

Nom :

Prénom :

CNE :

N° de Table d'Examen :

Centre d'examen :

Année universitaire 2019/2020

Filière SMC, S4

Module : Thermodynamique Chimique

Rattrapage Thermodynamique Chimique

Durée 60 min

Pr Abdallaoui A.

Exercice 1 – Questions de cours

Compléter les phrases ci-dessous :

1. Si on comprime un mélange d'eau et de vapeur d'eau initialement à 100°C et 1 atm, la pression **ne varie pas**.
2. Si on comprime un mélange d'eau et de vapeur d'eau initialement à 100°C et 1 atm, la température du mélange **ne varie pas**.
3. Un mélange idéal c'est un mélange où les propriétés des corps purs sont **conservées**.
4. Un mélange idéal 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.
5. Un mélange idéal c'est un mélange où sa vapeur peut-être considérée comme un mélange de **gaz parfaits**.
6. Un mélange idéal 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 fractions molaires dans la solution **liquide**.
7. Un mélange idéal 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.
8. La cuisson à la cocotte-minute est **plus rapide** que la cuisson traditionnelle.
9. Une **machine thermique** est un dispositif qui effectue des cycles thermodynamiques afin de produire de la chaleur à partir du travail
10. Une **machine thermique** permet la transformation de la chaleur en travail, quels que soient, leur mode de fonctionnement et la nature du fluide utilisé.

Exercice 2 - Equilibre liquide

Pour un composé A, on connaît les coordonnées de 2 points de la courbe d'équilibre liquide vapeur : ($P_1 = 20 \text{ mmHg}$; $T_1 = 352 \text{ K}$) et ($P_2 = 380 \text{ mmHg}$; $T_2 = 405 \text{ K}$). Son enthalpie de vaporisation ΔH_v est supposée constante entre T_1 et T_2 . Sa vapeur est supposée comme gaz parfait.

A. Etablir la relation qui donne l'enthalpie de vaporisation ΔH_v en fonction de P_1 , P_2 , T_1 et T_2 .

$T_1 = 352 \text{ K}$ sous $P_1 = 20 \text{ mmHg}$ et $T_2 = 405 \text{ K}$ sous $P_2 = 380 \text{ mmHg}$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap} \Delta V_{vap}} \text{ et } \Delta V_{vap} \approx V_g = \frac{RT}{P} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} P \Rightarrow \int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{P} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \boxed{\Delta H_{vap} = \frac{-R \ln \frac{P_2}{P_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}}$$

B. Calculer l'enthalpie de vaporisation ΔH_v dans l'intervalle de température considéré.

$$\Delta H_v = 65\,815,08 \text{ J/mol}$$

C. Calculer la température de vaporisation sous $P = 1 \text{ bar}$.

$$T_v = 419,88 \text{ K}$$

Exercice 3- Diagramme d'équilibre isotherme - mélange binaire idéal

On cherche à construire le diagramme d'équilibre isotherme du mélange binaire idéal. On note :

- P_t la pression totale en phase vapeur ;
- P°_1 et P°_2 les pressions de vapeur saturante respectivement des constituants 1 et 2 ;
- x_2 et y_2 les fractions molaires du constituant 2 respectivement en phase liquide et vapeur ;

a) Donner l'équation mathématique qui relie P_t en fonction de x_2 ; P°_1 et P°_2

$$\boxed{P_t = P^{\circ}_1 + x_2 (P^{\circ}_2 - P^{\circ}_1)}$$

b) Donner l'équation mathématique qui relie P_t en fonction de y_2 ; P°_1 et P°_2

