

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

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

Solution Rattrapage Thermodynamique Chimique

Durée 1 h 30 min

Pr Abdallaoui A.

Exercice 1 - question de cours

Compléter les phrases suivantes :

- Un mélange **idéal** 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.
- Une **machine thermique** est un dispositif qui effectue des cycles thermodynamiques afin de produire de la chaleur à partir du travail.
- Dans un diagramme **binaire**, la composition d'un mélange s'obtient par l'application de théorème des moments chimiques.
- Un mélange où sa vapeur peut être considérée comme un mélange de **gaz parfaits** est considéré comme un mélange idéal
- Le point **triple** représente la coexistence d'un corps pur sous les phases solide, liquide et vapeur.
- 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**.
- Un mélange **idéal** est un mélange de deux liquides purs miscibles dont le volume total de la solution est la somme des volumes des deux liquides mélangés. $V_{\text{mél}} = V_1 + V_2$
- La solidification d'un liquide pur s'effectue à **température constante**.
- La température de vaporisation d'un liquide pur dépend de **la pression**.
- La distillation fractionnée d'un mélange binaire **azéotropique** ne permet de purifier qu'un seul des deux composés.
- En altitude la pression **diminue** et la température d'ébullition de l'eau devient **plus faible**.
- Le diagramme de phase de l'eau montre que la courbe de vaporisation à une pente **positive** c'est à dire la pression **augmente** lorsque la température d'ébullition augment.
- Si on chauffe un mélange d'eau et de vapeur d'eau initialement à 100°C et 1 atm, la température **ne varie pas**.
- Les fractions molaires sont des grandeurs **intensives**.
- La cuisson à la cocotte-minute est **plus rapide** que la cuisson traditionnelle.
- Les lèvres gercent en hiver car la pression de vapeur d'équilibre de l'eau à basse température est **plus faible** que celle à température ambiante (20°C).
- Le diagramme binaire qui présente deux fuseaux, correspond à un mélange **non idéal** (ou **réel** ou **azéotrope**).

Exercice N° 2 -Diagramme binaire eau-éthanol

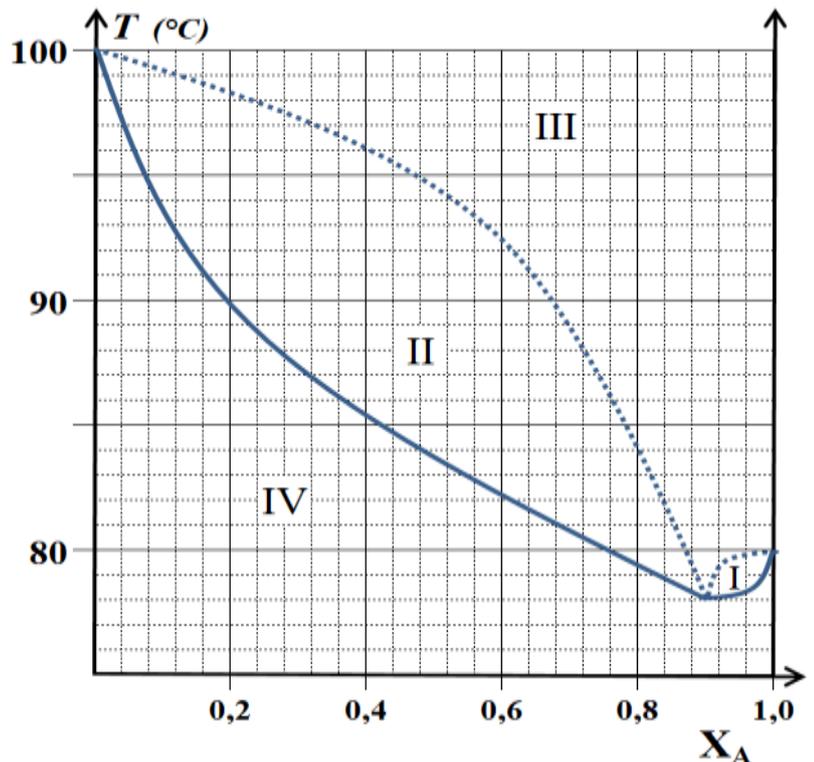
En vue d'étudier la séparation eau-éthanol par distillation fractionnée, le diagramme binaire isobare liquide-vapeur est représenté à la figure ci-jointe sous une pression $P = 1$ bar, avec en abscisse la fraction molaire et en ordonnée la température exprimée en degré Celsius.

- 2.a) Pour étudier un tel diagramme représentant la température en fonction de la fraction molaire, pourquoi nous fixons la pression (diagramme isobare) ?

Parce que la température change avec la pression.

- 2.b) Le mélange liquide eau-éthanol peut-il être considéré comme idéal ? Justifier.

