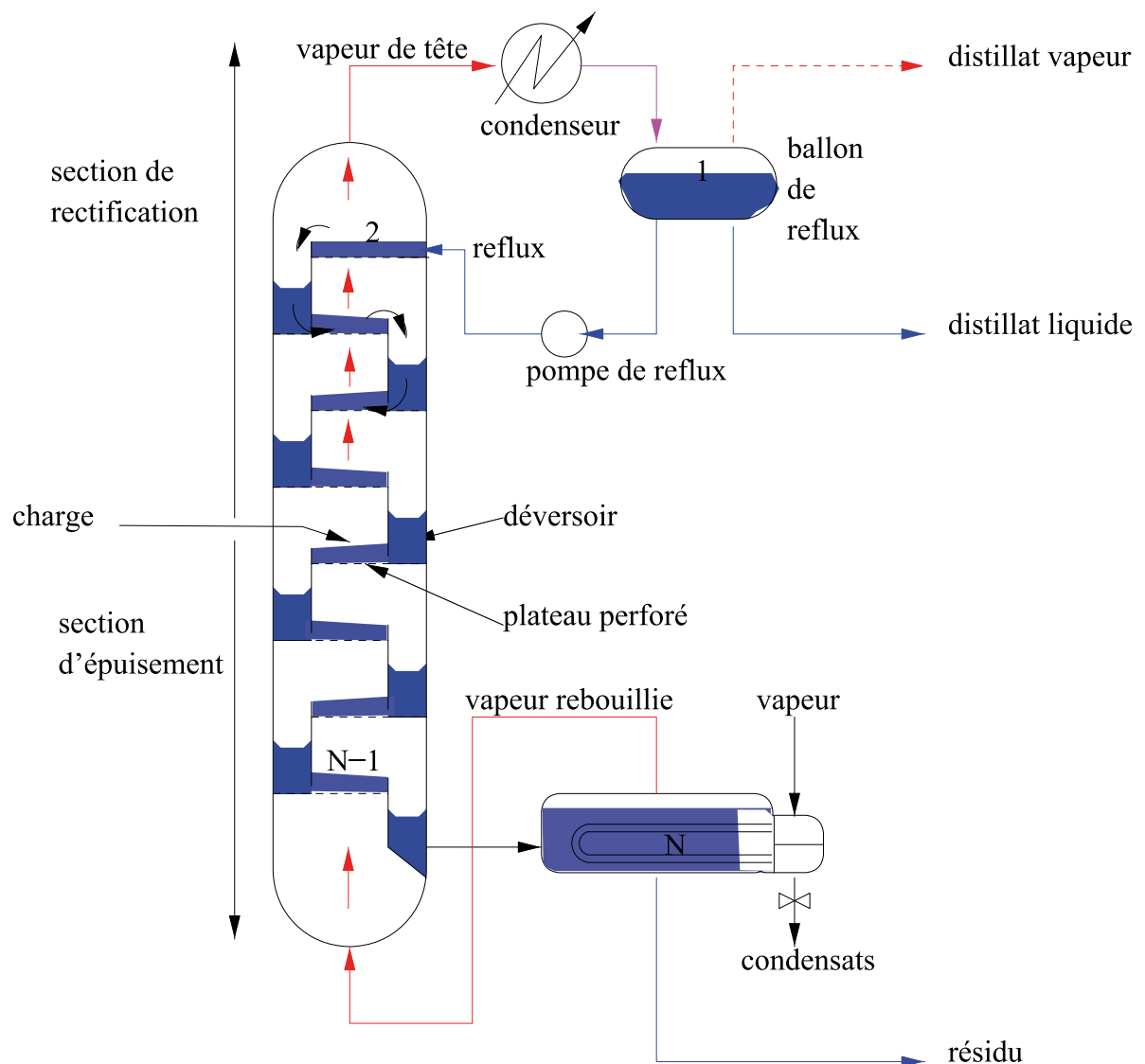


# Distillation continue



La distillation continue multi-étagée permet de séparer les constituants d'un mélange, par une succession d'équilibres liquide-vapeur agencés à contre-courant.

Une partie de la vapeur condensée en tête de colonne est renvoyée sous forme de liquide vers la colonne, afin d'assurer la circulation à contre-courant du liquide et de la vapeur : c'est le reflux, et le taux de reflux est défini comme le rapport du débit de reflux au débit de distillat.

