

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 :

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

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

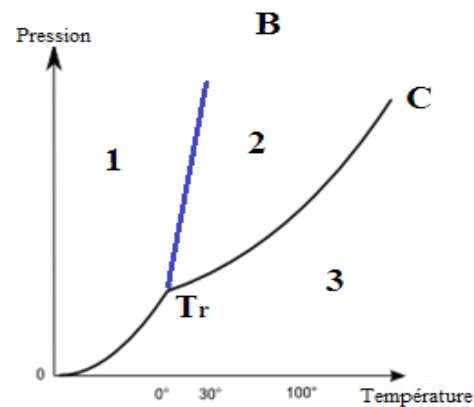
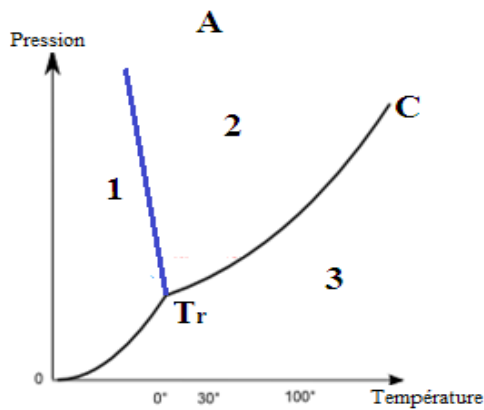
$$P_n = 1013,25 \text{ mbar}$$

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

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

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

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 ΔU 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 ΔS en supposant que C_V ne dépend pas de T .

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

$$\Delta S = C_V L n \frac{T_2}{T_1} + nR L n \left(\frac{V_f - nb}{V_1 - nb} \right)$$

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 $Q = 0$

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

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

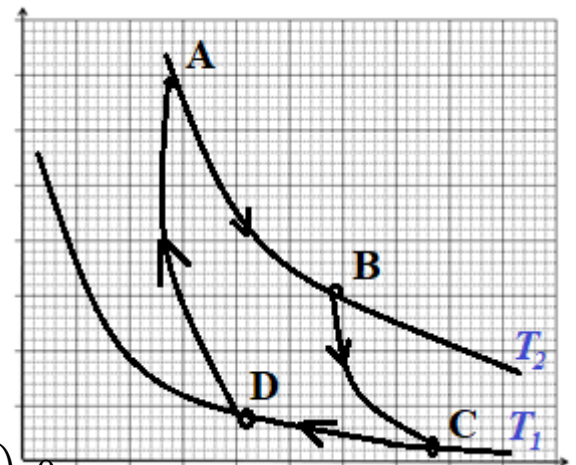
$$\text{DA transf. Adiabatique} \Rightarrow C_V L n \frac{T_2}{T_1} + nR L n \left(\frac{V_A - nb}{V_D - nb} \right) = 0$$

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

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 $W < 0$

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

Résultat analogue à celui obtenu pour un gaz parfait

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

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

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.

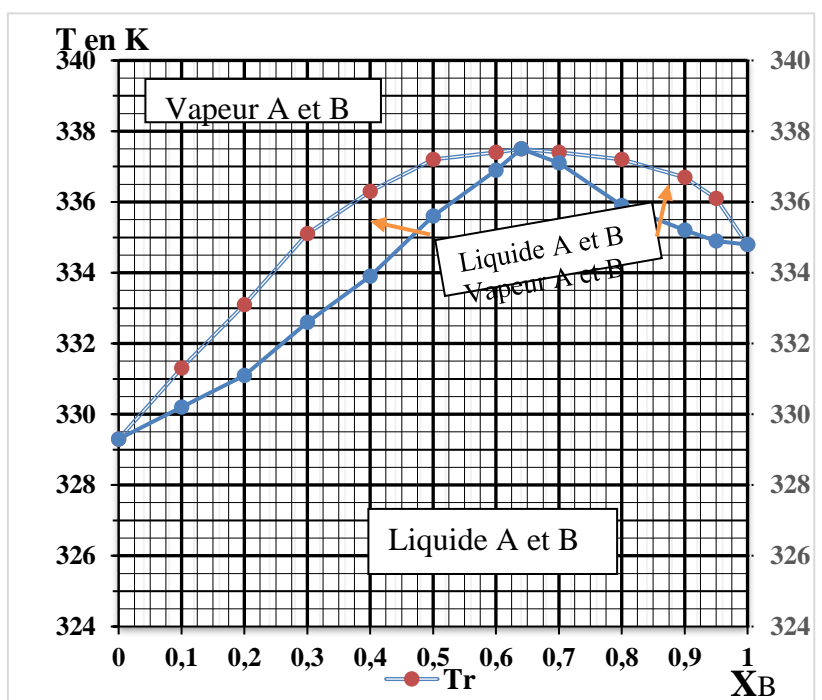
c) Déterminer les températures d'ébullition de A et de B.

