

Nom :
Prénom :
N° de Table d'Examen :
CNE :

Année universitaire 2018/2019
Filière SMC, S4
Module : Thermodynamique Chimique

Solution Examen Thermodynamique Chimique

Durée 1 h 30 min

Pr Abdallaoui A.

Exercice 1 - Question de cours

a) Compléter le tableau ci-dessous par **VRAI** ou **FAUX**

Un mélange réel est un mélange où $\Delta H_{\text{dissol}} \approx 0$ c-à-d les interactions soluté-solvant sont du même ordre de grandeur que interactions soluté-soluté et solvant-solvant.	FAUX
Une machine thermique est un dispositif qui effectue des cycles thermodynamiques afin de produire de la chaleur à partir du travail.	VRAI
Dans un diagramme binaire, la composition d'un mélange s'obtient par l'application de théorème des moments chimiques.	VRAI
Un mélange où sa vapeur peut être considérée comme un mélange de gaz parfaits est considéré comme mélange idéal	VRAI
Il est toujours possible de séparer par distillation fractionnée deux constituants totalement miscibles d'un mélange liquide.	FAUX
Le point eutectique représente la coexistence d'un corps pur sous les phases solide, liquide et vapeur.	FAUX
La molalité d'un soluté dissous dans un solvant ne dépend pas de la température	VRAI
La loi de Raoult permet notamment de calculer les équilibres liquide-vapeur des solutions idéales liquides dont la phase vapeur est un mélange de gaz parfaits.	VRAI
un mélange azéotrope est un mélange de deux liquides purs miscibles dont le volume total de la solution est la somme des volumes des deux liquides mélangés. $V_{\text{mél}} = V_1 + V_2$	FAUX
La molarité d'un soluté dissous dans un solvant dépend de la température	VRAI
Un diagramme de phase de corps pur peut présenter un azéotrope.	FAUX
Le système constitué par un corps pur sous une phase est monovariant.	FAUX
Un mélange azéotrope est un mélange idéal	FAUX
Il est possible de choisir la pression de coexistence d'un corps pur sous les phases solide, liquide et vapeur.	FAUX
La solidification d'un liquide pur s'effectue à température constante.	VRAI
La vaporisation d'un liquide pur s'effectue à température constante.	VRAI

b) Pourquoi on ne peut pas séparer par distillation les deux constituants d'un mélange azéotrope ?

Lorsque le mélange azéotropique à séparer est positif (température d'ébullition de l'azéotrope inférieure aux composés purs) ou négatif (température d'ébullition supérieure), il n'est possible de purifier qu'un seul des deux composés.

Dans l'un et l'autre des cas, la distillation fractionnée ne permet pas de séparer les deux liquides, mais seulement l'un d'entre eux et le mélange azéotrope correspondant à la température d'ébullition maximale ou minimale.

c) Rappeler la loi de Henry et donner la signification des termes de cette loi.

$$P_i = x_i \cdot k_i$$

Avec: P_i : la pression partielle du constituant i dans la phase **vapeur**,
 x_i : la fraction molaire du constituant i dans la phase **liquide**,
 k_i : la constante de Henry (caractéristique du corps).

Exercice 2 - Chaleur et entropie

1) La chaleur échangée au cours d'une transformation quelconque peut être exprimée par :

$$\delta Q = C_V dT + l dV \quad \text{ou} \quad \delta Q = C_P dT + h dP \quad \text{ou} \quad \delta Q = \lambda dV + \mu dP$$

A partir de ces expressions et en utilisant $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$ donner :

$$\lambda \text{ en fonction de } C_P \text{ et d'une dérivée partielle de T} \quad \lambda = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \quad (\text{Voir Ex 4 - Série N°1})$$

$$\mu \text{ en fonction de } C_V \text{ et d'une dérivée partielle de T} \quad \mu = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

2) Donner l'expression de dS en fonction des expressions de λ et μ trouvées ci-dessus.

$$dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (\text{Voir Ex 4 - Série N°1})$$

3) Montrer que : $T dS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left[dP - \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \right]$ avec $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