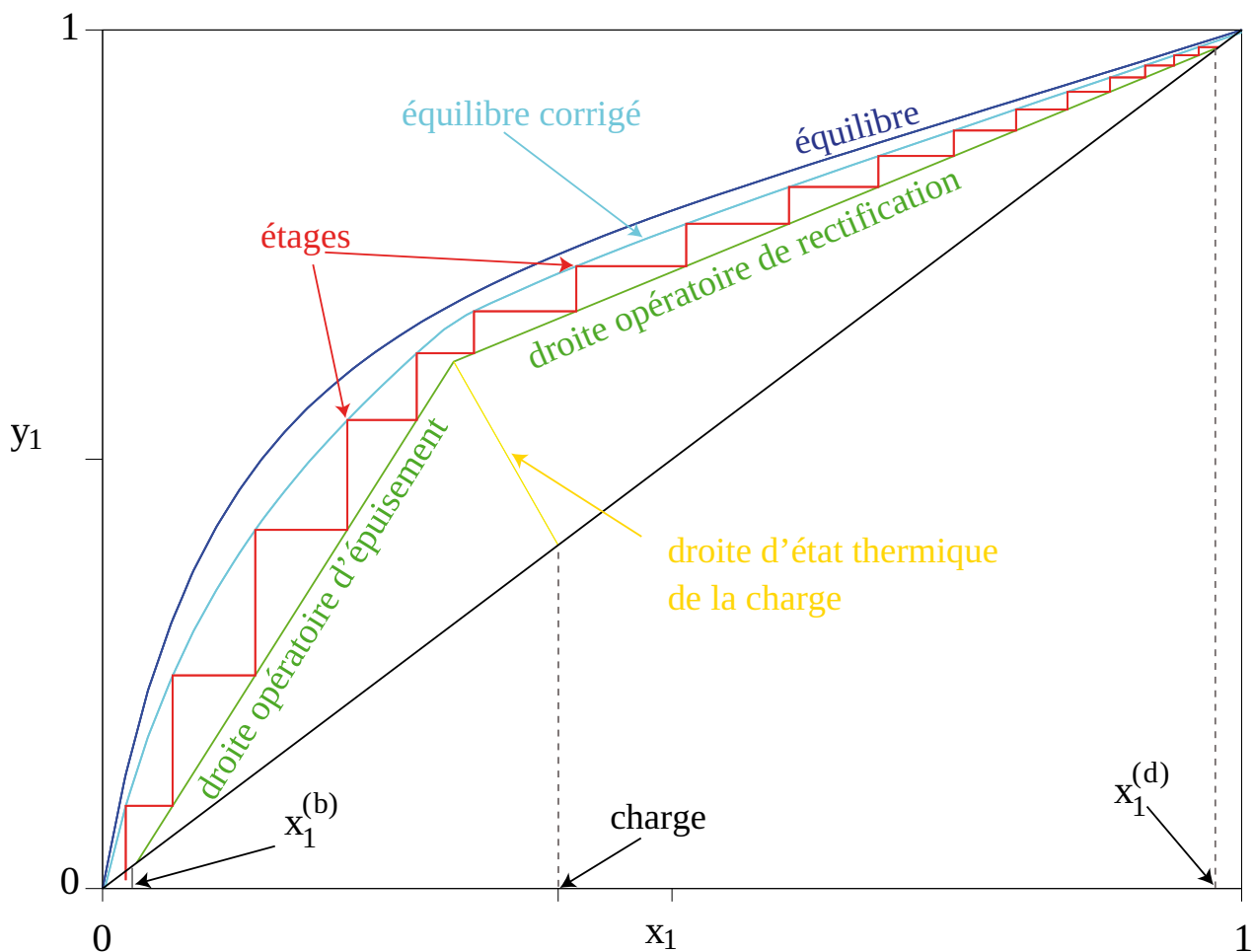


Graphique 5 Réalisation pratique d'une colonne de distillation

La construction de McCabe et Thiele permet de calculer des colonnes binaires, où les deux constituants ont des enthalpies de vaporisation molaires proches. Elle utilise, dans le plan  $(x, y)$  :

- la courbe d'équilibre donnant la composition de la vapeur  $y_1$  en fonction de celle du liquide  $x_1$  (sur le même plateau) ;
- des droites opératoires qui traduisent les bilans de matière et enthalpique, et qui relient la composition de la vapeur à celle du liquide qui le croise (entre deux plateaux). La position de ces droites dépend des spécifications de séparation choisies (composition du distillat, du résidu), du taux de reflux, de la composition et de l'état de la charge.

On peut aussi spécifier pour les plateaux une efficacité de Murphree vapeur, qui permet de tenir compte de l'écart à l'équilibre liquide-vapeur sur les plateaux.



Graphique 2 Construction de McCabe et Thiele

La construction fournit le nombre d'étages nécessaires à la séparation, ainsi que la position optimale de l'étage d'alimentation.



**Simulation**

Cette construction peut être réalisée pour différents mélanges à séparer, avec les spécifications fournies par l'utilisateur, par l'application "Distillation par la méthode de McCabe et Thiele<sup>12</sup>".

**accès au chapitre complet****Complément**

Ces concepts sont développés dans le chapitre "**Distillation**".

Accès direct à l'adresse : [http://nte.mines-albi.fr/ThermoPro/co/Module\\_Distillation.html](http://nte.mines-albi.fr/ThermoPro/co/Module_Distillation.html)

<sup>12</sup>. [http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/mct\\_v3.html](http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/mct_v3.html)





