

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

Année universitaire 2017/2018
Filière SMC, S4
Module : Thermodynamique Chimique

Solution - Rattrapage Thermodynamique Chimique

Durée 1 h 30 min

Pr Abdallaoui A.

Exercice 1 - Question de cours

A. Pourquoi les lèvres gercent en hiver dans les régions où il fait très froid ?

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).

B. Compléter les tableaux ci-dessous par **Vrai** ou **Faux**

La fusion d'un solide pur s'effectue à température constante.	Vrai
La température d'ébullition d'un liquide pur ne dépend pas de la pression.	Faux
L'eau d'une casserole balayée par un flux d'air sec finira par s'évaporer, sans chauffage.	Vrai
Il est possible de choisir la pression de coexistence d'un corps pur sous les phases solide, liquide et vapeur.	Faux
Le système constitué par un corps pur sous une phase est monovariant.	Faux
Les fractions molaires sont des grandeurs extensives.	Faux
Il est toujours possible de séparer par distillation fractionnée deux constituants totalement miscibles d'un mélange liquide.	Faux
La composition d'un mélange binaire s'obtient par le théorème des moments chimiques.	Vrai
Un changement de pente sur la courbe d'analyse thermique en refroidissement correspond à une frontière de domaine sur le diagramme binaire.	Vrai
Deux composés sont soit totalement miscibles, soit totalement non miscibles, à l'état liquide.	Faux
Un diagramme de phase de corps pur peut présenter un azéotrope.	Faux
Les lèvres gercent en hiver car la vapeur d'eau n'est pas idéale.	Faux
La cuisson à la cocotte-minute est moins rapide que la cuisson traditionnelle	Faux
Le point eutectique représente la coexistence d'un corps pur sous les phases solide, liquide et vapeur.	Faux
Si on chauffe un mélange d'eau et de vapeur d'eau initialement à 100°C et 1 atm, la vapeur d'eau se condense.	Faux
Si on chauffe un mélange d'eau et de vapeur d'eau initialement à 100°C et 1 atm, la température ne varie pas.	Vrai

Exercice N° 2 -Diagramme de phase du Toluène

On reproduit ci-dessous un extrait de la fiche toxicologique du Toluène :



Toluène

Danger

- H225 Liquide et vapeurs très inflammables.
- H361d Susceptible de nuire au fœtus.
- H304 Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.
- H373 Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.
- H315 Provoque une irritation cutanée.
- H336 Peut provoquer somnolence ou vertiges.

Nom Substance	Etat Physique	Point de fusion	Point d'ébullition	Pression de vapeur	Formule Chimique
Toluène	Liquide	- 95 °C	110,6 °C	3,88 kPa à 25 °C 3,02 kPa à 20 °C	C ₇ H ₈

Quelques données complémentaires :

Masse molaire : $M = 92,14 \text{ g/mol}$

Masse volumique à 20°C : $\rho = 0,867 \text{ g/cm}^3$

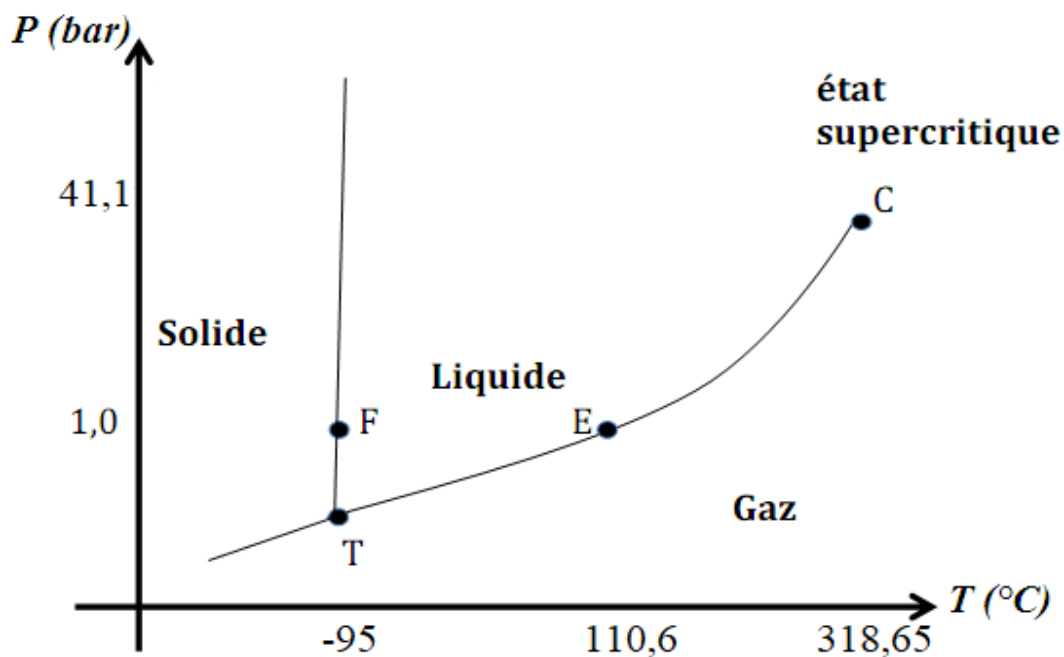
Température critique : $T_C = 591,8 \text{ K}$

