

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

Année universitaire 2017/2018

Filière SMC, S4

Module : Thermodynamique Chimique

## Examen Thermodynamique Chimique

### Exercice 1

A. Sur Terre, la pression atmosphérique normale  $P_n = 101\,325\text{ Pa}$ .

Calculer les valeurs suivantes :

$$P_n = 1013,25 \text{ hPa}$$

$$P_n = 1 \text{ atm}$$

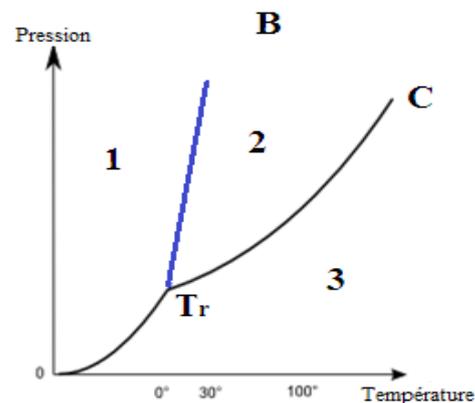
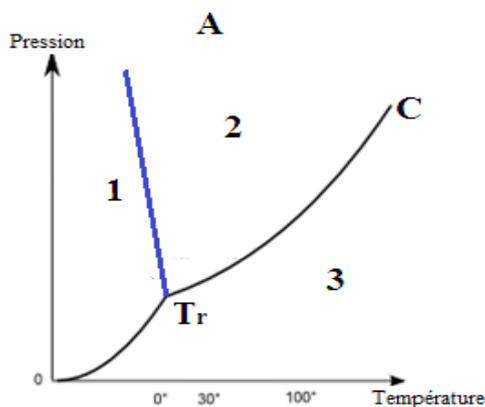
$$P_n = 1013,25 \text{ mbar}$$

$$P_n = 101,325 \text{ kPa}$$

$$P_n = 760 \text{ mmHg}$$

$$P_n = 760 \text{ Torr}$$

B. On donne les diagrammes de phase de l'eau (A) et d'un autre corps normal (B) :



a. Sous quelles formes stables se présente l'eau dans les zones 1, 2, 3 ?

Zone 1 : **Solide**

Zone 2 : **Liquide**

Zone 3 : **Gaz**.

b. Comment se nomment les courbes séparant les zones 1 et 2, 2 et 3, 1 et 3 ?

➤ Courbe entre 1 et 2 : **Fusion** ou **Solidification**

➤ Courbe entre 2 et 3 : **Vaporisation** ou **Condensation**

➤ Courbe entre 1 et 3 : **Sublimation** ou **Condensation solide**

c. Nommer les points  $T_r$  et C.

Point  $T_r$  : **Point triple**

Point C : **Point Critique**

d. Que représentent physiquement les points  $T_r$  et C ?

➤ Point  $T_r$  : **le point triple d'un corps pur est le point du diagramme de phase température-pression où peuvent coexister les trois phases liquide, solide et gaz.**

➤ Point C : **Point au-delà duquel la transition de phase entre l'état liquide et l'état gazeux est impossible. L'augmentation de la température au-delà du point critique, permet l'obtention d'un fluide qui s'appelle fluide supercritique.**

e. Qu'appelle-t-on pression de vapeur saturante ?

**La pression de vapeur est la pression sous laquelle le corps placé seul à une température donnée constante, est en équilibre avec sa vapeur. Autrement dit, c'est la pression sous laquelle le liquide bout (ou encore le solide se sublime), à la température considérée.**

f. Quel est le facteur qui fait varier la pression de vapeur saturante d'un corps pur.

### Température

g. Commenter la différence entre les deux diagrammes A et B.

En comparant les deux courbes, on constate que les **pentés des courbes de fusion sont différentes** pour l'eau et l'autre corps. Nous constatons que la **pente** de la courbe de fusion est **négative** pour l'eau et pas pour l'autre corps.