- **Le mélange n'est pas idéal**
- **Le diagramme binaire présente deux fuseaux, présente un azéotrope**



- 2.c) Nommer les courbes de cette figure.

Courbe en pointillés : **Courbe de rosée** Courbe en trait plein : **Courbe d'ébullition**

- 2.d) Pour chacune de ces deux courbes, indiquer s'il s'agit d'une relation entre la température et la fraction molaire en eau liquide ou celle en eau vapeur.

- ✓ Courbe en pointsillés : **lien entre T et fraction molaire en éthanol vapeur**
- ✓ Courbe en trait plein : **T en fonction de la fraction molaire en éthanol liquide**

- 2.e) Indiquer la nature des phases et les espèces y présentes dans chaque domaine (I à IV).

Domaine I : **Deux phases vapeur + liquide** **A et B.**

Domaine II : **Deux phases vapeur + liquide** **A et B.**

Domaine III : **une phase vapeur** **A et B**

Domaine IV : **une phase liquide** **A et B.**

- 2.f) Définir la fraction molaire X_A

X_A représente la fraction molaire de l'éthanol dans la phase liquide

- 2.g) Un point remarquable apparaît sur le diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol pour une fraction molaire en $X_A \approx 0,9$. Nommer ce point. Quelle est la propriété physique remarquable du mélange correspondant ?

- **Le point remarquable est appelé azéotrope**
- **Le mélange correspondant bout à température constante, la phase liquide et la phase vapeur ayant la même composition**

2.h) Pour un mélange de fraction molaire en éthanol, $X_{\text{éthanol}} = 0,6$, donner la température d'ébullition commençante et celle d'ébullition finissante. Déterminer la composition de la première bulle de vapeur ainsi que celle de la dernière goutte de liquide.

- ✓ Température d'ébullition commençante : $\approx 82^\circ\text{C}$
- ✓ Température d'ébullition finissante : $\approx 92,5^\circ\text{C}$
- ✓ Composition de la première bulle de vapeur : **0,84 en éthanol** ou **0,16 en eau**
- ✓ Composition de la dernière goutte de liquide : **0,12 en éthanol** ou **0,88 en eau**

2.i) Un mélange liquide eau-éthanol M est constitué de 12 moles d'éthanol et de 13 moles d'eau. Ce mélange est porté à 91°C . Indiquer la nature et la composition en fraction molaire des phases en équilibre à cette température.

$$X_{\text{Ethanol}} = 0,48$$

d'après le diagramme **deux phases : vapeur et liquide**

Vapeur $\approx 0,64$ en Ethanol

Liquide $\approx 0,16$ en Ethanol

2.j) Pour ce mélange M, calculer le nombre total de mole dans la phase vapeur n_V et le nombre total de mole dans la phase liquide n_L .