Pression critique : $P_C = 41,1 \text{ bar}$

Volume molaire critique : $V_C = 316 \text{ cm}^3/\text{mol}$

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

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



- b) En choisissant le bar comme unité de pression et le °C comme unité de température, donner les coordonnées (P,T) des points suivants, avec autant de chiffres significatifs que le permettent les données de l'énoncé :

F : point de fusion ;	E : point d'ébullition ;	C : point critique
Point de fusion	F : 1,0 bar ;	-95 °C
Point d'ébullition	E : 1,0 bar ;	110,6 °C
Point critique :	C : 41,1 bar C ;	318,65 °C

- c) Placer ces points sur votre diagramme de phases.

- d) Donner en unité SI, les valeurs de la pression critique et le volume molaire critique du Toluène, ainsi que sa masse volumique à 20 °C.

$$P_C = 41,1 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad V_C = 316 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} \quad \rho = 0,867 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$$

- e) Énoncer la définition du point triple T_t du Toluène.

Le point triple T_t d'un corps pur est le point pour lequel les trois états de la matière : solide, liquide, gaz coexistent à l'équilibre.

- f) Localiser ce point sur votre diagramme de phases.

- g) Donner une estimation à $\pm 5^\circ\text{C}$ près de l'abscisse du point T_t , en justifiant. $T_t = (-95 \pm 5)^\circ\text{C}$

Les coordonnées du point triple T du Toluène 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 -95

- h) Dans quel état physique se trouve le Toluène dans une bouteille au laboratoire ? Justifier la réponse.

Le Toluène est liquide au laboratoire

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

- i) Pourquoi ne doit-on jamais conserver une telle bouteille sur une étagère ou dans un placard ordinaire du laboratoire ?

Ainsi, si une bouteille conservée au laboratoire n'est pas parfaitement bouchée, des vapeurs peuvent se répandre abondamment dans l'air. Or ces vapeurs sont très inflammables et surtout extrêmement nocives (le Toluène peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires, ...).

- j) En utilisant la relation de Clapeyron avec les approximations adéquates, donner l'expression littérale qui vous permettra de calculer l'enthalpie de vaporisation du Toluène supposée constante entre 20 °C et 25 °C, ainsi que sa valeur numérique.

Expression littérale :

$$\Delta H_{vap} = \frac{-RLn \frac{P_2}{P_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Valeur numérique : $\Delta H_{vap} = 36,363 \text{ J/mol} \approx 36,4 \text{ kJ/mol}$

