



TD N°1 de Thermodynamique chimique

Exercice 1 :

On considère un système formé d'un récipient séparé en trois compartiments (grâce à deux cloisons diathermanes) qui contiennent respectivement, à la même pression P et à la même température T , n_1 moles du gaz A_1 , n_2 moles du gaz A_2 et n_3 moles du gaz A_3 .

- 1°) Rappeler l'expression générale de la variance et donner sa valeur. Conclure.
- 2°) Donner l'expression de l'enthalpie libre du système en fonction de n_i , T et P .
- 3°) On retire les deux cloisons qui séparent les trois compartiments du système.
 - a) Donner l'expression de $G_{\text{système}}$ en fonction de n_i , T , P et x_i .
 - b) Déterminer les variations d'énergie interne ΔU et d'enthalpie ΔH du système.
 - c) Déterminer la variation d'enthalpie libre ΔG du système.
 - d) Déterminer la variation d'entropie ΔS du système.
 - e) Application numérique: $T = 273 \text{ K}$, $n_1 = 1 \text{ mol}$, $n_2 = 2 \text{ mol}$, $n_3 = 1 \text{ mol}$.

Exercice 2 :

- 1°) Rappeler la relation générale de Clapeyron relative à l'équilibre entre deux phases et donner son expression dans le cas de changement de phase relative à l'équilibre liquide / gaz et solide / gaz.
- 2°) À partir de la relation de Clapeyron liant la pression et la température à l'équilibre de changement de phase entre une phase condensée et la phase gazeuse, établir la relation de Clausius – Clapeyron.
- 3°) La variation d'enthalpie de vaporisation de l'eau (ΔH_{vap}) en fonction de la température est donnée par l'équation suivante:

$$\Delta H_{\text{vap}} = -52T_{\text{vap}} + 5,98 \times 10^4 \quad (\text{J.mol}^{-1})$$

En négligeant le volume molaire de l'eau liquide devant celui de l'eau vapeur et en considérant que l'eau vapeur peut être assimilée à un gaz parfait, exprimer la pression de vaporisation P_{vap} en fonction de T_{vap} .

- 4°) En déduire la température d'ébullition de l'eau à 2500 m d'altitude où règne une pression de 0,75 bar.

Exercice 3 :

Aux alentours du point triple, la tension de vapeur saturante de l'anhydride sulfureux (SO_2) solide en fonction de la température est donnée par l'équation suivante :

$$\log P_{\text{mmHg}} = \frac{-1871,2}{T} + 10,59$$

et la tension de vapeur saturante de SO_2 liquide en fonction de la température est donnée par :

$$\log P_{\text{mmHg}} = \frac{-1425,7}{T} + 8,32$$

- 1°) Déterminer la variance en tous les points du diagramme que l'on schématisera (sans respecter l'échelle).
- 2°) Calculer les coordonnées du point triple de SO_2 .
- 3°) Calculer à la température du point triple les enthalpies standard de sublimation, vaporisation et de fusion de SO_2 (on suppose qu'elles sont indépendantes de la température).
- 4°) Déterminer l'enthalpie libre standard de fusion autour du point triple.
- 5°) Calculer la température normale d'ébullition de SO_2 .

Données : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$



TD N°2 de Thermodynamique chimique

Exercice 1:

On veut préparer un litre d'une solution d'eau (1) et d'éthanol (2) en mélangeant 600 ml de (1) et 400 ml de (2) (noté solution A).

- 1°) Montrer en faisant les calculs nécessaires qu'on ne peut pas y arriver.
- 2°) Quels sont alors les volumes de (1) et de (2) qu'il faut mélanger pour obtenir un mélange de la même composition que la solution A et ayant un volume exactement égale à 1 litre.
- 3°) On considère une solution B de ces deux constituants de composition $x_1 = 0,75$.
Sachant que 1 Kg de cette solution contient 10 moles de constituant (2) calculer sa masse volumique.

Données

Volumes molaires partiels \bar{V}_1 et \bar{V}_2 pour quelques valeurs de x_2 .

x_2 fraction molaire de l'éthanol	0,1	0,13	0,17	0,25
\bar{V}_1 (ml/mol)	18,00	17,95	17,80	17,56
\bar{V}_2 (ml/mol)	52,52	54,00	54,83	55,76

Masses volumiques: $\rho_1 = 1 \text{ g.cm}^3$; $\rho_2 = 0,785 \text{ g.cm}^3$

Masses molaires: $M_1 = 18 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_2 = 46 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 2:

Soit une solution réelle composée d'éthanol (noté A) et d'eau (noté B). L'étude de la variation de volume molaire du mélange ΔV_m en fonction de la fraction molaire x_B à 25 °C montre que pour $x = x_B = 0,5$, les points d'intersection de la tangente à la courbe parabolique de ΔV_m avec l'axe des ordonnées sont $-0,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour $x_B = 0$ et $-1,35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour $x_B = 1$.

- 1°) Donner l'expression de la variation de volume molaire du mélange ΔV_m en fonction de la fraction molaire x_B .
- 2°) Tracer la courbe $\Delta V_m = f(x_B)$ sans respecté l'échelle, et indiquer les points donnés dans l'énoncé.
- 3°) Déterminer les volumes molaires partiels de l'eau et de l'éthanol dans ce mélange équimolaire, à 25°C.
- 4°) Calculer le volume de la solution obtenue en mélangeant 5 mol d'éthanol et 5 mol d'eau.
- 5°) Quelle est la variation de volume lors du mélange ? Conclure.



TD N°3 de Thermodynamique chimique

Exercice 1:

Le volume d'une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl dans un kilogramme d'eau, de molalité m_2 , a été mesuré à 25 °C et sous la pression de 1 bar, fournissant l'équation empirique:

$$V = 1001,38 + 16,62 m_2 + 1,77 m_2^{3/2} + 0,12 m_2^2$$

Où le volume est ainsi calculé en ml pour une molalité exprimée en mol·kg⁻¹. La masse molaire de l'eau sera prise à $M_1 = 18,015 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (l'indice 1 repère l'eau et l'indice 2 repère le chlorure de sodium).

- 1°) Exprimer le volume molaire partiel de NaCl, noté \bar{V}_2 , en fonction de m_2 .
- 2°) Donner sa valeur pour $m_2 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, pour $m_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ et pour une solution infiniment diluée.
- 3°) Comparer ces valeurs au volume molaire de NaCl solide qui est de $V_2^* = 30 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 4°) Montrer que: $\bar{V}_1 - V_1^* = -M_1 \int_0^{\bar{V}_2} m_2 \cdot d\bar{V}_2$ ou V_1^* est le volume molaire de l'eau pure.
- 5°) En déduire l'expression du volume molaire partiel de l'eau dans ce mélange.
- 6°) Quelle est sa valeur pour $m_2 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, pour $m_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ et pour une solution infiniment diluée ?