# Équilibres liquide-liquide de systèmes ternaires et extraction liquide-liquide

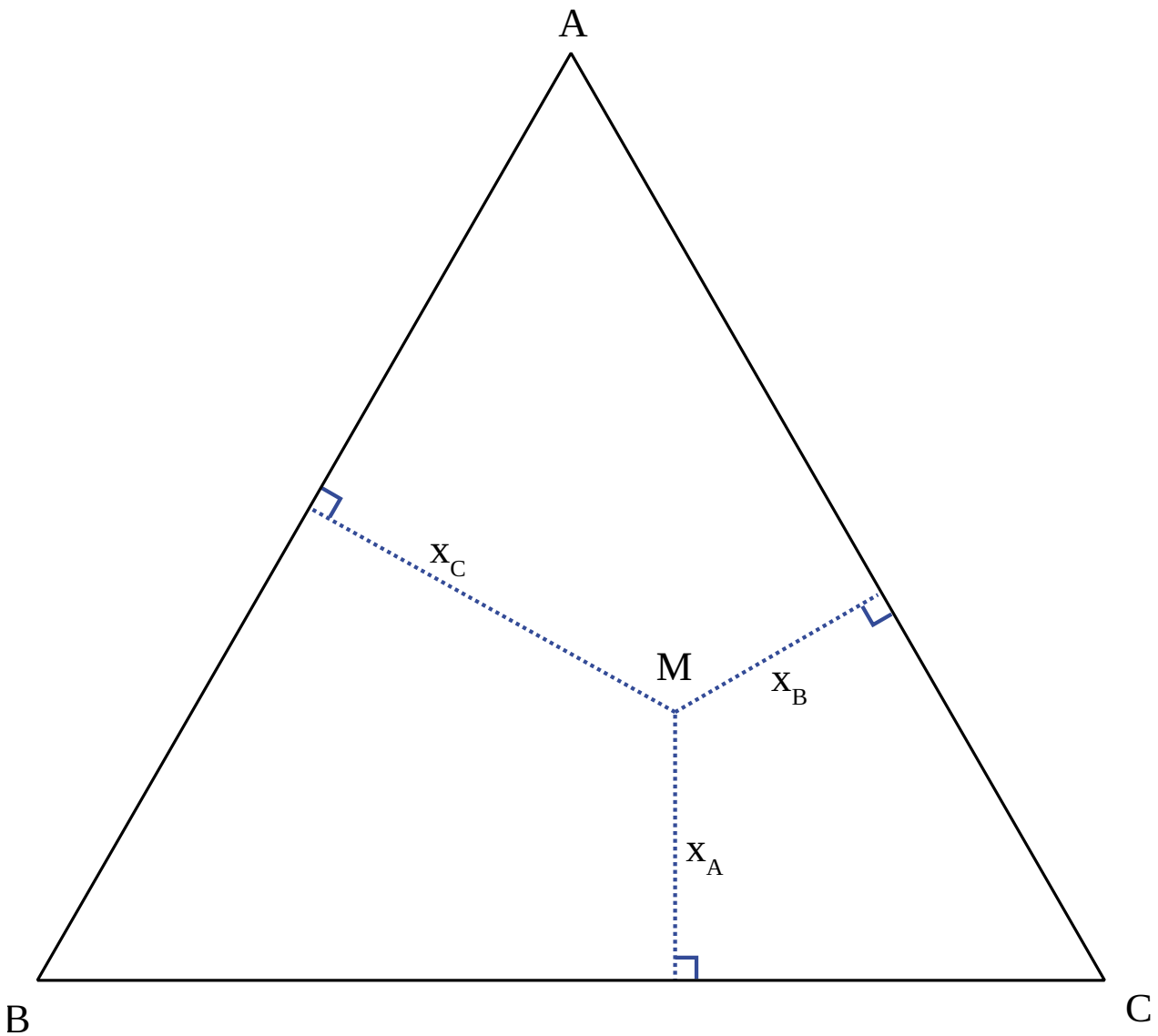
---



On peut séparer deux constituants d'un mélange en mettant à profit leur différence de miscibilité avec un tiers corps, appelé solvant.

## Équilibres liquide-liquide de mélanges ternaires

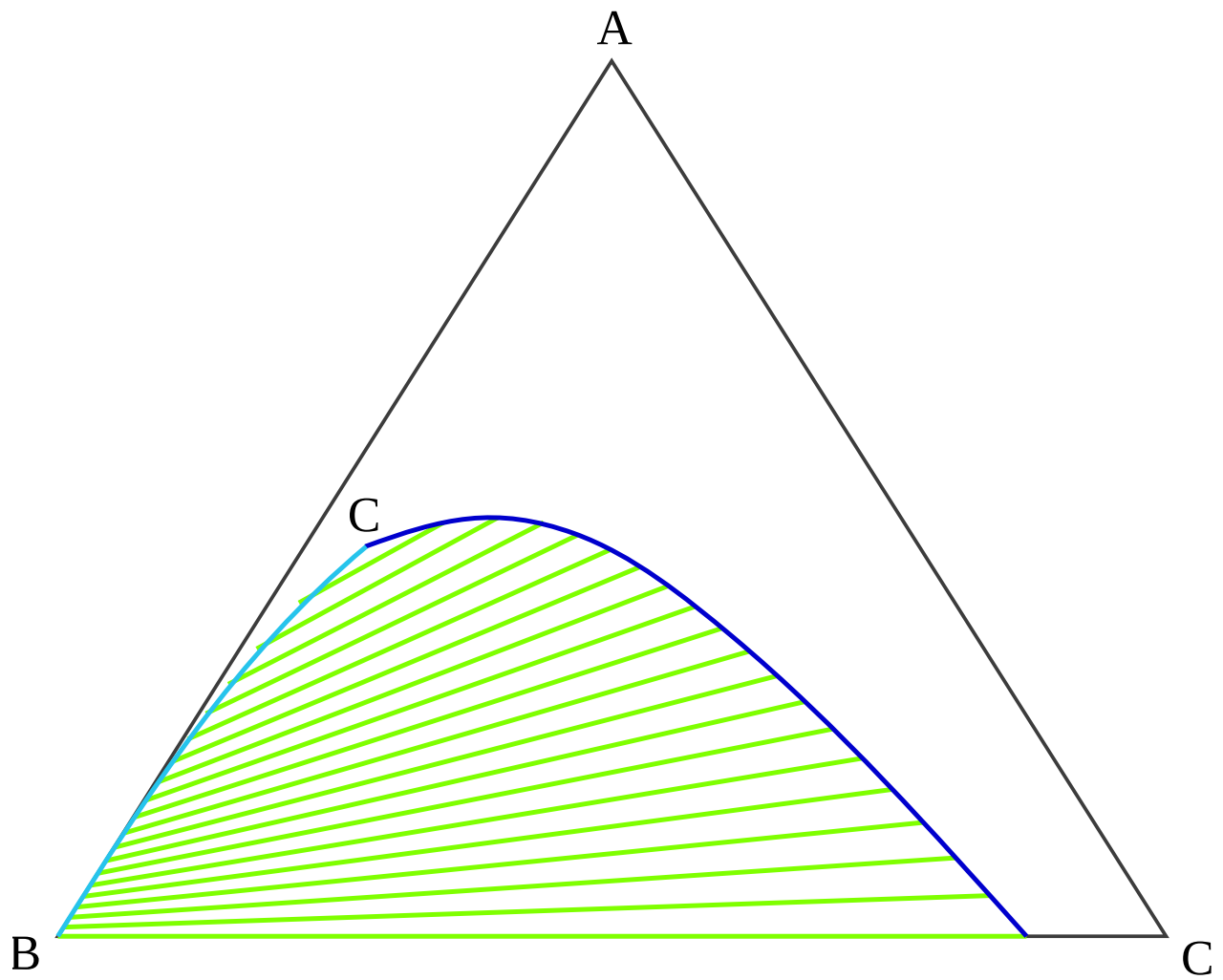
Pour un mélange ternaire, on représente les compositions dans un diagramme triangulaire (le plus souvent un triangle équilatéral) :