$P_1 = 3,88 \text{ kPa}$ à $T_1 = 25^\circ\text{C}$

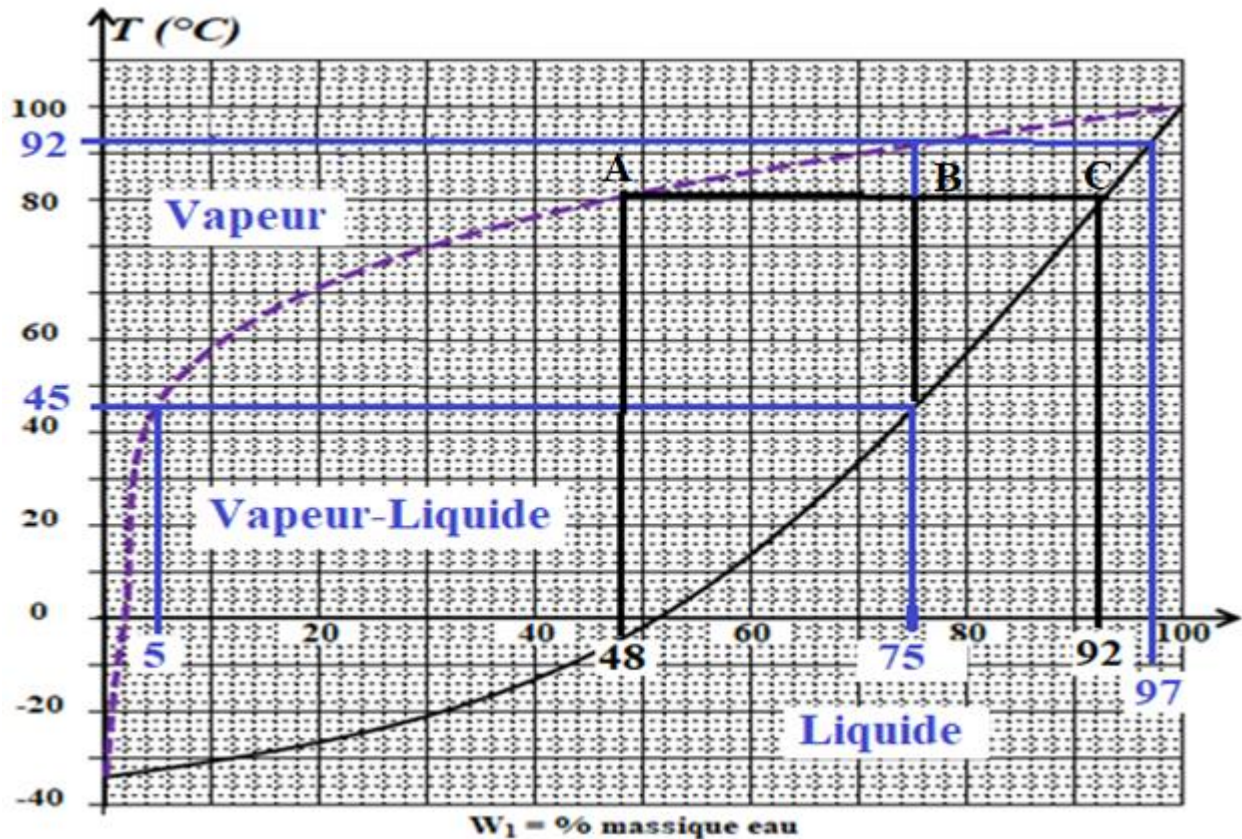
$P_2 = 3,02 \text{ kPa}$ à $T_2 = 20^\circ\text{C}$

Exercice N° 3 -Diagramme binaire eau-ammoniac

Le diagramme liquide-vapeur isobare eau-ammoniac est représenté ci-dessous. On se propose d'étudier l'ébullition d'un mélange liquide contenant 150 g d'eau et 50 g d'ammoniac. On suppose le système fermé.

a) Indiquer sur le diagramme pour chaque domaine la phase correspondante.

Aux températures élevées, vapeur seule ; dans le fuseau, présence des deux phases en équilibre ; aux températures faibles, liquide seul. (La courbe supérieure est la courbe de rosée, la courbe inférieure est la courbe d'ébullition).



$$w_{eau} = \frac{150}{150 + 50} = 0,75$$

b) A quelle température apparaît la première bulle de vapeur ? $T \approx 45^\circ\text{C}$.

c) Quelle est sa composition ? $w_{eau} \approx 5\%$

d) Comparer sa composition à celle du liquide et commenter.

La vapeur est plus riche en ammoniac, constituant le plus volatil, que le liquide initial

e) Indiquer les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur à 80°C .

Phase Vapeur $w_{H_2O} \approx 48\%$ $w_{CH_3} \approx 52\%$

Phase Liquide $w_{H_2O} \approx 92\%$ $w_{CH_3} \approx 8\%$

f) Préciser les masses des deux phases. $m_V = 77,27\text{ g}$ et $m_L = 122,73\text{ g}$

Théorème des moments : $m_V \times AB = m_L \times BC$ c à d $m_V \cdot (0,75 - 0,48) = m_L \cdot (0,92 - 0,75)$
avec $m_L + m_V = 200$ g. On en déduit, en arrondissant un peu, $m_V = 77,27$ g et $m_L = 122,73$ g

g) A quelle température s'achève la vaporisation ?

$$T \approx 92 \text{ }^\circ\text{C}$$

h) Quelle est la composition de la dernière goutte de liquide ?

$$w_{\text{eau}} \approx 97 \%$$

Exercice N° 4 -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 en eau, et en ordonnée la température exprimée en degré Celsius.