Exercice 2:

On considère un mélange liquide - vapeur constitué pour la phase liquide de cyclohexane pur, et pour la phase vapeur d'un mélange eau-cyclohexane.

- 1°) En partant de la définition du potentiel chimique μ_i pour un constituant i, établir une expression reliant μ_i à l'enthalpie molaire partielle \bar{H}_i et l'entropie molaire partielle \bar{S}_i du même constituant i.
- 2°) Exprimer le potentiel chimique du cyclohexane $\mu_{2,vapeur}(T,P)$ dans la phase vapeur supposée parfaite en fonction de $\mu_{2,vapeur}^*(T,P)$, potentiel chimique du cyclohexane gaz parfait pur sous la pression totale P et à la température T et $y_{2,vapeur}$, fraction molaire du cyclohexane dans la vapeur.
- 3°) Que devient cette expression pour un gaz réel ?
- 4°) Exprimer la condition d'équilibre entre les différentes phases pour le constituant cyclohexane.

Exercice 3:

Soit une solution idéale de deux liquides (1) et (2) en équilibre avec sa vapeur (assimilée à un gaz parfait) qui la surmonte.

- 1°) Donner l'expression du potentiel chimique du constituant (i) de la phase liquide supposée idéale.
- 2°) Montrer que la pression partielle du constituant (i) dans la phase vapeur est : $P_i = x_i P_i^*$

On considère le mélange liquide de 900 g d'eau et 80 g de méthanol à la température uniforme de 20 °C. Les pressions de vapeur saturante de l'eau et du méthanol sont respectivement 18 et 94 mmHg, à 20°C.

- 3°) Déterminer la pression totale du mélange gazeux qui surmonte la solution, supposée idéale.
- 4°) Calculer la fraction molaire des constituants (1) et (2) dans la phase vapeur. Conclure.

Corrigé de TD 3

Exercice 1 :

Soit une solution composée de 1Kg d'eau (1) et de m_2 moles/kg de NaCl (2).

1°) L'expression de volume molaire partiel \bar{V}_2 , en fonction de m_2 :

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial m_2} \right)_{T,P,m_1} = 16,62 + 2,655 m_2^{1/2} + 2,24 m_2$$

2°) Pour $m_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, pour $m_2 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ et pour une solution infiniment diluée on obtient :

$$\text{Pour } m_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} : \bar{V}_2 =$$

$$\text{Pour } m_2 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} : \bar{V}_2 =$$

$$\text{Quand } m_2 \rightarrow 0 \quad \bar{V}_2 \rightarrow \bar{V}_2^\infty = 16,62 + 1,77 m_2^{1/2} + 0,12 m_2$$

2°) Comparer ces valeurs au volume molaire de NaCl solide qui est de $V_2^* = 30 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$V_2^* = 30 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}$ est très différent de \bar{V}_2^∞ (NaCl).

$$\theta V_2 = \frac{V - m_1 V_1^*}{m_2} = 16,62 + 0,177 m_2^{1/2} + 0,12 m_2$$

$$\text{Quand } m_2 \rightarrow 0, \quad \theta V_2 = \bar{V}_2^\infty$$

4°) Montrer que: $\bar{V}_1 - V_1^* = -M_1 \int_0^{\bar{V}_2} m_2 \cdot d\bar{V}_2$ ou V_1^* est le volume molaire de l'eau pure.

$$\text{Relation de Gibbs Duhem : } \sum_1^n n_i d\bar{V}_i = 0 \Rightarrow \bar{V}_1 = V_1^* - M_1 \int_0^{n_2} m_2 d\bar{V}_2$$

5°) En déduire l'expression du volume molaire partiel de l'eau dans ce mélange.

$$\Rightarrow \bar{V}_1 = V_1^* - 18,015 \cdot 10^{-3} \int_0^{n_2} m_2 (2,24 + 1,327 m_2^{-1/2}) dm_2$$

$$\Rightarrow \bar{V}_1 = V_1^* - 18,015 \cdot 10^{-3} \left(\frac{2,24}{2} [m_2^2]_0^{m_2} + \frac{1,327 \cdot 2}{3} \left[m_2^{3/2} \right]_0^{m_2} \right)$$

$$\Rightarrow \bar{V}_1 = 18,04 - \left(18,015 \cdot 10^{-3} \left(1,12 m_2^2 + 0,884 m_2^{3/2} \right) \right)$$

6°) Quelle est sa valeur pour $m_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, pour $m_2 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ et pour une solution infiniment diluée ?

$$\text{Pour } m_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} : \bar{V}_1 =$$

$$\text{Pour } m_2 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} : \bar{V}_1 =$$

$$\text{Quand } m_2 \rightarrow 0 \quad \bar{V}_1 \rightarrow \bar{V}_1^\infty = 18,04 \text{ ml/mol}$$

Exercice 2:

1°) En partant de la définition de potentiel chimique μ_i pour un constituant i, établir une expression reliant μ_i à l'enthalpie molaire partielle \bar{H}_i et l'entropie molaire partielle \bar{S}_i du même constituant i.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial (H - TS)}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial TS}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$$

2°) Exprimer le potentiel chimique du cyclohexane $\mu_2^v(T,P)$ dans la phase vapeur supposée parfaite en fonction de $\mu_2^{*v}(T,P)$, potentiel chimique du cyclohexane gaz parfait pur sous la pression totale P et à la température T et x_2^v , fraction molaire du cyclohexane dans la vapeur.

$$\mu_2(T,P) = \mu_2^*(T,P) + RT \ln x_2$$

Où x_2 représente la fraction molaire du cyclohexane (2) dans la phase gazeuse.

3°) Que devient cette expression pour un gaz réel ?

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^*(T,P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

Plus la valeur de ce coefficient d'activité s'approche de 1, plus le gaz réel a un comportement proche de celui d'un gaz parfait.