(Voir Ex 4 - Série N°1)

4) Donner les conditions de validité de l'expression usuelle $PV^\gamma = C^{te}$

Gaz parfait et transformation réversible et adiabatique (ou transf. réversible isentropique)

5) Montrer que pour une transformation adiabatique : $\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$

(Voir Ex 4 - Série N°1)

Exercice N° 3 - Diagramme de phase de l'Acétone

Ci-dessous un extrait de la fiche toxicologique du l'Acétone :



Acétone

Danger

H225 - Liquide et vapeurs très inflammables

H319 - Provoque une sévère irritation des yeux

H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges

EUH 066 - L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.

Nom Substance	Etat Physique	Point de fusion	Point d'ébullition	Pression de vapeur	Formule Chimique
Acétone	Liquide	- 94,6 °C	56,1 °C	24,7 kPa à 20 °C 54,6 kPa à 40 °C 112,0 kPa à 60 °C 226,6 kPa à 80 °C	C ₃ H ₆ O

Quelques données complémentaires :

Masse molaire : $M = 58,08 \text{ g/mol}$

Masse volumique à 20°C : $\rho = 0,790 \text{ g/ml}$

Température critique : $T_C = 235 \text{ °C}$

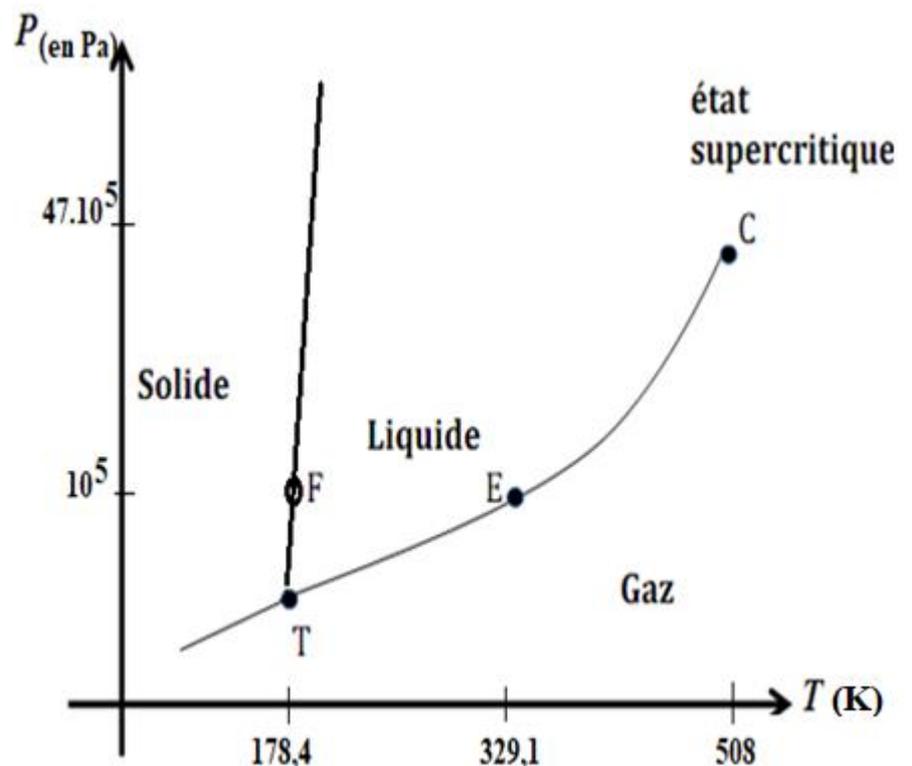
Pression critique : $P_C = 47 \text{ bar}$

Masse volumique critique : $\rho_C = 273 \text{ kg/m}^3$

a) Tracez l'allure du diagramme de phases (P,T) de l'Acétone.