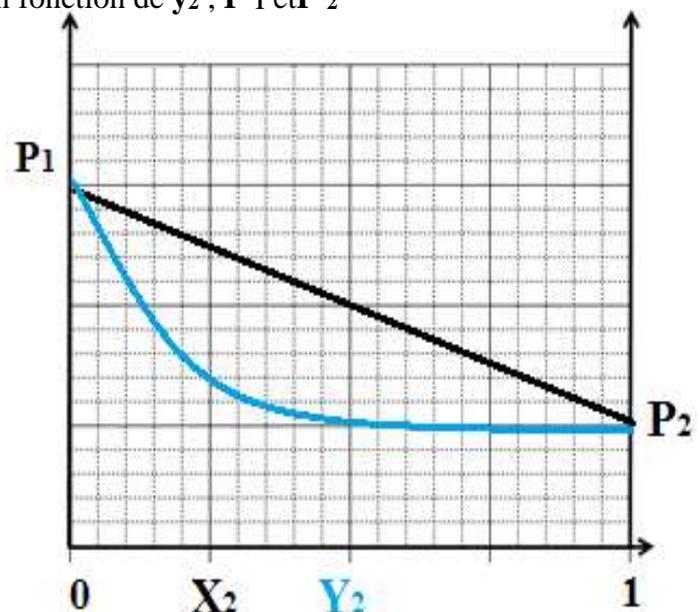
$$\boxed{P_t = \frac{P^{\circ}_1 P^{\circ}_2}{P^{\circ}_2 - y_2 (P^{\circ}_2 - P^{\circ}_1)}}$$

c) Le constituant 1 est plus volatil que 2 ; donner une comparaison entre P°_1 et P°_2 .

$$P^{\circ}_1 > P^{\circ}_2$$

d) Tracer sur le graphe ci-joint l'allure de la courbe isotherme $P_t = f(x_2)$.

e) Tracer sur le même graphe ci-joint l'allure de la courbe isotherme $P_t = g(y_2)$.



Exercice 4- Mélange binaire

Soit le mélange binaire formé de A et de B. On a relevé en fonction de X_A (fraction molaire de A), sous $P= 1$ bar les points anguleux T_e et T_r en $^{\circ}C$ sur la courbe d'analyse thermique.

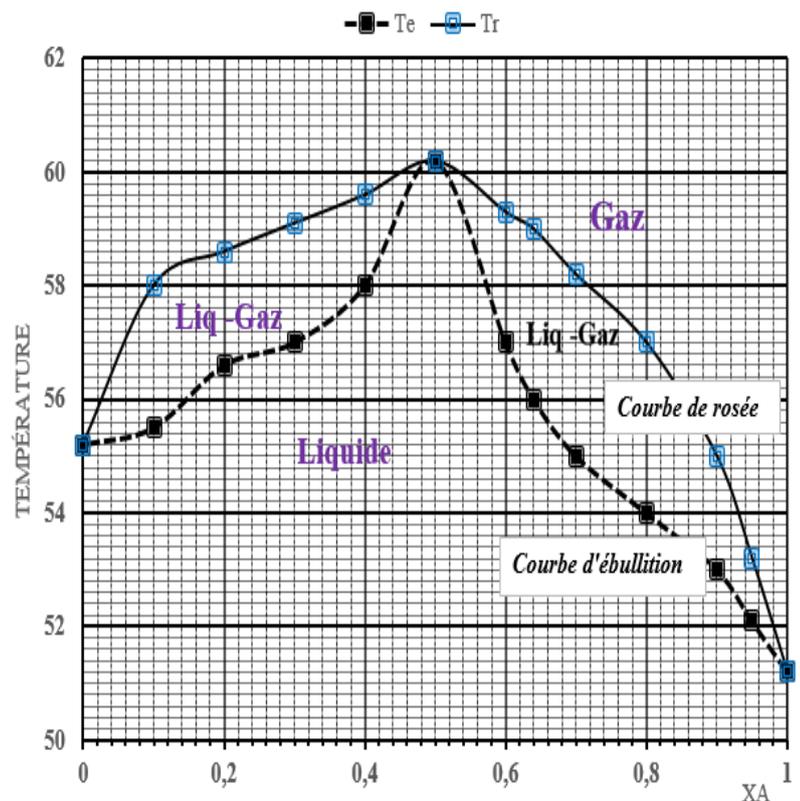
X_A	1	0,95	0,9	0,8	0,7	0,64	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
T_e	51,2	52,1	53	54	55	56	57	60,2	58	57	56,6	55,5	55,2
T_r	51,2	53,2	55	57	58,2	59	59,3	60,2	59,6	59,1	58,6	58	55,2