4°) Exprimer la condition d'équilibre entre les différentes phases pour le constituant cyclohexane.

$$\mu_{2,liq}^*(T,P) = \mu_{2,vap}^*(T,P) + RT \ln x_2$$

Exercice 3:

1°) Donner l'expression du potentiel chimique du constituant i de la phase liquide supposée idéale.

$$\mu_{i, liq} = \mu_{i, liq}^o + RT \ln x_i$$

2°) Montrer que : $P_i = x_i P_i^*$

A l'équilibre on a l'égalité du potentiel chimique du constituant i de deux phases :

$$\mu_{i, liquide}(T,P) = \mu_{i, gaz}(T,P) \quad \text{(Eq. 1)}$$

$$\mu_{i, liq} = \mu_{i, liq}^o + RT \ln x_i$$

$$\mu_{i, gaz} = \mu_{i, gaz}^o + RT \ln P_i$$

$$\mu_{i, liq}^o + RT \ln x_i = \mu_{i, gaz}^o + RT \ln P_i$$

Dans le cas où le constituant (i) est pur ($x_i = 1$ et $P_i = P_i^*$), l'équation 1 devient :

$$\mu_i^o \text{ liq} + 0 = \mu_i^o \text{ gaz} + RT \ln P_i^*$$

$$\mu_i^o \text{ liq} + RT \ln x_i = \mu_i^o \text{ gaz} + RT \ln P_i^* + RT \ln x_i = \mu_i^o \text{ gaz} + RT \ln P_i$$

Donc : $\ln P_i^* + \ln x_i = \ln P_i$ D'où la loi de Raoult pour une solution idéale: $P_i = x_i P_i^*$

3°) Déterminer la pression totale du mélange gazeux qui surmonte la solution, supposée idéale.

$$P_{\text{tot}} = 21,55 \text{ mmHg.}$$

4°) Déterminer la fraction molaire des constituants 1 et 2 dans la phase vapeur. Conclure.

$$\text{Pour H}_2\text{O} : x_{1 \text{ gaz}} = x_{\text{eau}} = P_1 / P_{\text{tot}} = 17,136 / 21,554 = 0,795$$

$$\text{Pour CH}_3\text{OH} : x_{2 \text{ gaz}} = x_{\text{MetOH}} = P_2 / P_{\text{tot}} = 4,418 / 21,554 = 0,205$$

Donc : $x_{\text{méthanol gaz}} \approx 4 x_{\text{méthanol liquide}} \Rightarrow \text{une grande quantité de CH}_3\text{OH est volatil.}$

cours en ligne
[Sites.google.com/site/saborpcmath/](https://sites.google.com/site/saborpcmath/)
 par whatsapp: 0638148874
 FACEBOOK: SABOR PC



TD N°4 de Thermodynamique chimique

Exercice 1:

On considère l'équilibre liquide – vapeur pour le mélange acétone + chloroforme à 35 °C. Le tableau suivant représente les valeurs expérimentales des pressions partielles d'acétone (noté P_1) et de chloroforme (noté P_2) pour différentes fractions molaires de chloroforme en phase liquide (x_2) :

x_2	0	0,04	0,20	0,40	0,60	0,80	0,95	1
P_2 (mmHg)	0	7	35	82	142	219	278	293
P_1 (mmHg)	347	333	270	185	102	37	9,2	0

- 1°) Sachant que les températures d'ébullition de ces deux corps purs sont de 61,2 °C et 56,2 °C à une pression égale à 1atm. Attribuer ces deux températures en justifiant votre réponse.
- 1°) a) Tracer les courbes de P_1 et P_2 en fonction de x_2 .
b) Calculer la pression totale en chaque point et tracer sur le même graphe P_{tot} en fonction de x_2 .
c) En déduire la pression à laquelle commence à bouillir, à 35 °C, un mélange ayant une fraction molaire en chloroforme égale à 0,15.
d) Le mélange est-il idéal ? Justifier.
- 2°) a) En supposant le mélange idéal, exprimer la pression totale en fonction des pressions de vapeur saturante des deux constituants.
b) Tracer cette courbe sur le même graphe.
- 3°) a) Vérifier que le mélange suit la loi de Raoult pour le constituant en excès et la loi de Henry pour l'autre constituant.
b) Calculer les coefficients d'activité de Raoult pour les points expérimentaux.
c) Déterminer pour chaque constituant la valeur de sa constante de Henry.
- 4°) Pour une mole du mélange précédent de composition $x_2 = 0,6$ et à $T = 35$ °C, calculer :
a) $\Delta G_{\text{mélange}}$, $\Delta S_{\text{mélange}}$ et $\Delta H_{\text{mélange}}$ dans le cas où le mélange est supposé idéal.
b) $\Delta G_{\text{mélange}}$ dans le cas où le mélange n'est pas considéré comme idéal.

Exercice 2:

A 1Kg d'un solvant volatil (1) de masse molaire M_1 , de pression de vapeur saturante P_1^* (à la température d'ébullition T_1^*) et de chaleur latente de vaporisation ΔH_1 , on ajoute un soluté (2) non volatil de molalité m_2 . Cette solution diluée, caractérisée par la fraction molaire x_2 du soluté, se comporte comme une solution idéale.

- 1°) Déterminer l'abaissement relatif de la pression de vapeur saturante en fonction de m_2 , M_1 et P_1^* .
- 2°) Exprimer l'élévation de la température d'ébullition de la solution en fonction de m_2 , M_1 , ΔH_1 et T_1^* .
- 3°) *Application:* On considère une solution aqueuse de chlorure de sodium. Sachant que cette solution bout sous une atmosphère à 100,143°C, calculer la concentration massique de cette solution.

Données : $\Delta H_1^\circ = 2250 \text{ KJ.kg}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 3:

I. Dans 100 grammes de benzène pur (*constituant 1*) on ajoute 1,15 g de naphthalène (*constituant 2*). La solution résultante a un point de congélation de 4,94 °C. La température de congélation du benzène pur est 5,4 °C.

1°) Déterminer l'expression de l'abaissement cryoscopique ΔT_1 en fonction de la constante liée au benzène K_{cong} , et la molalité m_2 .

2°) Sachant que K_{cong} (benzène pur) = 5,12 K.kg.mol⁻¹, calculer la masse molaire du naphthalène.

Exercice 4:

II. Les pressions osmotiques de solutions de différentes concentrations massiques de protéine dans l'eau à 293 K sont données dans le tableau ci-dessous. Les pressions sont exprimées en termes de hauteurs de solution (que l'on assimilera à de l'eau) qui contrebalancent la pression osmotique.

C_2 (g/l)	5	10	15	20	25	30
h (cm)	1,95	4,05	6,25	8,60	11,10	13,75

1°) Déterminer la masse molaire de cette protéine.

2°) Calculer l'abaissement cryométrique pour une solution de protéine à 20 g/l dans l'eau.