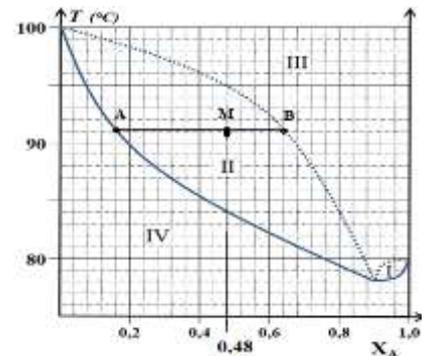
$$n_V = 8,333 \text{ moles}$$

$$n_L = 16,667 \text{ moles}$$

D'après le théorème des moments chimiques, $n_L \cdot AB = n \cdot AM$

$$n_L (0,64 - 0,16) = n (0,48 - 0,16) \quad n_L (0,48) = 25 * (0,32)$$

$$n_L = 16,667 \quad n_V = 25 - n_L = 8,333$$



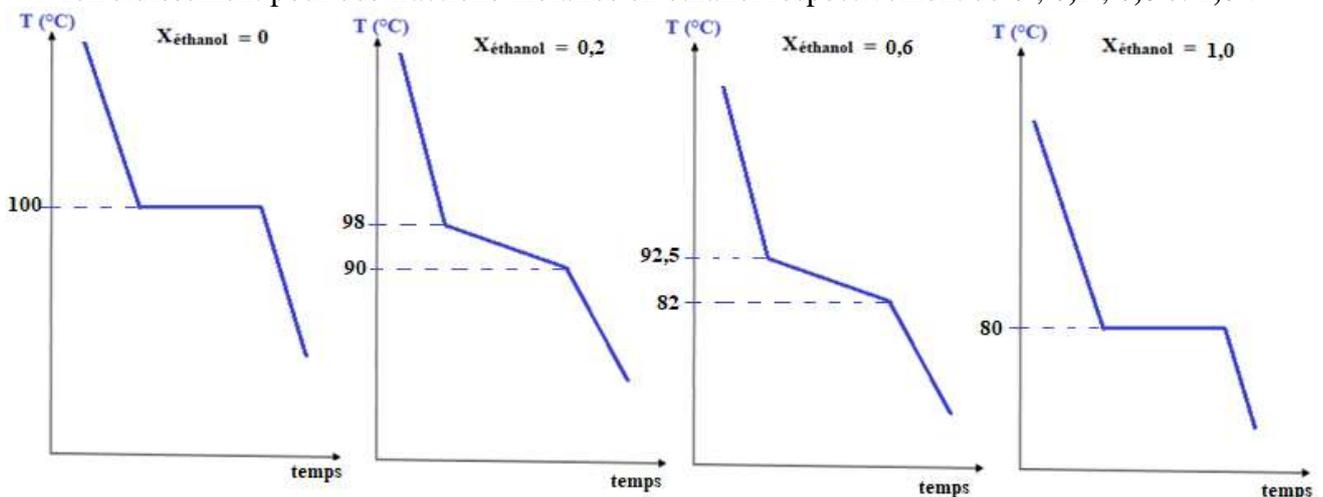
2.k) Lors de la distillation fractionnée, sous 1 bar, d'un mélange eau-éthanol, préciser la nature du distillat et celle du résidu de distillation en fonct. de la composition initiale du mélange à distiller.

Si $X_{\text{éthanol}} < 0,9$: en fin de distillation de l'eau pure et le mélange azéotrope.

Si $X_{\text{éthanol}} > 0,9$: en fin de distillation de l'éthanol pur et le mélange azéotrope.

Ceci explique que les bouteilles d'éthanol usuelles soient à 95 % en masse (soit 90 % en moles) d'éthanol : obtenir une fraction massique supérieure requiert des techniques plus complexes (diagramme ternaire ou utilisation d'un desséchant).

2.l) Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobare ($T^\circ\text{C}$ en fonction du temps) de refroidissement pour des fractions molaires en éthanol respectivement de **0 ; 0,2 ; 0,6 et 1,0** ?



Exercice 3 – Mélange binaire réel

Le mélange binaire eau - éthanol n'est pas un mélange idéal.

On donne :

- Le volume molaire partiel de l'eau : $18,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$;
- Le volume molaire partiel de l'éthanol : $53,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$;
- La densité de l'éthanol : $0,785 \text{ g/cm}^3$;
- La densité de l'eau : $1,00 \text{ g/cm}^3$.
- Masses molaires : Eau = 18 g/mol ; Éthanol = 46 g/mol .

3.a) Qu'appelle-t-on un mélange idéal ?

- C'est un mélange où les propriétés des corps purs sont conservées.
- C'est un mélange de deux liquides purs miscibles dont le volume total de la solution est la somme des volumes des deux liquides mélangés. $V_{\text{mél}} = V_1 + V_2$
- C'est un mélange où sa vapeur est considérée comme un mélange de gaz parfaits.
- C'est un mélange où la pression de vapeur totale de la solution varie linéairement avec les valeurs P°_A et P°_B en fonction des fract. molaires dans la solution liquide.
- C'est un mélange où $\Delta H_{\text{dissol}} \approx 0$ c-à-d les interactions soluté-solvant sont du même ordre de grandeur que les interactions soluté-soluté et solvant-solvant.

3.b) Donner en système international, le volume molaire partiel de l'éthanol.

$$\bar{V} = 53,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

3.c) Donner en système international, la densité de l'éthanol.

$$\rho = 785 \text{ kg/m}^3$$

3.d) En mélangeant 45 ml d'éthanol avec 55 ml d'eau, calculer le volume total de la solution préparée.

$$V_{\text{tot}} = 96,15 \text{ cm}^3 \quad (\text{Voir détaille Série N}^\circ 4)^\circ$$

3.e) Quels sont les volumes que nous aurions dû mélanger pour obtenir effectivement 100 ml de mélange avec la même « force » que le mélange initial ?

$$V_{\text{eau}} = 57,3 \text{ cm}^3 \quad V_{\text{Ethanol}} = 46,7 \text{ cm}^3$$

(Voir détaille Série N°4)°

Nom :

Prénom :

N° de Table d'Examen :

CNE :