**Pour un corps normal** : une augmentation de la pression permet la solidification du liquide.

**Pour l'eau** : une augmentation de la pression permet la fusion de la glace.

h. Expliquer, en vous aidant du diagramme, pourquoi l'eau bout à une température plus faible en altitude.

**En altitude la pression diminue. Le diagramme de phase de l'eau montre que la courbe de vaporisation à une pente positive c à d la pression augmente avec la température d'ébullition. Donc en altitude où la pression diminue la température d'ébullition de l'eau devient plus faible.**

### Exercice 2 :

A) En considérant une fonction d'état  $F(x,y)$  et dont la différentielle totale exacte est:

$$dF = A dx + B dy. \text{ Démontrer la relation de Cauchy : } \left( \frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial B}{\partial x} \right)_y$$

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy \Rightarrow \left( \frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \right)_y = \left( \frac{\partial B}{\partial x} \right)_y$$

$$\text{D'où } \left( \frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial B}{\partial x} \right)_y$$

B) Soient les différentielles totales :  $dU = C_v dT + (l - P) dV$  et  $dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{l}{T} dV$

où  $C_v$  et  $l$  sont les coefficients calorimétriques qui dépendent des valeurs des variables d'état.

1) Donner l'expression de  $l$  en fonction de T et P.

En appliquant la relation de Cauchy

$$l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

2) Donner l'expression de  $\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T$  en fonction de T et P.

En appliquant la relation de Cauchy

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

C) Un gaz suit l'équation d'état de Van der Waals  $(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) - nRT = 0$  où  $n$ ,  $R$ ,  $a$  et  $b$  sont des constantes.

1) Donner l'expression de  $l$  en fonction de  $T$  et  $V$  et l'expression de  $l$  en fonction de  $P$  et  $V$ .

$$l = \frac{nRT}{V-nb} \quad l = P + \frac{n^2 a}{V^2}$$

2) Montrer que  $C_V$  ne dépend pas de  $V$ .

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow C_V \text{ est indépendante du}$$

volume  $V$ . Donc  $C_V = C^{te}$

3) Calculer la variation de l'énergie interne  $\Delta U$  en supposant que  $C_V$  ne dépend pas de  $T$ .

$$dU = C_V dT + (l - P)dV \quad \Delta U = C_V \int_{T_i}^{T_f} dT + n^2 a \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^2}$$

$$\Delta U = C_V (T_f - T_i) - n^2 a \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right)$$

4) Calculer la variation de l'entropie  $\Delta S$  en supposant que  $C_V$  ne dépend pas de  $T$ .

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV \quad \Delta S = C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{(V-nb)}$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \left( \frac{V_f - nb}{V_i - nb} \right)$$

D) Ce gaz 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  $V_D$ .

Transformation adiabatique  $\Delta S = 0$  et  $Q = 0$

$$\Rightarrow C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V-nb} = 0$$

$$\text{BC transf. Adiabatique} \Rightarrow C_V \ln \frac{T_1}{T_2} + nR \ln \left( \frac{V_C - nb}{V_B - nb} \right) = 0$$

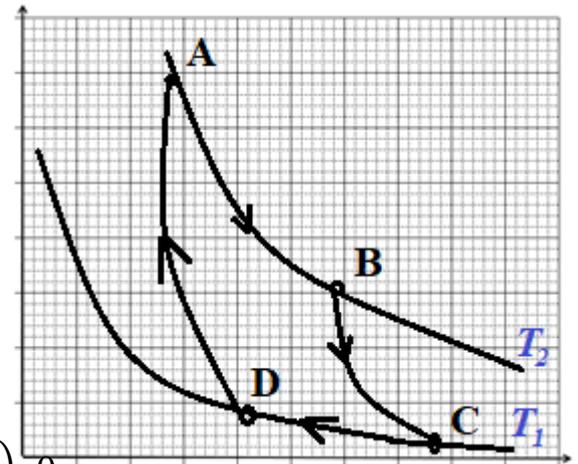
$$\text{DA transf. Adiabatique} \Rightarrow C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \left( \frac{V_A - nb}{V_D - nb} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \ln \left( \frac{V_C - nb}{V_B - nb} \right) = -\ln \left( \frac{V_A - nb}{V_D - nb} \right) \Rightarrow \frac{V_C - nb}{V_B - nb} = \frac{V_D - nb}{V_A - nb}$$