Y inscrire les zones de stabilité des états solide, liquide, gazeux et supercritique.

b) En choisissant le Pascal comme unité de pression et le Kelvin comme unité de température, donner les coordonnées (T,P) des points suivants :



F : point de fusion ;

E : point d'ébullition ;

C : point critique

F (178,4 ; 10^5)

E (329,1 ; 10^5)

C (508 ; $47 \cdot 10^5$)

c) Placer ces points sur le diagramme de phases ci-dessus.

d) Donner en unité SI le volume molaire critique de l'Acétone.

$$V_C = \frac{58,08}{273} \cdot 10^{-3} = 212 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

e) Donner en unité SI, la masse volumique à 20 °C de l'Acétone.

$$\rho = 790 \text{ kg/m}^3$$

f) Localiser le point triple T sur le diagramme de phases ci-dessus.

- g) Donner une estimation à $\pm 2^\circ\text{C}$ près de l'abscisse du point T, en justifiant. $T_t = (-95 \pm 2)^\circ\text{C}$
 Les coordonnées du point triple T ne sont pas données dans le texte, mais comme la frontière solide/liquide est toujours quasiment verticale dans un diagramme de phases (P,T) on peut prévoir que son abscisse est voisine de celle du point F.
 De plus, on sait que la pente de cette frontière est positive pour tous les corps purs, à l'exception de l'eau. Par conséquent, on peut prévoir une température triple très légèrement inférieure à la température de fusion $-94,6$

- h) Dans quel état physique se trouve l'Acétone dans une bouteille au laboratoire ? Justifier la réponse.

L'Acétone est liquide au laboratoire.

Les conditions usuelles ($T = 25^\circ\text{C}$ et $P = 1,0$ bar) correspondent à un point situé sur le segment [EF] du diagramme de phases, donc dans le domaine de stabilité du liquide.

- i) En utilisant la relation de Clapeyron avec les approximations adéquates, montrer que pour l'acétone la pression de la vapeur et la température peuvent être liées selon l'équation :

$$\text{Log}P = a \times X + b$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

: Equation de Clapeyron simplifiée obtenue en faisant les approximations suivantes :

- Le volume de la phase condensée est négligeable devant celui du gaz ;
- Le gaz est parfait ;
- L'enthalpie de transition est indépendant de la température soit :

$$\Delta V \approx V_{(g)} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\text{Après intégration : } \text{Ln}P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C^{te} = a \cdot \frac{1}{T} + b$$

- j) Montrer comment peut-on déterminer l'enthalpie molaire de vaporisation normale de l'acétone à partir des données ci-dessus.

Le tracé de la fonction $\text{Log}P = f(1/T)$ doit donner une droite dont la pente est $-\frac{\Delta H}{R}$.

La détermination de cette pente permet le calcul de l'enthalpie molaire de vaporisation.

- k) Montrer que a ne dépend pas de l'unité de P.

$$\text{Méthode 1} \quad a = -\frac{\Delta H}{R} \quad \text{Donc} \quad [a] = \left[-\frac{\Delta H}{R} \right] = \left[\frac{J \cdot \text{mol}^{-1}}{J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \right] = [K]$$

D'où a est en K, ne dépend pas de P, donc ne dépend pas de l'unité de P.

$$\text{Méthode 2} \quad \text{Log}P = a \cdot \frac{1}{T} + b \quad \text{avec P en kPa}$$

$$\text{Log}P' = a' \cdot \frac{1}{T} + b' \quad \text{avec P avec une autre unité c-à-d} \quad P = k \cdot P'$$

$$\text{Log}P = \text{Log}kP = \text{Log}k + \text{Log}P' = a \cdot \frac{1}{T} + b \quad ; \quad \text{Ce qui donne :} \quad \text{Log}P' = a \cdot \frac{1}{T} + b - \text{Log}k$$

$$\text{et puisque} \quad \text{Log}P' = a' \cdot \frac{1}{T} + b' \quad \text{On aura } a = a' \text{ et } b' = b - \text{Log}k$$