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

b) D'après l'allure du diagramme binaire, indiquer si la miscibilité est nulle, partielle ou totale.

La miscibilité est totale

c) 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

d) Nommer les courbes de cette figure.

✓ Courbe en pointillés : **Courbe de rosée**

✓ Courbe en trait plein : **Courbe d'ébullition**

e) 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.

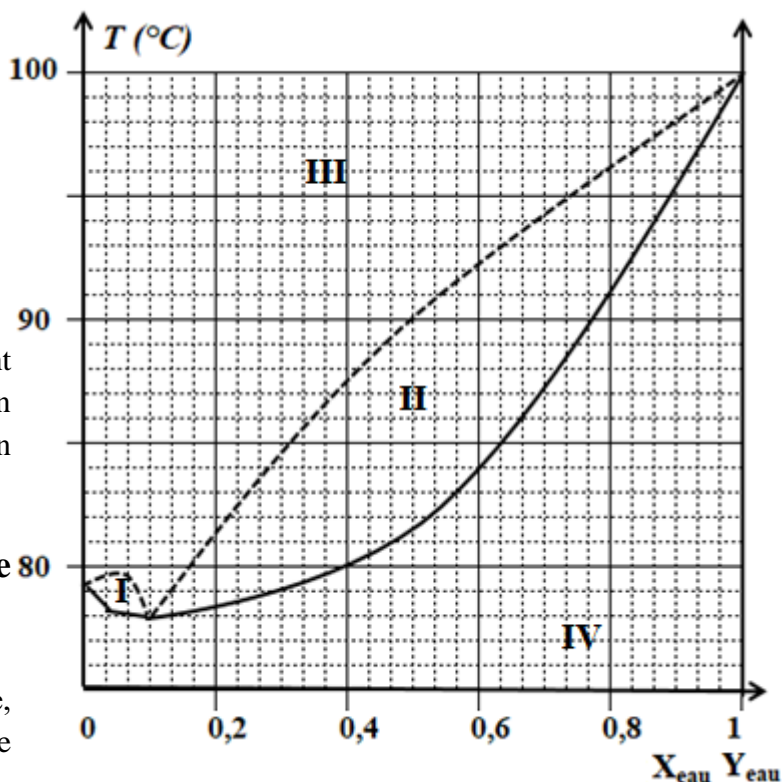
✓ Courbe en pointsillés : **lien entre T et fraction molaire en éthanol vapeur.**

✓ Courbe en trait plein : **T en fonction de la fraction molaire en éthanol liquide.**

f) Indiquer **sur le diagramme** ci-dessus la **nature des phases** en présence dans les domaines I à IV, ainsi que **les espèces y présentes**.

Domaine I : une phase vapeur

Domaine II : une phase liquide et une phase vapeur,



D'après le théorème des moments chimiques,

$$n_{\text{vap}}(0,30-0,20) = n_{\text{liq}}(0,47-0,20)$$

Donc $n_{\text{vap}} = 2,7n_{\text{liq}}$. Or $n_{\text{liq}} + n_{\text{vap}} = n_{\text{éthanol}} + n_{\text{eau}} = 7,0 + 3,0 = 10,0 \text{ mol}$.

Nous en déduisons $n_{\text{liq}} + 2,7n_{\text{liq}} = 10$ donc $n_{\text{liq}} = 2,70 \text{ mol}$ et $n_{\text{vap}} = 7,30 \text{ mol}$.

Finalement :

- $n_{\text{vap éthanol}} = x_{\text{vap éthanol}} \times n_{\text{vap}} = 0,8 \times 7,3 = 5,84 \text{ mol}$,
- $n_{\text{liq éthanol}} = x_{\text{liq éthanol}} \times n_{\text{liq}} = 0,53 \times 2,70 = 1,43 \text{ mol}$,
- $n_{\text{vap eau}} = n_{\text{vap}} - n_{\text{vap éthanol}} = 7,3 - 5,84 = 1,46 \text{ mol}$,
- $n_{\text{liq eau}} = n_{\text{liq}} - n_{\text{liq éthanol}} = 2,70 - 1,43 = 1,27 \text{ mol}$.

- 1) 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 fonction de la composition initiale du mélange à distiller.

Si $X_{\text{éthanol}} < 0,9$, nous obtenons en fin de distillation de l'eau pure et le mélange azéotropique. Si $X_{\text{éthanol}} > 0,9$, nous obtenons en fin de distillation de l'éthanol pur et le mélange azéotropique.

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).