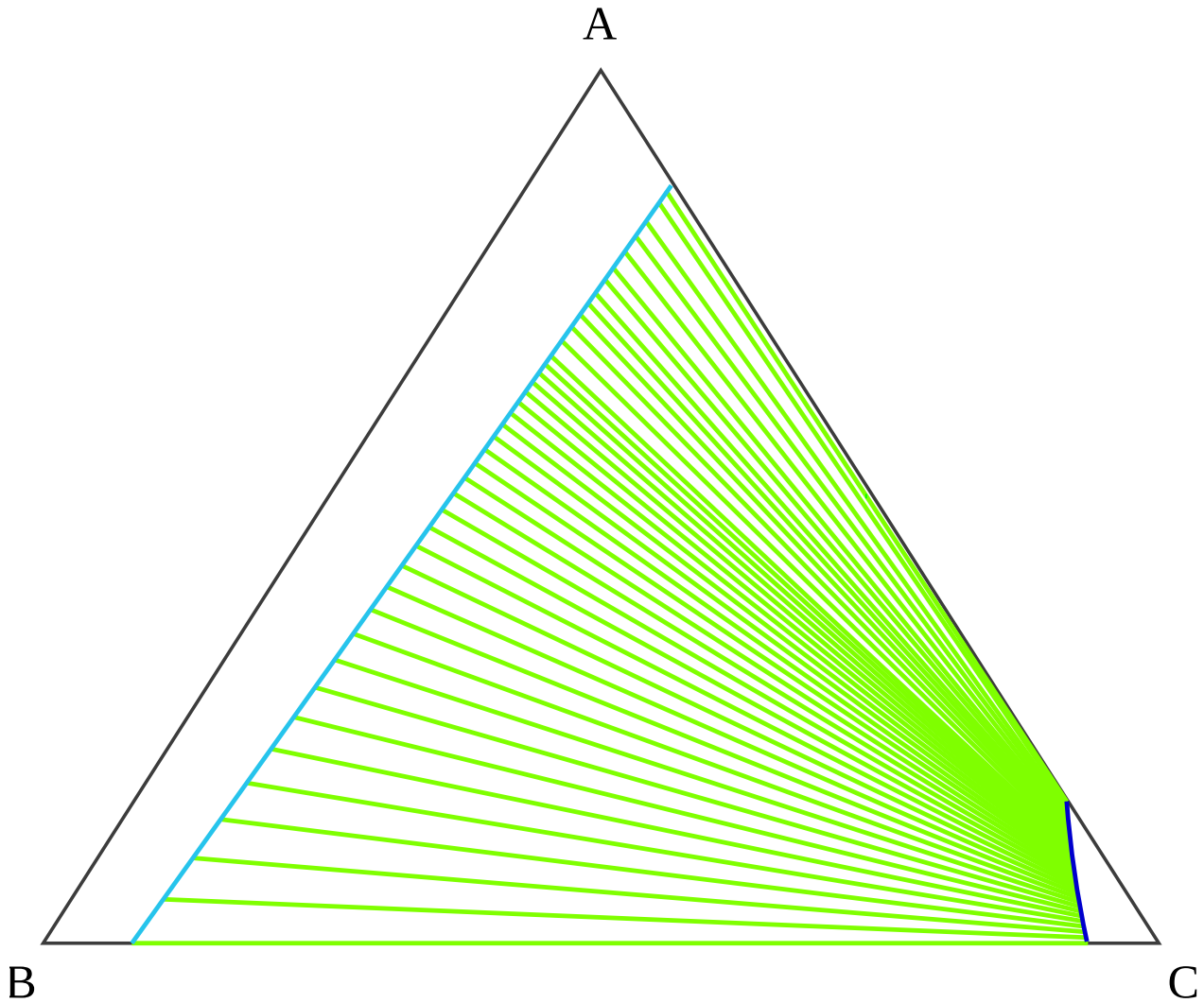
Graphique 6 Représentation des compositions d'un mélange ternaire dans un triangle équilatéral



Les mélanges ternaires donnant lieu à immiscibilité liquide-liquide ont le plus souvent l'une des allures suivantes :



Graphique 2 Équilibres liquide-liquide d'un ternaire

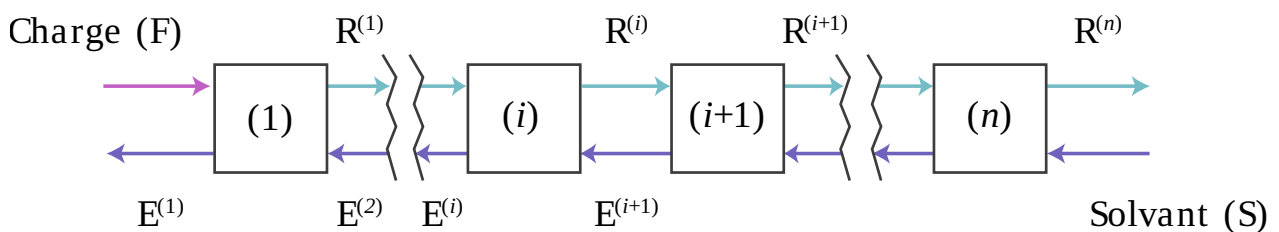


Graphique 3 Équilibres liquide-liquide d'un ternaire

Les conodales (segments en vert) relient les points représentatifs des phases à l'équilibre.

## L'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est un procédé étagé à contre-courant, où chaque étage est le siège d'un équilibre liquide-liquide. On alimente d'un côté avec la charge, de l'autre avec le solvant. On appelle extrait la phase riche en solvant, raffinat l'autre phase.