Exercice 4 - Mélange binaire - diagramme isotherme

On s'intéresse au mélange binaire A-B, dont le diagramme isotherme est donné ci-joint. Soient :

x_A : fraction molaire de A dans la phase liquide,

y_A : fraction molaire de A dans la phase vapeur,

P^0_A : pression de vapeur saturante de A,

P^0_B : pression de vapeur saturante de B,

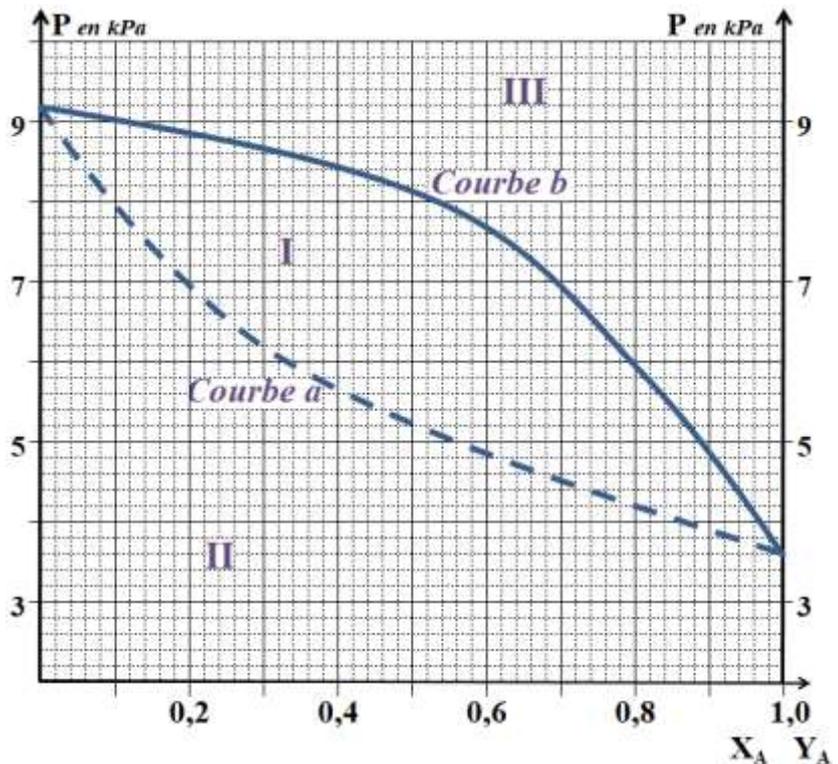
P_t : pression total de la phase vapeur.

4.a) Définir les domaines I, II et III

Domaine I : **Liquide - Gaz**

Domaine II : **Gaz.**

Domaine III : **Liquide.**



4.b) Définir les courbes a et b

Courbe a : **Rosée**

Courbe b : **Ebullition**

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

- **Oui**

- **Le diagramme présente un fuseau régulier**

4.d) Pourquoi le diagramme binaire A-B a été tracé à température constante (diagramme isotherme) ?

La pression dépend de la température

4.e) Donner les valeurs des pressions de vapeur saturante de A et de B.

$$P^0_A = 3,6 \text{ kPa}$$

$$P^0_B = 9,2 \text{ kPa}$$

4.f) Pour ce mélange, quel est le composé le plus volatil ? Justifier votre réponse.

- **Composé B**

- Car $P^0_B > P^0_A$

4.g) Rappeler la loi de Raoult et donner la signification des termes de cette loi.

$$P_A = x_A \times P^0_A$$

P_A : **Pression de vapeur de A au-dessus de mélange ;**

x_A : **Fraction molaire de A dans la phase liquide ;**

P^0_A : **Pression de vapeur saturante de A pur.**

4.h) Rappeler la loi de Dalton et donner la signification des termes de cette loi.

$$P_A = y_A \times P_t \quad P_A : \text{Pression de vapeur de A ;}$$

$$y_A : \text{Fraction molaire de A dans la phase vapeur ;}$$

$$P_t : \text{Pression total de la phase vapeur.}$$

4.i) Donner l'équation mathématique qui relie P_t en fonction de x_A ; P_A^0 et P_B^0

$$P_t = P_B^0 + x_A (P_A^0 - P_B^0).$$

4.j) Donner l'équation mathématique qui relie y_A en fonction de P_t ; P_A^0 et P_B^0

$$y_A = \frac{P_t P_A^0 - P_B^0 P_A^0}{P_t (P_A^0 - P_B^0)}$$

4.k) Quelle est la pression de vapeur totale au-dessus d'un mélange équimolaire en A et B ?

$$P_t = P_B^0 + x_A (P_A^0 - P_B^0) \quad x_A = 0,5 \quad \boxed{P_t^0 = 6,4 \text{ kPa}}$$

4.l) Quelles sont les fractions molaires de A et de B dans la phase vapeur du mélange équimolaire ?

$$y_A = 0,28 \quad y_B = 0,72$$

4.m) En comparant les fractions molaires du liquide et de vapeur, tirer une conclusion concernant la volatilité des composés de ce mélange.

$$x_A = x_B \quad \text{et} \quad y_B > y_A \quad \implies \text{B est plus volatil que A}$$

4.n) Représenter l'allure du diagramme température en fonction de X_A relatif au mélange binaire A-B, en indiquant la courbe de rosée et la courbe d'ébullition.