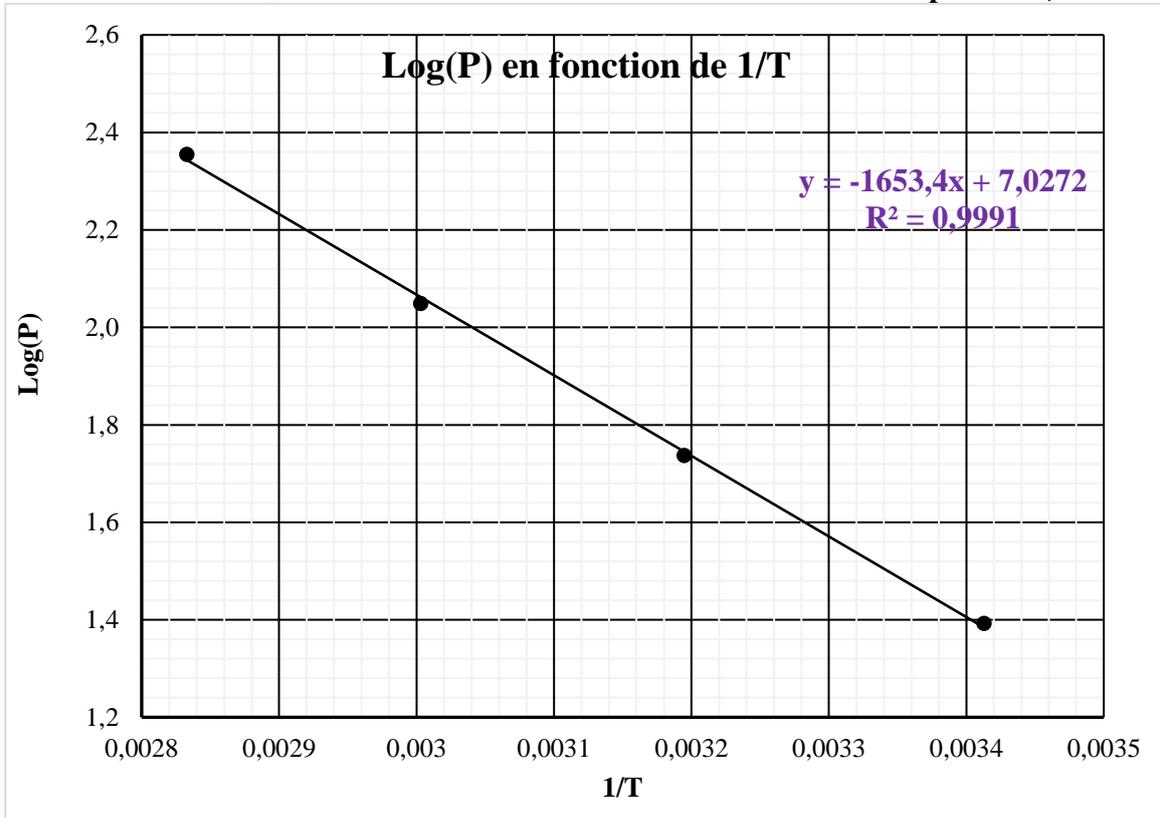
Utiliser la pression en Pascal ou en Kilo Pascal ou en mbar donne la même pente.

l) Tracer la courbe $\text{Log}P$ en fonction de $\frac{1}{T}$ sur le papier millimètre ci-joint (P en kPa).

m) Trouver les valeurs de **a** et **b** **a = - 1653 K** **b = 7,03**

n) Déterminer la valeur de *l'enthalpie molaire de vaporisation* $\Delta H_{\text{vap}} = 13736 \text{ J} = 13,7 \text{ kJ}$