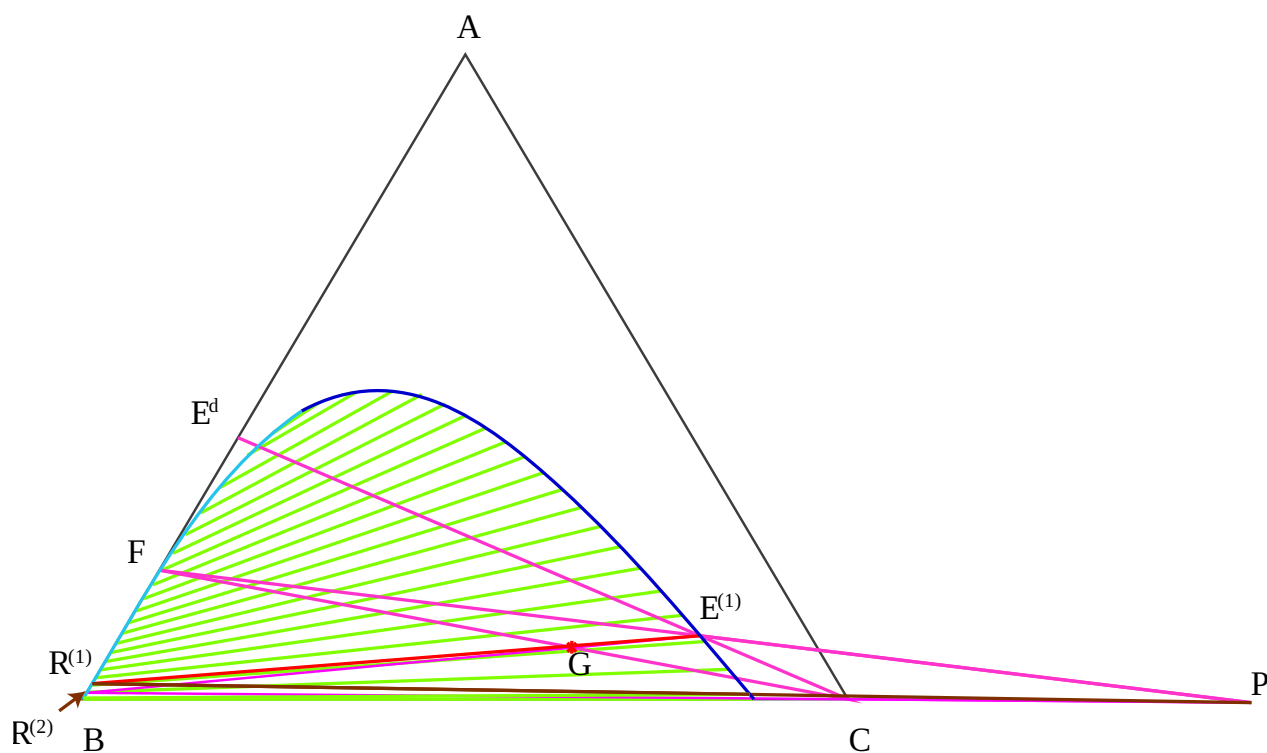


Graphique 7 Cascade de mélangeurs-décanteurs : schéma de principe

Pour concevoir un procédé d'extraction liquide-liquide, il faut s'imposer le taux de solvant par rapport à la charge,  $S/F$  et la composition du raffinat  $R^{(n)}$  sortant de la colonne.

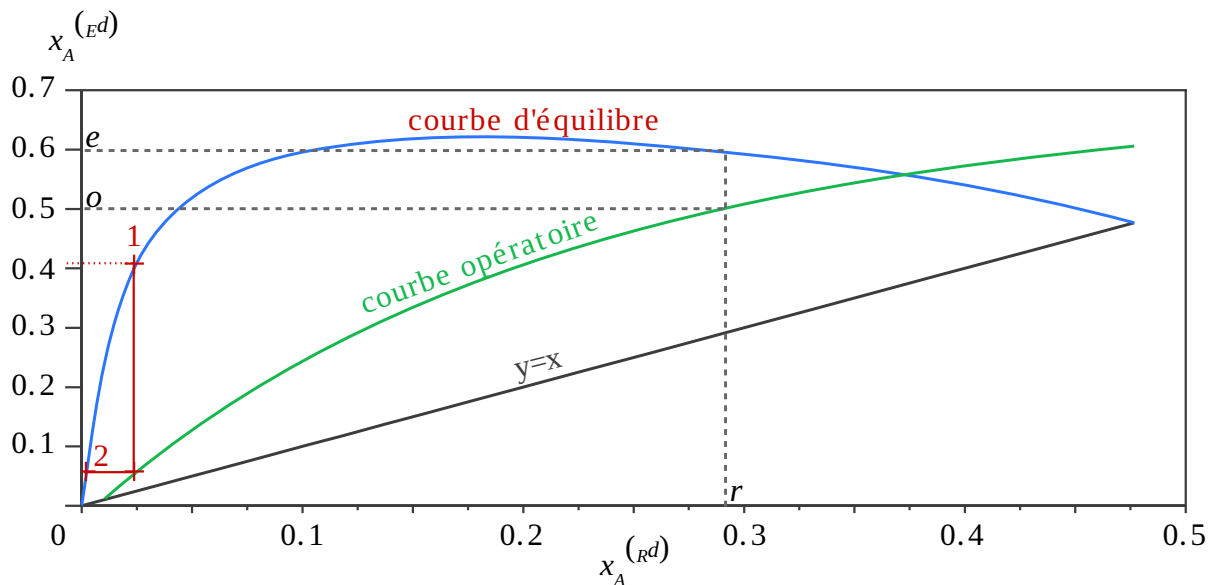


La construction se fait sur le diagramme triangulaire. Les segments reliant les points représentatifs des phases qui se croisent entre les étages d'équilibre sont tous issus d'un même point, appelé pôle.



Graphique 2 Calcul de la cascade de mélangeurs décanteurs

On peut aussi se ramener à une construction analogue à celle de McCabe et Thiele, en utilisant des compositions "désolvantées" (hors solvant) des phases.



Graphique 3 Construction de McCabe et Thiele



Ces constructions peuvent être réalisées pour différents mélanges, avec les spécifications choisies par l'utilisateur, dans le programme de calcul d'extraction liquide-liquide à contre-courant<sup>13</sup>.

#### accès au chapitre complet



Ces concepts sont développés dans le chapitre "**Équilibres liquide-liquide de mélanges ternaires - Application à l'extraction liquide-liquide**".