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

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 CH_3Cl 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.

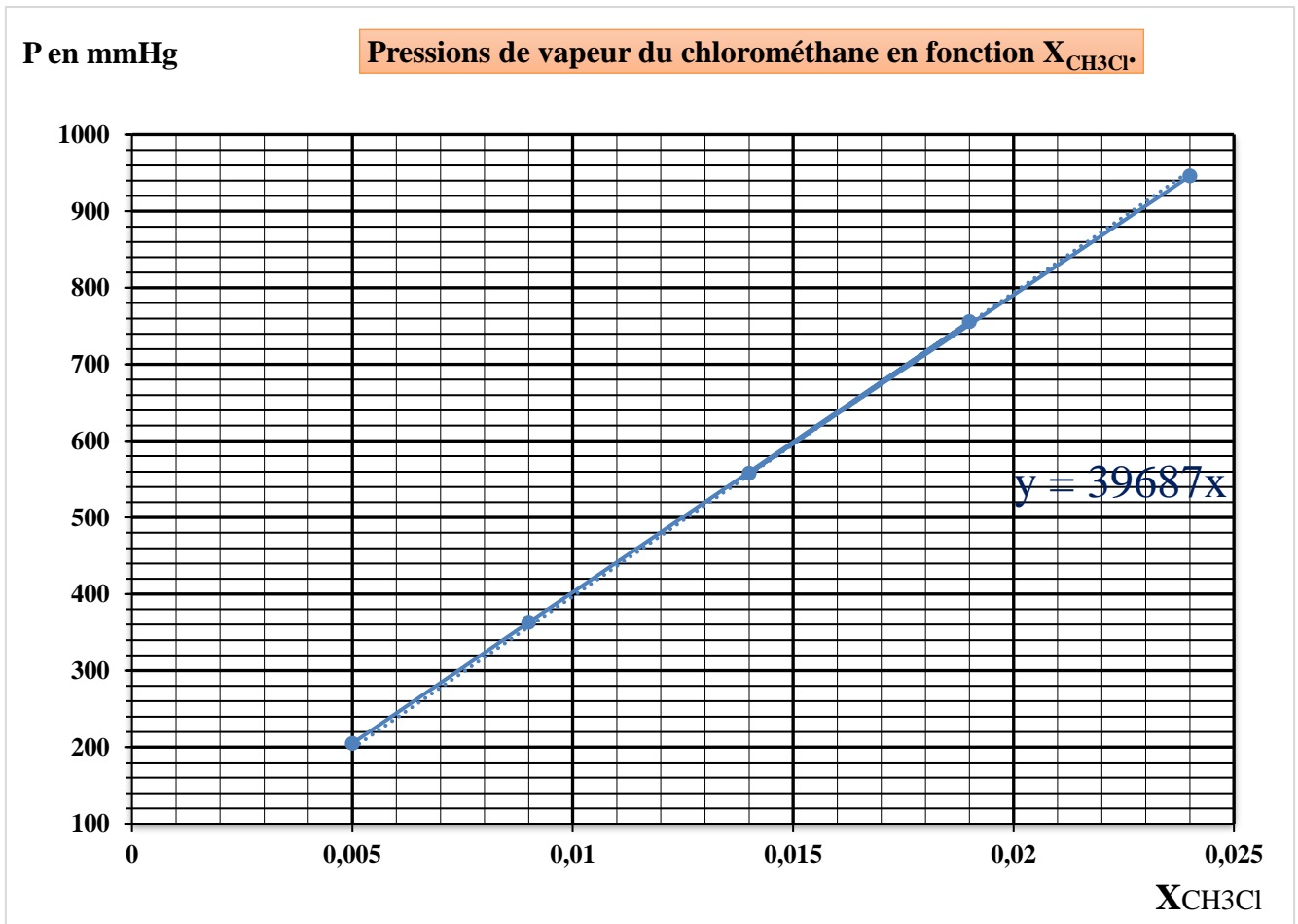
$$P_i = x_i \cdot k_i$$

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

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

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

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