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

AB et CD sont des transf. Isothermes donc

$$dU = C_V dT + (l - P)dV \quad \text{et} \quad dU = \partial Q + \partial W \Rightarrow \partial Q = C_V dT + l dV = \frac{nRT}{V-nb} dV$$



$$Q_{AB} = nRT_2 \text{Ln} \left( \frac{V_B - nb}{V_A - nb} \right)$$

et

$$Q_{CD} = nRT_1 \text{Ln} \left( \frac{V_D - nb}{V_C - nb} \right)$$

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

Pour un cycle  $\Delta U = 0$  Donc  $Q_{Tot} = -W_{Tot}$  or  $Q_{BC} = Q_{DA} = 0$

$Q_{Tot} = -W_{Tot} = -Q_{AB} - Q_{CD} = -nR(T_1 - T_2) \text{Ln} \left( \frac{V_B - nb}{V_A - nb} \right)$  Puisque  $\frac{V_A - nb}{V_B - nb} = \frac{V_D - nb}{V_C - nb}$

Donc  $W_{Tot} = nR(T_1 - T_2) \text{Ln} \left( \frac{V_B - nb}{V_A - nb} \right)$

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

$V_B > V_A$  donc  $\text{Ln} \left( \frac{V_B - nb}{V_A - nb} \right) > 0$   $Q_{AB} > 0$  chaleur reçue

$V_D < V_C$  donc  $\text{Ln} \left( \frac{V_D - nb}{V_C - nb} \right) < 0$

$V_B > V_A$  et  $T_2 > T_1$  donc  $W < 0$

$\rho = \frac{|W_{Tot}|}{Q_{AB}} = \frac{nR(T_2 - T_1) \text{Ln} \left( \frac{V_B - nb}{V_A - nb} \right)}{nRT_2 \text{Ln} \left( \frac{V_B - nb}{V_A - nb} \right)} = \frac{(T_2 - T_1)}{T_2}$   $\rho = 1 - \frac{T_1}{T_2}$

Résultat analogue à celui obtenu pour un gaz parfait

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

$\frac{Q_{AB}}{T_2} + \frac{Q_{CD}}{T_1} = R \text{Ln} \left( \frac{V_B - nb}{V_A - nb} \right) + R \text{Ln} \left( \frac{V_D - nb}{V_C - nb} \right)$  Or  $\frac{V_A - nb}{V_B - nb} = \frac{V_D - nb}{V_C - nb}$   $\frac{Q_{AB}}{T_2} + \frac{Q_{CD}}{T_1} = 0$

### Exercice 3

Soit le mélange binaire formé de l'acétone (A) et du chloroforme (B). On a relevé en fonction de  $x_B$  (fraction molaire de B), sous  $P = 1$  bar les points anguleux  $T_e$  (ébullition) et  $T_r$  (rosée) en Kelvin sur la courbe d'analyse thermique.

$x_B$	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,64	0,70	0,80	0,90	0,95	1
$T_e$	329,3	330,2	331,1	332,6	333,9	335,6	336,9	337,5	337,1	335,9	335,2	334,9	334,8
$T_r$	329,3	331,3	333,1	335,1	336,3	337,2	337,4	337,5	337,4	337,2	336,7	336,1	334,8

a) Tracer sur le graphe ci-joint, l'allure du diagramme binaire isobare.

b) Préciser sur le graphe la nature des phases présentes dans les différents domaines, ainsi que les espèces y présentes.