Accès direct à l'adresse : [http://nte.mines-albi.fr/ThermoPro/co/GModule\\_ELL.html](http://nte.mines-albi.fr/ThermoPro/co/GModule_ELL.html)

<sup>13</sup>. <http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/ell.html>



# Équilibres liquide-solide : diagrammes binaires



## Solubilité d'un solide dans un mélange liquide

Lorsqu'une espèce solide  $A$  (pure) est en équilibre avec une solution liquide constituée des deux espèces  $A$  et  $B$ , la solubilité de  $A$  dans le mélange liquide est donnée par :

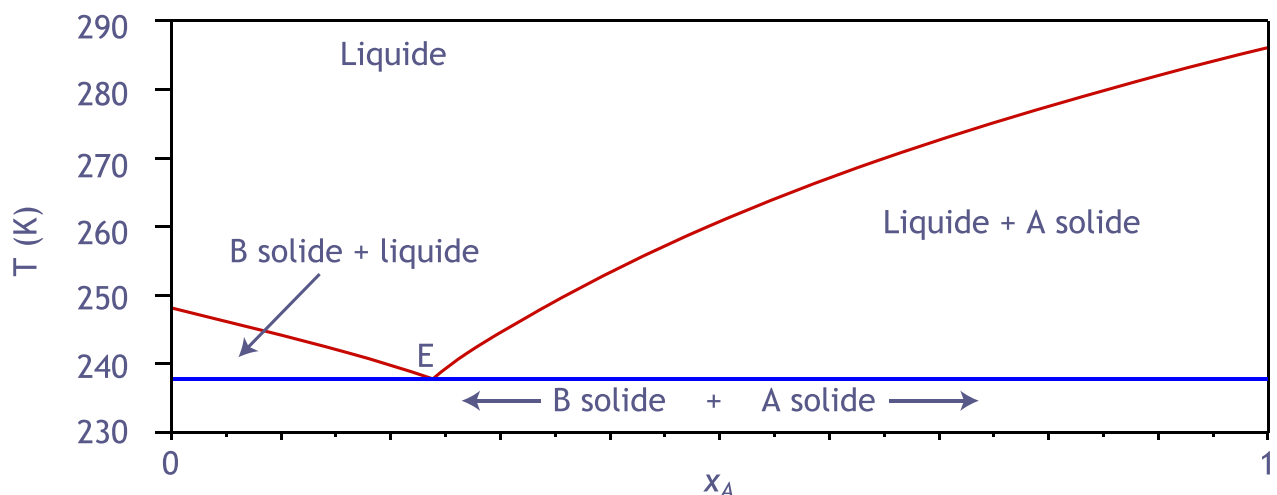
$$\ln(\gamma_A x_A) = \frac{\Delta h_A^{(L-S)}}{RT_A^{(f)}} \left(1 - \frac{T_A^{(f)}}{T}\right) + \frac{\Delta c_{pA}}{R} \left(1 - \frac{T_A^{(f)}}{T} + \ln\left(\frac{T_A^{(f)}}{T}\right)\right)$$

Formule 25

où  $\Delta h_A^{(L-S)}$  est l'enthalpie de fusion du corps  $A$ ,  $T_A^{(f)}$  sa température de fusion, et  $\Delta c_{pA} = c_{pA}^{(S)} - c_{pA}^{(L)}$  la différence de capacité calorifique entre l'état solide et l'état liquide du corps pur  $A$ .

## Formes les plus courantes de diagrammes de phases

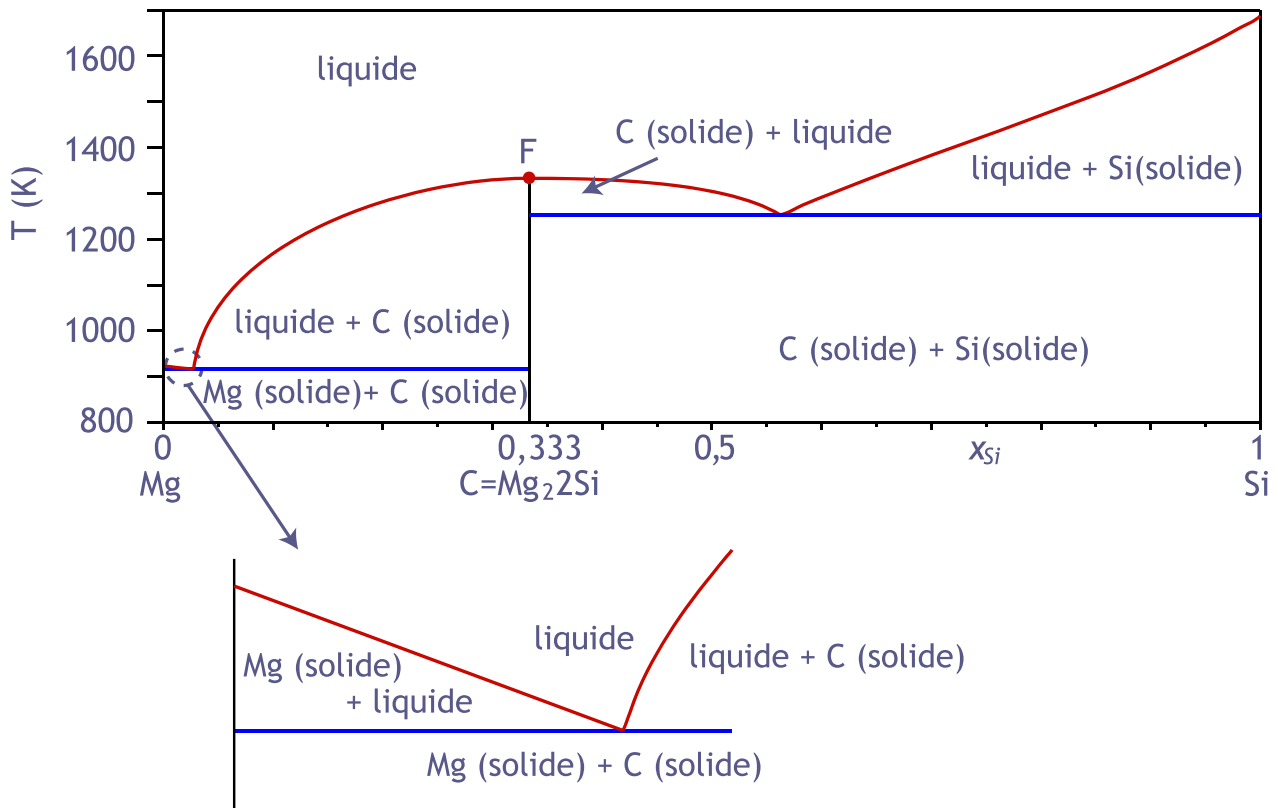
**Diagramme avec un point eutectique :** l'eutectique (E) est un équilibre entre deux solides et un liquide, correspond à la température la plus basse à laquelle une phase liquide peut exister.