Données:

$g = 9,80 \text{ m.s}^{-2}$; $d_{\text{Hg}} = 13,60$; $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$; $\Delta H_{fus}^\circ = 6010 \text{ J.mol}^{-1}$; $T_{fus} = 273,2 \text{ K}$

Corrigé de TD4

Exercice 1:

On considère l'équilibre liquide – vapeur pour le mélange acétone + chloroforme à 35 °C. Le tableau suivant représente les valeurs expérimentales des pressions partielles d'acétone (noté P_1) et de chloroforme (noté P_2) pour différentes fractions molaires de chloroforme en phase liquide (x_2) :

x_2	0	0,04	0,2	0,4	0,6	0,8	0,95	1
P_2 (mmHg)	0	7	35	82	142	219	278	293
P_1 (mmHg)	347	333	270	185	102	37	9,2	0

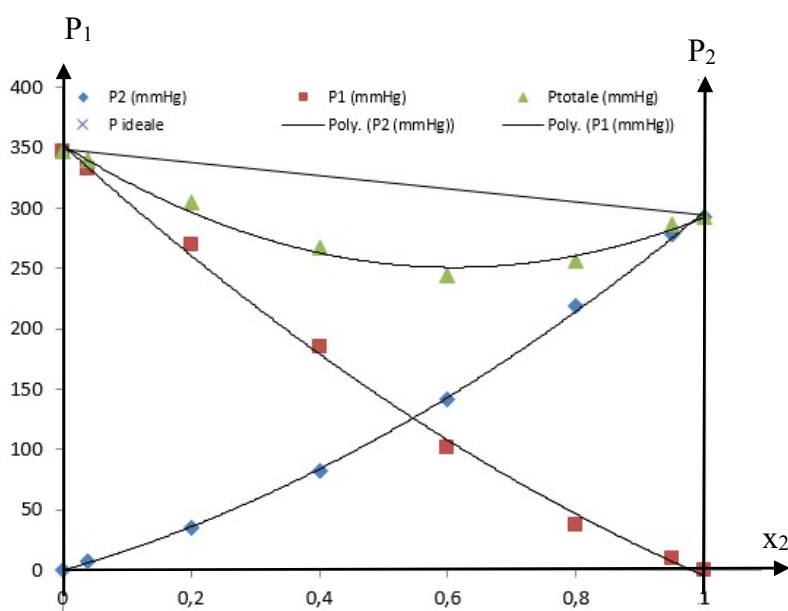
1°) Les températures d'ébullition de ces deux corps purs, sous 1bar, sont de 61,2 °C et 56,2 °C; attribuer ces deux températures en justifiant votre choix.

Pour $x_2 = 0$ on a l'acétone pur donc $P_1^* = P_{\text{acétone}}^* = 347$ mmHg et

Pour $x_2 = 1$ on a le chloroforme pur donc $P_2^* = P_{\text{chloroforme}}^* = 293$ mmHg.

Puisque $P_1^* > P_2^*$ alors l'acétone est plus volatil que le chloroforme, d'où $T_{\text{ébu}}(\text{acétone}) = 52,6$ °C et $T_{\text{ébu}}(\text{chloroforme}) = 61,2$ °C.

2°) a) Tracer les courbes de P_1 et P_2 en fonction de x_2 .



b) Calculer la pression totale en chaque point et tracer sur le même graphe P_{tot} en fonction de x_2 .

x_2	0	0,04	0,2	0,4	0,6	0,8	0,95	1
P_{totale} (mmHg)	347	340	305	267	244	256	287,2	293

- la courbe $P_{\text{totale}} = f(x_2)$: Voir la figure ci-dessus,

c) En déduire la pression à laquelle commence à bouillir, à 35 °C, un mélange ayant une fraction molaire en chloroforme égale à 0,15.

Pour $x_2 = 0,15$ on a $P_{\text{ébu}} = 315$ mmHg.

d) Le mélange est-il idéal ?

D'après les courbes, on constate que le mélange liquide n'est pas idéal parce que les courbes s'écartent notablement de la droite représentant la loi de Raoult.

2°) a) En supposant le mélange idéal, exprimer la pression totale en fonction des pressions de vapeur saturante des deux constituants.

$$P_{\text{tot}} = P_1^* + x_2(P_2^* - P_1^*) \quad \text{Equation d'une droite}$$

b) Tracer cette courbe sur le même graphe. $P_{\text{tot}} = f(x_2)$

$$P_{\text{tot}} = P_1^* + x_2(P_2^* - P_1^*) = -54 x_2 + 347 \quad \text{Equation d'une droite décroissante.}$$

$$\text{Pour } x_2 = 0 \quad P_{\text{tot}} = P_1^* = 347 \text{ mmHg}$$

$$\text{Pour } x_2 = 1 \quad P_{\text{tot}} = P_2^* = 293 \text{ mmHg}$$

Voir la figure ci-dessus

3°) a) Vérifier que le mélange suit la loi de Raoult pour le constituant en excès et la loi de Henry pour l'autre constituant.

Dans le cas de la solution réelle très diluée le solvant suit la loi de Raoult pour une solution idéale et simultanément le soluté suit la loi de Henry.

Dans ce cas :

Pour le constituant en excès on a $n_1 \gg n_2$ c-à-d $x_1 \gg x_2$ donc $x_1 \rightarrow 1$ et $x_2 \rightarrow 0$,

Donc le constituant en excès peut être considéré comme solvant ($x_1 \rightarrow 1$) et donc la Loi de Raoult pour une solution idéale est vérifiée : $P_1 = x_1 P_1^*$ et simultanément la loi de Henry s'applique pour l'autre constituant (constituant minoritaire $x_2 \rightarrow 0$) : $P_2 = K_2^H x_2 = K_2^H (1 - x_1)$

b) Calculer les coefficients d'activité de Raoult pour les points expérimentaux.

En appliquant la loi de Raoult pour une solution réelle ($P_i = a_i P_i^* = \gamma_i x_i P_i^*$), on peut calculer les coefficients d'activité de Raoult pour les points expérimentaux.

$$\gamma_i = P_i / x_i P_i^*$$

x_2	0	0,04	0,2	0,4	0,6	0,8	0,95	1
γ_1	1	0,99	0,97	0,89	0,73	0,53	0,53	-
γ_2	-	0,60	0,59	0,70	0,81	0,93	0,99	1

c) Déterminer pour chaque constituant la valeur de sa constante de Henry.