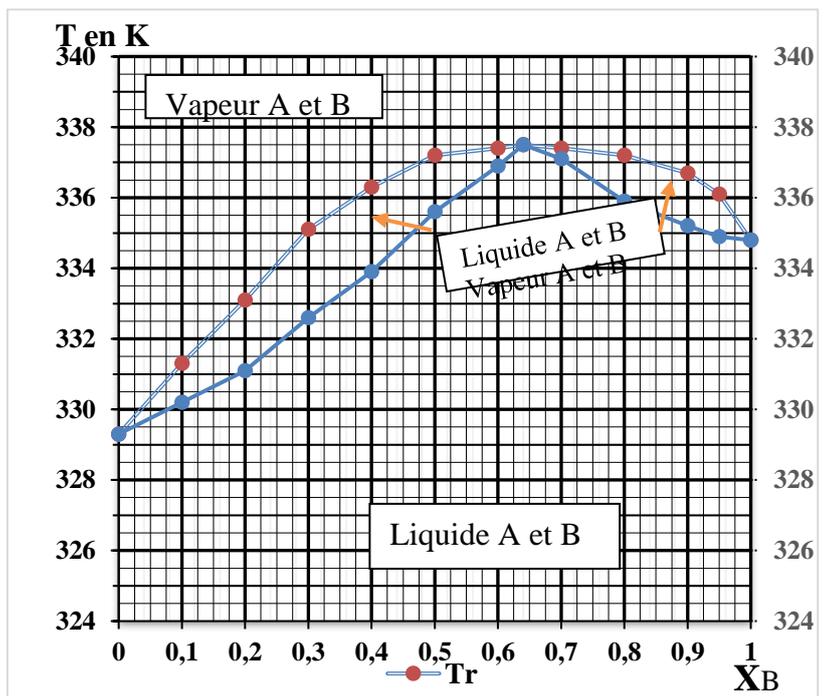
c) Déterminer les températures d'ébullition de A et de B.

$T_{eb A} : 329,3 \text{ K}$      $T_{eb B} : 334,8 \text{ K}$

d) Pour ce mélange, quel est le composé le plus volatil ?

Justifier votre réponse.

- Composé A
- $T_{eb A} < T_{eb B}$



e) Que représente le point de coordonnées  $x_B = 0,64$  et  $T = 337,5$  K ?

### Mélange azéotropique

f) Quelle propriété possède le mélange correspondant à ce point ?

- **Le mélange correspondant bout à température constante, la phase liquide et la phase vapeur ayant la même composition.**

### Exercice 4

Pour diverses fractions molaires, dans un mélange binaire chlorométhane – benzène, à  $25$  °C on trouve les pressions de vapeur du chlorométhane  $\text{CH}_3\text{Cl}$  suivantes :

$X_{\text{CH}_3\text{Cl}}$	0,005	0,009	0,014	0,019	0,024
$P_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ (mmHg)	205	363	558	756	946