Graphique 8 Diagramme du système para-xylène (A) - ortho-xylène (B)

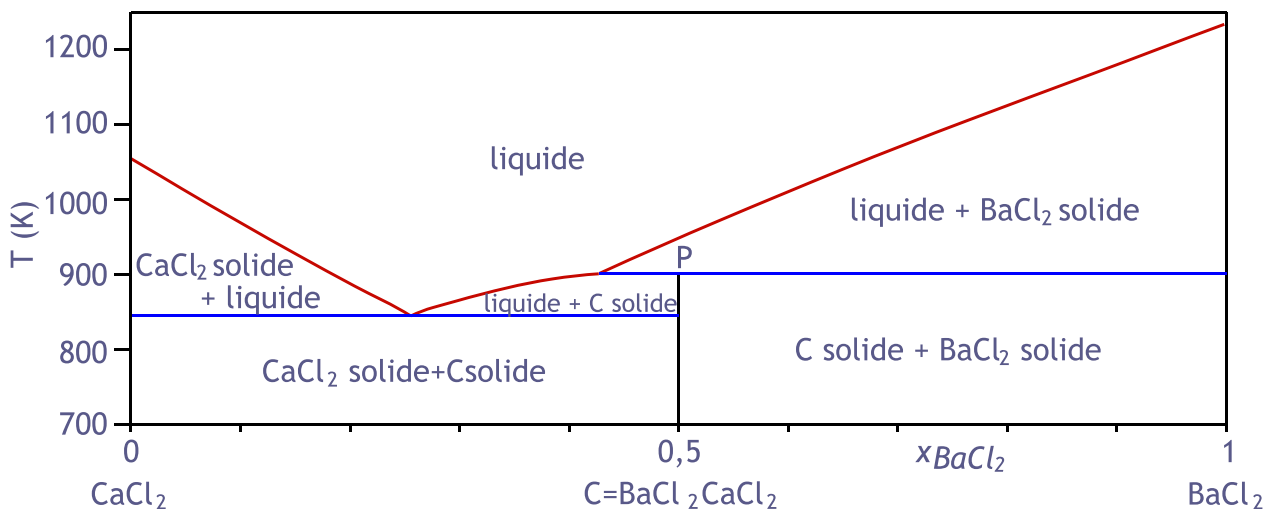
**Composés définis :** il est possible que les corps  $A$  et  $B$  forment, à l'état solide, un solide stœchiométrique de formule  $A_m B_n$ . Deux situations sont possibles :

- **fusion congruente** du composé défini (point F) : fusion du composé défini en une solution liquide de même composition



Graphique 2 Diagramme de phases du système Silicium - Magnésium

- **fusion incongruente** du composé défini (point P, ou péritectique) : transformation du composé défini en un autre solide et un liquide



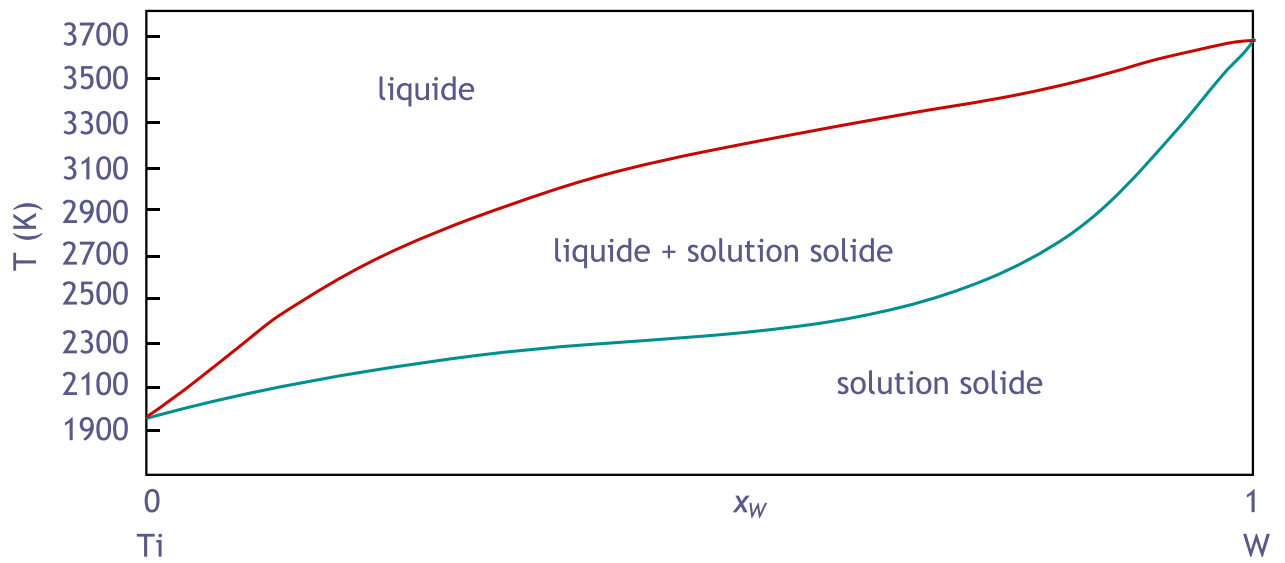
Graphique 3 Diagramme de phases du système BaCl2 - CaCl2

**Solutions solides** : les solides *A* et *B* peuvent coexister au sein d'une même structure cristalline, qui se comporte comme une phase unique (solution solide de substitution ou d'insertion).