Loi de Henry : Pour $x_i \rightarrow 0$ on a $P_i = x_i \times K_i^H$

$$* \text{ Pour } x_1 \rightarrow 0 \quad K_1^H = P_1 / x_1 = 9,2 / 0,05 = 184 \text{ mmHg}$$

$$* \text{ Pour } x_2 \rightarrow 0 \quad K_2^H = P_2 / x_2 = 7 / 0,04 = 175 \text{ mmHg}$$

4°) On considère une mole du mélange précédent de composition $x_2 = 0,6$ et à $T = 35^\circ\text{C}$. Calculer :

a) ΔG_m , ΔS_m et ΔH_m dans le cas où le mélange est supposé idéal.

$$\Delta G_{\text{mélange}} = RT \sum x_i \ln x_i = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = -1,722 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{mélange}} = -R \sum x_i \ln x_i = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = 5,59 \text{ J.k}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{mélange}} = \Delta G_{\text{mélange}} + T \Delta S_{\text{mélange}} = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

b) ΔG_m dans le cas où le mélange n'est pas considéré comme idéal.

$$\Delta G_{\text{mélange}} = RT \sum x_i \ln \gamma_i x_i = RT (x_1 \ln \gamma_1 x_1 + x_2 \ln \gamma_2 x_2) = -2,368 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



**EXAMEN DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE
FILIERE SMC, SEMESTRE 4**

Durée : 1H30min

QUESTIONNAIRE A

- ❖ Inscrire sur la feuille de réponse votre CNE avec 10 chiffres sans le tiret dans la zone « CNE ».
- ❖ Inscrire votre Nom et Prénom en caractère majuscules dans les zones respectives.
Attention le Nom de famille en premier.

I. Questions de cours

Q1. La relation de Clausius-Clapeyron relative à l'équilibre de vaporisation est :

- A/ $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}\Delta V_{vap}}$
B/ $\left(\frac{d\ln P}{dT}\right)_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT_{vap}^2}$
 C/ $\left(\frac{d\ln P}{dT}\right)_{vap} = \frac{-\Delta H_{vap}}{RT_{vap}^2}$
 D/ $\left(\frac{d\ln P}{dT}\right)_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{RP_{vap}^2}$
 E/ Autre

Q2. Le potentiel chimique du constituant (i) dans un mélange idéal de liquides à la température T est:

- A/ $\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \gamma_i P_i$
B/ $\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$
 C/ $\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \gamma_i n_i$
D/ $\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i$
 E/ Autre

Q3. L'expression de l'enthalpie libre de mélange dans le cas d'une solution liquide idéale est :

- A/ $\Delta G_{mélange} = RT \sum_i n_i \ln x_i$
 B/ $\Delta G_{mélange} = RT \sum_i x_i \ln x_i$
 C/ $\Delta G_{mélange} = RT \sum_i n_i \ln a_i$
 D/ $\Delta G_{mélange} = RT \sum_i x_i \ln a_i$
 E/ Autre

Q4. Laquelle des propriétés colligatives ci-dessous est juste :

- A/ L'abaissement cryoscopique dépend de la nature de soluté mis en solution.
 B/ La cryoscopie est l'étude de l'abaissement de la température de soluté.
C/ La cryoscopie est l'étude de l'abaissement de la température du solvant.
 D/ L'augmentation ébulioscopique dépend de la nature de soluté mis en solution.
 E/ Aucune réponse juste.

Q5. L'expression de l'abaissement cryoscopique est :

- A/ $\Delta T_{fus} = K_{fus} m$ avec m = molalité du soluté
 B/ $\Delta T_{fus} = K_{fus} m$ avec $m_{soluté}$ = masse du soluté
 C/ $\Delta T_{fus} = K_{fus} m$ avec $m_{solvant}$ = molalité du solvant
 D/ $\Delta T_{fus} = K_{fus} m$ avec $m_{solvant}$ = molarité du soluté
 E/ Autre

Q6. La pression osmotique π est donnée par la relation :

- A/ $\pi = \frac{RTm}{V}$ avec m = molalité du soluté
 B/ $\pi = \frac{RTm}{V}$ avec m = masse du soluté
C/ $\pi = \frac{RTn}{V}$ avec n = molarité du soluté
 D/ $\pi = \frac{RTm}{V}$ avec m = molalité du solvant
 E/ Autre

II. Etude de l'équilibre liquide/vapeur

Les pressions des vapeurs saturantes de toluène pur à $T_1 = 52^\circ\text{C}$ et $T_2 = 69,5^\circ\text{C}$ sont respectivement $P_{\text{vap}1} = 100 \text{ mmHg}$ et $P_{\text{vap}2} = 200 \text{ mmHg}$.

Q7. Quelle loi peut-on utiliser pour trouver la pression de vapeur du toluène à 60°C ?

- A/ loi de Clapeyron
- B/ loi de Clausius-Clapeyron
- C/ loi de Gibbs-Helmholtz
- D/ loi de Raoult
- E/ Autre

Q8. En tenant compte des incertitudes, l'enthalpie de vaporisation du toluène, considérée comme constante est :

- A/ $\Delta H_{\text{vap}} = 1,97 \text{ KJ/mol}$
- B/ $\Delta H_{\text{vap}} = 73,27 \text{ KJ/mol}$
- C/ $\Delta H_{\text{vap}} = 0,53 \text{ KJ/mol}$
- D/ $\Delta H_{\text{vap}} = 36,6 \text{ KJ/mol}$
- E/ $\Delta H_{\text{vap}} = - 73,27 \text{ KJ/mol}$

Q9. Calculer la pression de vapeur saturante du toluène à 60°C .

- A/ $P^*_T = 4,93 \text{ mmHg}$
- B/ $P^*_T = 4,60 \text{ mmHg}$
- C/ $P^*_T = 1,38 \text{ mmHg}$
- D/ $P^*_T = 138,5 \text{ mmHg}$
- E/ $P^*_T = 4,6 \cdot 10^2 \text{ mmHg}$

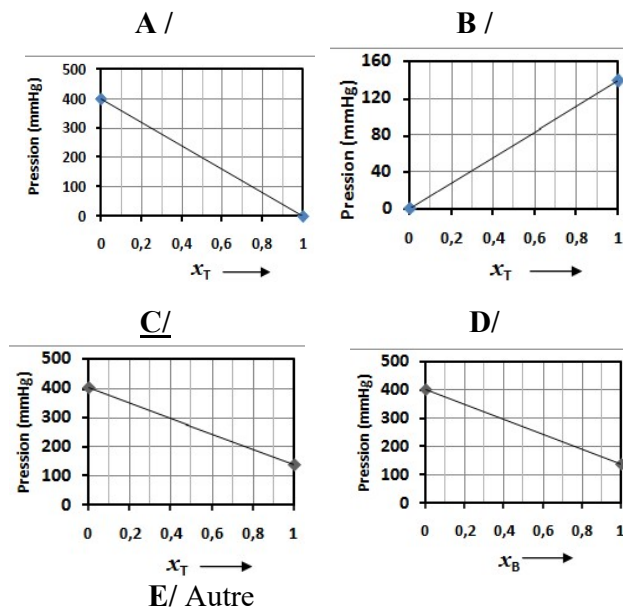
On dispose d'un mélange de benzène et de toluène à 40 % molaire de benzène ($x_B = 0,4$). En vue d'une séparation éventuelle de ces deux constituants on se propose de construire le diagramme d'équilibre liquide/vapeur du mélange benzène/toluène à 60°C . La pression de vapeur saturante du benzène pur à 60°C est égale à $P^*_B = 400 \text{ mmHg}$.