o) Déterminer la température d'ébullition normale. **T_{vap} = 55,7 K**



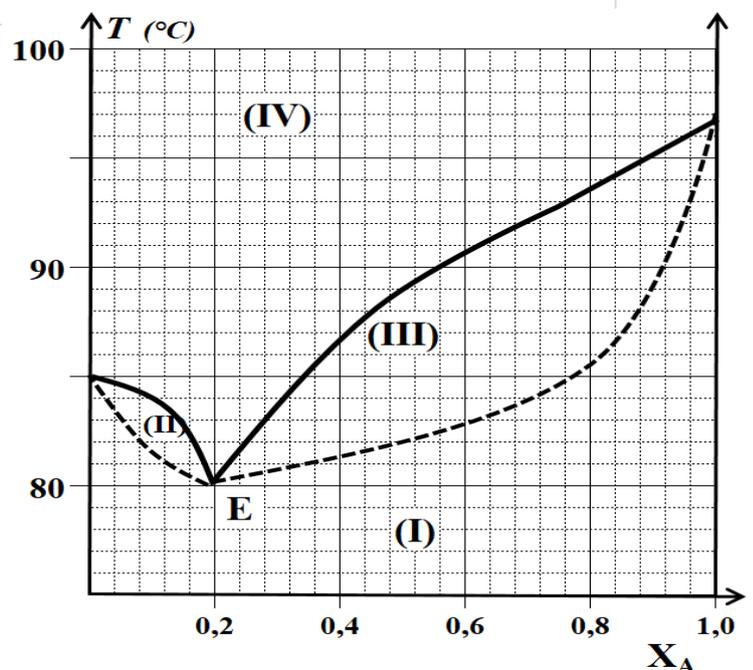
Exercice 4 – Mélange binaire

Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du binaire A - B est représenté sous P = 1 bar, avec en abscisse, la fraction molaire A : X_A.

a) Le mélange liquide-vapeur du binaire A-B est-il idéal ? Justifier votre réponse.

- **Mélange non idéal.**

- **Ce mélange présente un azéotrope**



b) Donner les températures d'ébullition de A pur et de B pur, à P = 1 bar.

T_{eb A} ≈ 97 °C

T_{eb B} ≈ 85 °C

c) A quelles phases correspondent les divers domaines numérotés (I) à (IV) du diagramme ?

Domaine (I) : **Liquide**

Domaine (II) : **Liquide et gaz**

Domaine (III) **Liquide et gaz**

Domaine (IV) : **gaz**

d) Comment se nomment les deux courbes ?

Courbe en trait plein : **Courbe de rosée**

Courbe en pointillés : **Courbe d'ébullition**

e) Comment s'appelle le mélange liquide dont la composition correspond à l'abscisse du minimum E ?
Mélange azéotropique

f) Quelle propriété possède un tel mélange ? **Un mélange azéotrope ou azéotropique est un mélange liquide qui bout à température fixe en gardant une composition fixe.**

Un mélange azéotropique est un mélange qui présente, pour une composition particulière, une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre.

g) Un mélange M de A-B obtenu par voie de synthèse est constitué au total de $n = 0,50$ mole; il comporte $n_B = 0,16$ mole de B.

1. Calculer la fraction molaire en B dans le mélange M. $x_B = \frac{0,16}{0,5} = 0,32$

2. Montrer qu'à $T = 78^\circ\text{C}$, le mélange M est homogène liquide.

Le mélange M est situé dans le domaine (I), donc ce mélange est homogène liquide.

3. A quelle température faut-il porter le mélange M pour qu'il commence à bouillir ?

$x_A = 0,68$. **$T \approx 84^\circ\text{C}$**

h) En opérant en système fermé, on chauffe le mélange M jusqu'à $T = 91^\circ\text{C}$. Quelle est, à cette température, la composition de la phase liquide, et celle de la phase vapeur ?

$X_A \approx 0,92$ $Y_A \approx 0,64$

i) Si on effectue une distillation fractionnée sous $P = 1$ bar du mélange M, quel est le distillat (à la sortie de la colonne de fractionnement), et quel est le résidu de distillation (liquide restant dans le ballon) ?

-On distille B, le composé le plus volatil (qui a la température d'ébullition la plus faible).

- Le liquide résiduel s'appauvrit en B et tend vers le liquide azéotropique.

j) On chauffe un mélange de fraction molaire $x_B = 0,24$ jusqu'à la 88°C , déterminez numériquement les fractions molaires en A et en B de chaque phase.

Phase vapeur : **$y_A \approx 44\%$ de A.**

Phase vapeur : **$y_B \approx 56\%$ de B.**

Phase liquide : **$X_A \approx 88\%$ de A.**

Phase liquide : **$X_B \approx 12\%$ de B.**