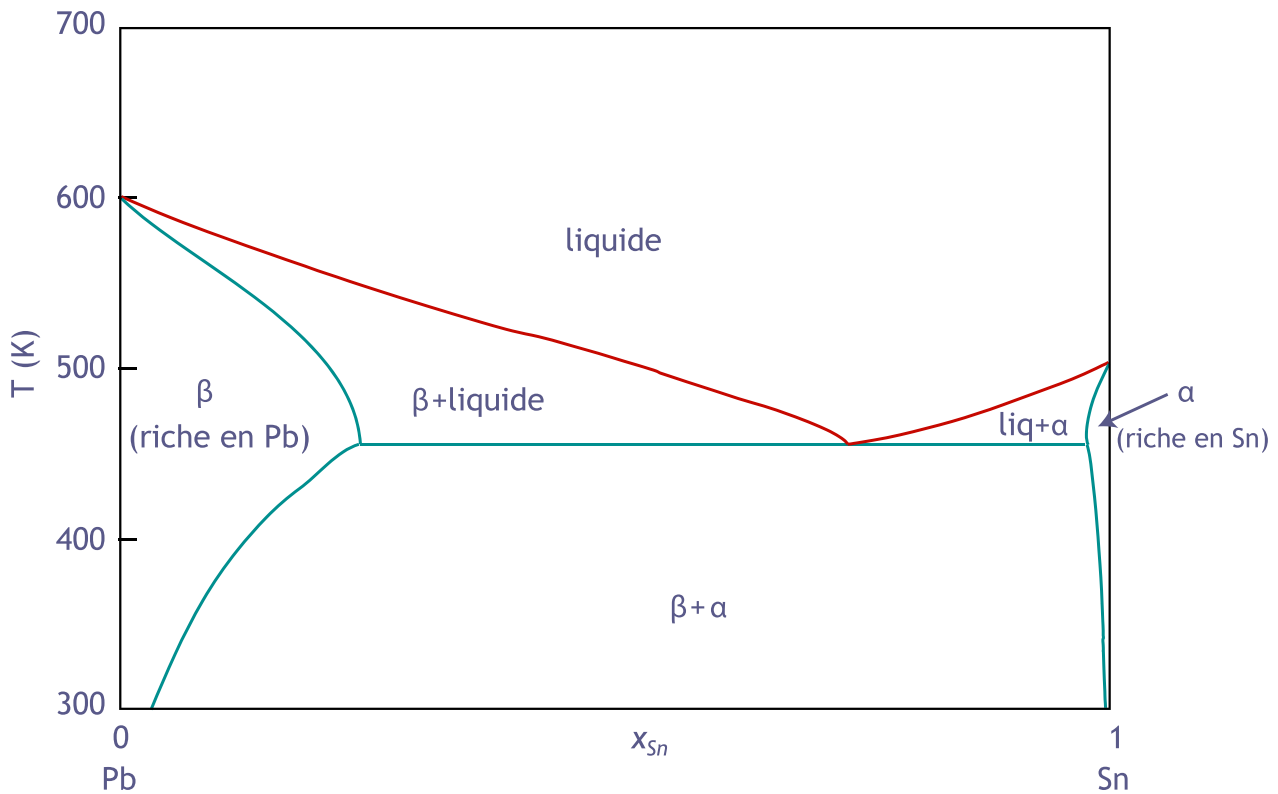


Si les deux solides sont ainsi miscibles en toutes proportions, on obtient des diagrammes de phase très semblables aux lentilles d'équilibre liquide vapeur :



Graphique 4 Diagramme d'équilibre du mélange tungstène (W) - Titane (Ti) au dessus de 1500 K

Lorsque les solides ne sont pas miscibles en toutes proportions, les solutions solides forment, sur le diagramme de phase, des domaines au voisinage des cristaux purs :



Graphique 5 Diagramme d'équilibre du diagramme étain (Sn) - plomb (Pb)



**Simulation**

Ces constructions peuvent être réalisées pour différents mélanges, avec les spécifications choisies par l'utilisateur, dans le programme de calcul d'équilibre liquide-solide<sup>14</sup>.

#### accès au chapitre complet



**Complément**

Ces concepts sont développés dans le chapitre "**Équilibres liquide-solide**".

Accès direct à l'adresse : [http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module\\_ELS.html](http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/Module_ELS.html)

<sup>14</sup>. <http://nte.mines-albi.fr/Cosinus/simulations/ThermoPro/els.html>



# Crédits des ressources

---



## **Diagramme de phases de l'eau.** p. 17

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

## **Diagramme enthalpie-pression de l'eau** p. 19

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

## **Diagramme entropie-température de l'eau** p. 20

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

## **Diagramme entropie-enthalpie de l'eau** p. 21

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

## **Diagramme de l'air humide** p. 24

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

## **Lentille isotherme : méthanol (1) - eau (2) à 50°C** p. 25

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions*

## **Lentille isobare : système méthanol (1) - eau (2) à P=1 atm** p. 26

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

## **Réalisation pratique d'une colonne de distillation** p. 29

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

## **Construction de McCabe et Thiele** p. 30, 38

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

## **Représentation des compositions d'un mélange ternaire dans un triangle équilatéral** p. 34

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

## **Équilibres liquide-liquide d'un ternaire** p. 35, 36

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

**Cascade de mélangeurs-décanteurs : schéma de principe** p. 36

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

**Calcul de la cascade de mélangeurs décanteurs** p. 37

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

**Diagramme du système para-xylène (A) - ortho-xylène (B)** p. 39

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

**Diagramme de phases du système Silicium - Magnésium** p. 40

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

**Diagramme de phases du système BaCl<sub>2</sub> - CaCl<sub>2</sub>** p. 40

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

**Diagramme d'équilibre du mélange tungstène (W) - Titane (Ti) au dessus de 1500 K** p. 41

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

**Diagramme d'équilibre du diagramme étain (Sn) - plomb (Pb)** p. 42

*Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions - Jacques Schwartzentruber*