On considère que le mélange benzène/toluène constitue solution idéale.

Q10. Montrer que l'expression de la pression de vapeur saturante totale est une droite d'équation :

- A/ $P = P^*_B + P^*_T$
- B/ $P = x_B (P^*_B - P^*_T) + P^*_T$
- C/ $P = x_B (P^*_B + P^*_T) - P^*_T$
- D/ $P = x_T (P^*_B - P^*_T) + P^*_T$
- E/ Autre

Q11. La courbe de la pression totale d'équilibre pour le mélange benzène-toluène en fonction de la composition du liquide est :



Q12. la vapeur saturante en équilibre avec le mélange liquide à $x_{B(\text{liquide})} = 0,4$ est considérée comme un mélange de gaz parfaits.

les fractions molaires de benzène (y_B) et de toluène (y_T) dans la vapeur saturante sont :

- A/ $y_B = 0,66$; $y_T = 0,34$
- B/ $y_B = 0,34$; $y_T = 0,66$
- C/ $y_B = 0,98$; $y_T = 0,02$
- D/ $y_B = 0,02$; $y_T = 0,98$
- E/ Autre

Q13. Sur la base de précédents questions on déduit que:

- A/ Le Toluène est plus volatil que le Benzène.
- B/ Le Benzène et le Toluène sont de volatilité identique
- C/ Le Benzène est totalement volatil.
- D/ Le Benzène est plus volatil que le Toluène.
- E/ Autre

III. Propriétés colligatives

La pression de vapeur de l'éther pur à 293K est $P^*_1 = 445 \text{ mmHg}$. Celle d'une solution de $12,2\text{g}$ d'acide benzoïque (2) dans 100g d'éther est 413mmHg .

Donnée : $M(\text{éther}) = M_1 = 74 \text{ g/mol}$.

Q14. La pression de vapeur saturante de l'acide benzoïque étant négligeable, montrer que l'abaissement de la pression de vapeur saturante de l'éther (1) est :

A/ $\Delta P = x_2 P^*_2$ B/ $\Delta P = x_2 P^*_1$

C/ $\Delta P = x_1 P^*_1$ D/ $\Delta P = x_1 P^*_2$

E/ $\Delta P = x_1 P_{\text{tot}}$

Q15. Calculer x_2 et en déduire l'expression et la valeur de la masse molaire de l'acide benzoïque (M_2) dans l'éther en fonction de M_1 , m_2 et x_2 :

A/ $M_2 = \frac{m_2 M_1}{1000 x_2} = 126 \text{ g/mol}$

B/ $M_2 = \frac{m_2 M_1}{x_2} = 160 \text{ g/mol}$

C/ $M_2 = \frac{m_2 M_1}{x_2} = 116 \text{ g/mol}$

D/ $M_2 = m_2 M_1 x_2 = 68 \text{ g/mol}$

E/ Autre

Une solution de 3,795 g de soufre (soluté de formule chimique inconnu) dans 100 g de bisulfure de carbone (CS_2) bout à 46,66 °C.

La température d'ébullition de bisulfure de carbone pur est $T_{\text{éb}} = 46,30^\circ\text{C}$. La constante ébullioscopique du CS_2 est $K_{\text{eb}} = 2,50 \text{ K.kg.mol}^{-1}$.

Q16. Calculer la masse molaire du soluté inconnu :

A/ $M = 26 \text{ g/mol}$

B/ $M = 106 \text{ g/mol}$

C/ $M = 263,54 \text{ g/mol}$

D/ $M = 206,25 \text{ g/mol}$

E/ Autre

IV. Etude d'un mélange propanol – benzène

Le propanol (1) et le benzène (2) sont deux liquides miscibles en toutes proportions. A $T = 298 \text{ K}$, on étudie l'équilibre liquide-vapeur pour différents mélanges de ces composés à l'état liquide. On adopte les notions suivantes :

x_1 et x_2 : Fractions molaires respectives de propanol et de benzène dans la phase liquide.

y_1 et y_2 : Fractions molaires respectives de propanol et de benzène dans la phase vapeur.

A $T = 298\text{K}$, les pressions de vapeurs saturantes sont pour le propanol pur $P_1^* = 44 \text{ mmHg}$ et pour le benzène pur $P_2^* = 94,4 \text{ mmHg}$.

P_1 (mmHg) et P_2 (mmHg) sont des pressions de vapeurs saturantes respectives de propanol et de benzène dans la phase vapeur saturante à $T = 298 \text{ K}$. Expérimentalement on obtient les résultats suivants :

x_1	0,059	0,146	0,362	0,521	0,700	0,836	0,926
y_1	0,123	0,205	0,255	0,288	0,365	0,470	0,635
P_1	12,9	22,4	27,6	30,5	36,4	39,5	42,2
P_2	91,97	86,86	80,63	75,4	63,32	44,54	24,25

Q17. Calculer pour chaque composé la valeur de sa constante de Henry :

A/ $K_{\text{H1}} = 327,7$ et $K_{\text{H2}} = 218,64$

B/ $K_{\text{H1}} = 218,64$ et $K_{\text{H2}} = 327,7$

C/ $K_{\text{H1}} = 218,64$ et $K_{\text{H2}} = 1242,84$

D/ $K_{\text{H1}} = 45,75$ et $K_{\text{H2}} = 327,7$

E/ Autre

Q18. Pour le mélange ou $x_1 = 0,521$, déterminer le coefficient d'activité de chaque constituant :

A/ $\gamma_1 = 0,69$ et $\gamma_2 = 0,8$

B/ $\gamma_1 = 1,33$ et $\gamma_2 = 1,53$

C/ $\gamma_1 = 1,93$ et $\gamma_2 = 1,67$

D/ $\gamma_1 = 0,55$ et $\gamma_2 = 1,48$

E/ Autre

Q19. Calculer pour une mole d'un mélange caractérisé par $x_1 = 0,521$ supposé réel, l'enthalpie libre de mélange $\Delta G_{\text{mélange}}$:

A/ $\Delta G_{\text{mélange}} = -0,714 \text{ KJ/mol}$

B/ $\Delta G_{\text{mélange}} = -1,346 \text{ KJ/mol}$

C/ $\Delta G_{\text{mélange}} = -0,146 \text{ KJ/mol}$

D/ $\Delta G_{\text{mélange}} = -0,738 \text{ KJ/mol}$

E/ $\Delta G_{\text{mélange}} = 0,714 \text{ KJ/mol}$

Q20. Calculer pour une mole d'un mélange caractérisé par $x_1 = 0,521$ supposé idéal, l'enthalpie libre de mélange $\Delta G_{\text{mélange}}$:

A/ $\Delta G_{\text{mélange}} = -1,71 \text{ KJ/mol}$

B/ $\Delta G_{\text{mélange}} = 1,71 \text{ KJ/mol}$

C/ $\Delta G_{\text{mélange}} = -3,43 \text{ KJ/mol}$

D/ $\Delta G_{\text{mélange}} = -0,69 \text{ KJ/mol}$

E/ $\Delta G_{\text{mélange}} = -5,75 \text{ KJ/mol}$



EXAMEN DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE
FILIERE SMC, SEMESTRE 4
Session Normale 2015-2016
Durée : 1H30min

QUESTIONNAIRE - A -

- ❖ Inscrire sur la feuille de réponse votre CNE avec 10 chiffres sans le tiret dans la zone « CNE ».
- ❖ Inscrire votre Nom et Prénom en caractère majuscules dans les zones respectives. **Attention le Nom de famille en premier.**
- ❖ Pour chaque question, il peut y avoir une réponse juste.
- ❖ La note « 00/20 » du module est une note éliminatoire.

Exercice 1: Questions de cours

Q1. La relation de Clapeyron valable pour tout équilibre entre deux phases est :

$A/ \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_\varphi = \frac{\Delta H_\varphi}{T_\varphi \Delta V_\varphi}$
 $B/ \left(\frac{dP}{dT} \right)_\varphi = \frac{-\Delta H_\varphi}{T_\varphi \Delta V_\varphi}$
 $C/ \left(\frac{dP}{dT} \right)_\varphi = \frac{\Delta H_\varphi}{T_\varphi \Delta V_\varphi}$
 $D/ \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_\varphi = \frac{-\Delta H_\varphi}{RT_\varphi^2}$

Q2. Le potentiel chimique du constituant i dans un mélange idéal de liquides à la température T est:

$A/ \mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i$
 $B/ \mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \gamma_i x_i$
 $C/ \mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \sum_i \ln \gamma_i x_i$
 $D/ \mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \gamma_i P_{totale}$
 $E/ Autre$

Q3. La relation de Gibbs-Duhem à T et P constantes est :

$A/ \sum_i x_i G_i(T, P) = 0$
 $B/ \sum_i \mu_i dn_i(T, P) = 0$
 $C/ \sum_i \mu_i dx_i(T, P) = 0$
 $D/ \sum_i x_i d\mu_i(T, P) = 0$
 $E/ Autre$

Q4. La différentielle du potentiel chimique du constituant i en solution peut s'écrire:

$A/ d\mu_i(T, P) = -\bar{S}_i dT - \bar{V}_i dP$
 $B/ d\mu_i(T, P) = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP$
 $C/ d\mu_i(T, P) = -\bar{S}_i dP - \bar{V}_i dT$
 $D/ d\mu_i(T, P) = -\bar{S}_i dP + \bar{V}_i dT$
 $E/ Autre$

Q5. L'expression de l'entropie de mélange dans le cas d'une solution liquide idéale est :

$A/ \Delta S_{mélange} = -R \sum_i n_i \ln x_i$
 $B/ \Delta S_{mélange} = RT \sum_i x_i \ln x_i$
 $C/ \Delta S_{mélange} = RT \sum_i n_i \ln a_i$
 $D/ \Delta S_{mélange} = -R \sum_i x_i \ln a_i$
 $E/ Autre$

Q6- L'expression de l'enthalpie libre molaire de mélange dans le cas d'une solution réelle est :

$A/ \Delta G_{mélange} = RT \sum_i n_i \ln x_i$
 $B/ \Delta G_{mélange} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i x_i$
 $C/ \Delta G_{mélange} = RT \sum_i x_i \ln x_i$
 $D/ \Delta G_{mélange} = RT \sum_i x_i \ln P_i$
 $E/ \Delta G_{mélange} = -RT \sum_i x_i \ln x_i$

Exercice 2: Corps pur et Diagramme de Phases

Soient $A_1(-78^\circ\text{C} ; 0,54 \text{ atm})$ et $A_2(-58^\circ\text{C} ; 4,37 \text{ atm})$ deux points de la courbe de sublimation de CO_2 pur et $B_1(-10^\circ\text{C} ; 25,98 \text{ atm})$ et $B_2(0^\circ\text{C}, 34,4 \text{ atm})$ deux points de la courbe de vaporisation de CO_2 pur. On suppose que les enthalpies molaires de changement de phase de CO_2 pur sont constantes et sa vapeur est se comporte comme un gaz parfait.

Q7. Calculer les enthalpies molaires de vaporisation et de sublimation de CO_2 pur.

- A/** $\Delta H_{\text{sub}} = 39,30 \text{ KJ/mol}$ et $\Delta H_{\text{vap}} = 20,15 \text{ KJ/mol}$
B/ $\Delta H_{\text{sub}} = -39,30 \text{ KJ/mol}$ et $\Delta H_{\text{vap}} = -16,75 \text{ KJ/mol}$
C/ $\Delta H_{\text{sub}} = 43,83 \text{ KJ/mol}$ et $\Delta H_{\text{vap}} = 16,75 \text{ KJ/mol}$
D/ $\Delta H_{\text{sub}} = 36,42 \text{ KJ/mol}$ et $\Delta H_{\text{vap}} = 16,75 \text{ KJ/mol}$
E/ $\Delta H_{\text{sub}} = -39,30 \text{ KJ/mol}$ et $\Delta H_{\text{vap}} = -20,15 \text{ KJ/mol}$

Q8. En déduire l'enthalpie molaire de fusion de dioxyde de carbone pur.