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

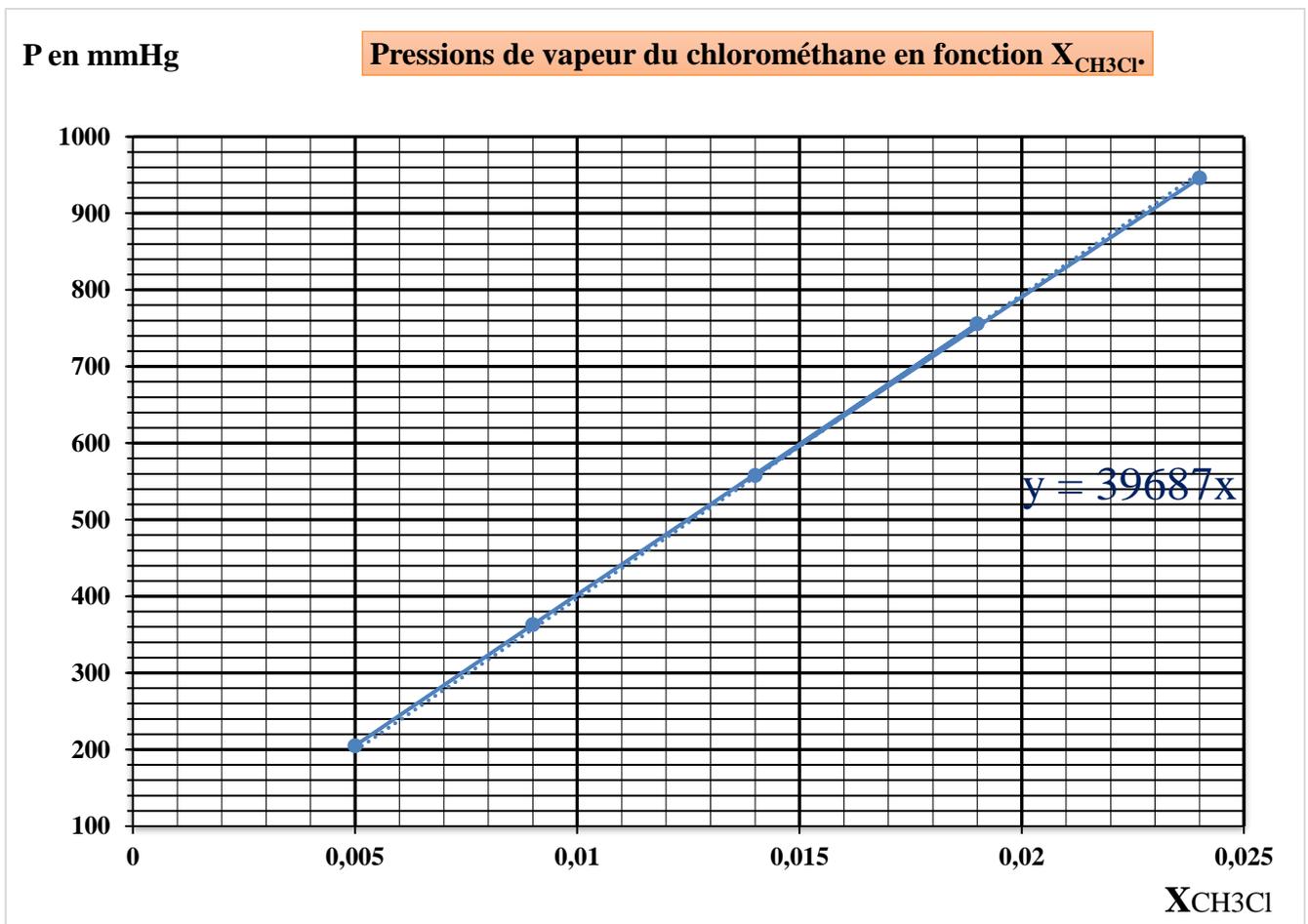
$$P_i = x_i \cdot k_i$$

$P_i$  : 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)

b) Tracer sur le graphe ci- joint la courbe des pressions de vapeur du chlorométhane en fonction  $X_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ .



c) Donner une estimation de la constante de la loi de Henry pour le chlorométhane.

$$\mathbf{K \approx 39700 \text{ mmHg}} \qquad 39400 < k < 41000$$

d) Donner la pression de vapeur du chlorométhane pour  $X_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 0,015$

$$\mathbf{P \approx 595 \text{ mmHg}} \qquad 590 < P < 615$$

e) On prépare une solution en dissolvant 1,5 mole de chlorométhane dans 1 kg de benzène. La pression de vapeur saturante du benzène pur est 94,6 mmHg à 25 °C.

Quelle est la pression partielle de vapeur du benzène dans la solution ?

Masses molaires :  $C_6H_6$  78,11 g/mol  
 $CH_3Cl$  50,49 g/mol

$$X_{Benz} = \frac{n_{Ben}}{n_{Ben} + n_{Chl}} = \frac{\frac{1000}{78,11}}{1,5 + \frac{1000}{78,11}} = \frac{12,802}{1,5 + 12,802} = 0,895$$

$$\text{Loi de Raoult : } P_{Benz} = X_{Benz} \times P_{Benz}^\circ = 0,895 \times 94,6 \approx 84,67$$

$$\boxed{\mathbf{P_{Benz} \approx 84,67 \text{ mmHg}}}$$