- Tracer sur le graphe ci- joint, l'allure du diagramme binaire isobare.
- Préciser sur le graphe la nature des phases présentes dans les différents domaines.
- Déterminer les températures d'ébullition de A et de B.

$$T_{ebA} : 51,2^{\circ}C$$

$$T_{ebB} : 55,2^{\circ}C$$

- Identifier sur le diagramme binaire isobare la courbe d'ébullition et la courbe de rosée.
- Pour ce mélange, quel est le composé le plus volatil ? Justifier votre réponse.



$$\text{- Composé A} \quad \text{- } T_{ebA} < T_{ebB}$$

- Le mélange binaire formé de A-B est-il idéal ? pourquoi ?

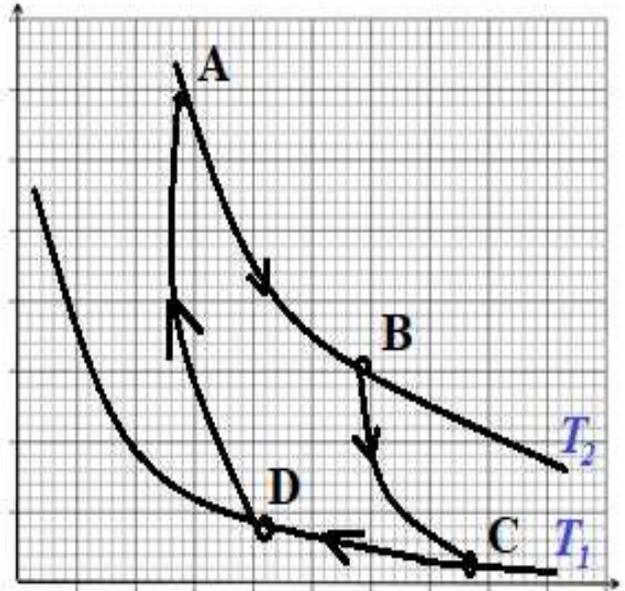
- Mélange non idéal.

- Ce mélange présente un azéotrope

Exercice 5 - cycle de Carnot

Un gaz parfait (n moles) décrit le cycle de Carnot réversible ABCD suivant :

- Détente isotherme AB à la température T_2 ;
- Dilatation adiabatique BC de T_2 à T_1 ;
- Compression isotherme CD à $T_1 < T_2$;
- Compression adiabatique DA de T_1 à T_2 .



- 1) Tracer ci-joint pour ce cycle le diagramme de Clapeyron.
- 2) Donner la relation entre les volumes V_A , V_B , V_C , et V_D .

$$\boxed{\frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A}}$$

- 3) Donner les expressions de chaleur Q_{AB} et Q_{CD} échangées par cycle.

$$\boxed{Q_{AB} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}$$

$$\boxed{Q_{CD} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}$$

- 4) Donner l'expression du travail fourni par cycle.

$$\boxed{W_{Tot} = nR(T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}$$

- 5) Donner l'expression du rendement en fonction de T_1 et de T_2 .

$$\boxed{\rho = 1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

- 6) Montrer que pour ce cycle l'égalité de Clausius est bien vérifiée.

$$\frac{Q_{AB}}{T_2} + \frac{Q_{AB}}{T_2} = R \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + R \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \quad \text{Or} \quad \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$

$$\boxed{\frac{Q_{AB}}{T_2} + \frac{Q_{AB}}{T_2} = 0}$$