- A/** $27,08 \text{ KJ/mol}$; **B/** $-22,55 \text{ KJ/mol}$
C/ $19,67 \text{ KJ/mol}$; **D/** $53,17 \text{ KJ/mol}$
E/ $19,15 \text{ KJ/mol}$

Q9. Etablir l'expression P_{sub} en fonction de T_{sub} sous forme de : $\ln P_{\text{sub}} = f(1/T_{\text{sub}})$

- A/** $\ln P_{\text{sub}} = \frac{-3483,15}{T_{\text{sub}}} + 17,67$
B/ $\ln P_{\text{sub}} = \frac{-4383,15}{T_{\text{sub}}} + 21,86$
C/ $\ln P_{\text{sub}} = \frac{4383,15}{T_{\text{sub}}} + 18,91$
D/ $\ln P_{\text{sub}} = \frac{-5274,55}{T_{\text{sub}}} + 26,01$
E/ $\ln P_{\text{sub}} = \frac{-4729,72}{T_{\text{sub}}} + 23,47$

Q10. Etablir l'expression P_{vap} en fonction de T_{vap} sous forme de : $\ln P_{\text{vap}} = f(1/T_{\text{vap}})$.

- A/** $\ln P_{\text{vap}} = \frac{-2015,61}{T_{\text{vap}}} + 10,92$
B/ $\ln P_{\text{vap}} = \frac{2015,61}{T_{\text{vap}}} - 4,40$
C/ $\ln P_{\text{vap}} = \frac{-16749,7}{T_{\text{vap}}} - 66,94$
D/ $\ln P_{\text{vap}} = \frac{-2015,61}{T_{\text{vap}}} + 10,64$

Q11. Calculer les coordonnées du point triple de dioxyde de carbone pur.

- A/** $T_{\text{pt}} = -62^\circ\text{C}$ et $P_{\text{pt}} = 2,96 \text{ atm}$
B/ $T_{\text{pt}} = 216,4^\circ\text{C}$ et $P_{\text{pt}} = 5,08 \text{ atm}$
C/ $T_{\text{pt}} = 211,01^\circ\text{C}$ et $P_{\text{pt}} = 2,96 \text{ atm}$
D/ $T_{\text{pt}} = -56,6^\circ\text{C}$ et $P_{\text{pt}} = 4,98 \text{ atm}$
E/ $T_{\text{pt}} = -55,6^\circ\text{C}$ et $P_{\text{pt}} = 5,2 \text{ atm}$

Q12. Sachant que la densité de CO_2 solide vaut 1,56 et que celle de CO_2 liquide vaut 1,03, calculer la pente $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{fus}}$ de la courbe de fusion au voisinage du point triple.

- A/** $6,265 \text{ atm K}^{-1}$; **B/** $6,265 \cdot 10^6 \text{ atm K}^{-1}$
C/ $-6,265 \cdot 10^6 \text{ atm K}^{-1}$; **D/** $62,65 \text{ atm K}^{-1}$
E/ $6,265 \text{ Pa K}^{-1}$;

Q13. On suppose que la courbe de fusion est assimilée à une droite. Montrer que son expression est :

- A/** $P = 3,55 \cdot 10^3 + 62,65 T$
B/ $P = -13,55 \cdot 10^3 + 62,65 T$
C/ $P = -13,5 \cdot 10^2 + 6,265 T$
D/ $P = 3,59 \cdot 10^2 + 6,265 T$
E/ $P = 354,6 \cdot 10^6 + 6,265 \cdot 10^6 T$

Q14. Le dioxyde de carbone solide subit une transformation isotherme ($T_0 < 215 \text{ K}$) à partir d'un état initial $I_0 (T_0 ; P_0)$. Quelle température T_0 peut-on espérer atteindre sous une pression de 1 atm ?

- A/** $200,5^\circ\text{C}$; **B/** $197,12 \text{ K}$
C/ $-72,49^\circ\text{C}$; **D/** $201,5 \text{ K}$
E/ $-41,21^\circ\text{C}$

Données :

$M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g.mol}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$,
 $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g.cm}^{-3}$

Exercice 3: Etude du mélange C₃H₆O - CHCl₃

A une température T = 35°C, on étudie l'équilibre liquide-vapeur pour différents mélanges binaires de propanone (C₃H₆O) et trichlorométhane (CHCl₃). Le tableau suivant donne les pressions de vapeurs saturantes P₁ (mmHg) et P₂ (mmHg) respectives de propanone (noté 1) et de trichlorométhane (noté 2) dans la phase vapeur.

x ₂	0	0,04	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,95	1
P ₁	347	333	312	270	185	102	39	9,2	0
P ₂	0	7	17	35	82	142	229	278	293

Q15. Déterminer les pressions de vapeurs saturantes de trichlorométhane et propanone à l'état pur :

- A/ P₁* = 102 mmHg et P₂* = 142 mmHg
B/ P₁* = 0 mmHg et P₂* = 293 mmHg
C/ P₁* = 347 mmHg et P₂* = 293 mmHg
D/ P₁* = 347 mmHg et P₂* = 0 mmHg
E/ Autre

Q16. Sur la base de ces données on déduit que :

- A/ Le propanone et le trichlorométhane sont de volatilité identique.
B/ Le propanone est plus volatil que le trichlorométhane.
C/ Le propanone est moins volatil que le trichlorométhane.
D/ Le propanone est volatil et le trichlorométhane non volatil.
E/ Le trichlorométhane est volatil et le propanone non volatil.

On considère que le mélange propanone - trichlorométhane est une solution idéale.

Q17. Montrer que l'expression de la pression totale d'équilibre pour le mélange propanone - trichlorométhane en fonction de la composition du liquide est une droite d'équation :

- A/ P_{tot} = (P₂* - P₁*) x₁ + P₁*
B/ P_{tot} = P₂* + P₁*
C/ P_{tot} = (P₂* + P₁*) x₂ - P₁*
D/ P_{tot} = (P₂* - P₁*) x₂ + P₁*
E/ P_{tot} = (P₂* - P₁*) x₂ + P₂*

Q18. Exprimer la pression totale de vapeur saturante en fonction de la fraction molaire de trichlorométhane (y₂) en phase gazeuse.

- A/ P_{tot} = $\frac{P_1^*}{1 - (P_2^* - P_1^*)y_2}$
B/ P_{tot} = $\frac{P_1^*P_2^*}{(P_2^* - P_1^*)y_2 - P_2^*}$
C/ P_{tot} = $\frac{P_2^*P_1^*}{P_2^* + (P_1^* - P_2^*)y_2}$
D/ P_{tot} = (P₂* - P₁*) y₂ + P₁*
E/ P_{tot} = (P₂* - P₁*) y₂ - P₂*

Q19. Pour la solution idéale de x₂ = 0,6 en équilibre avec sa vapeur (assimilée à un gaz parfait), calculer les fractions molaires de propanone (y₁) et de trichlorométhane (y₂) dans la vapeur.

- A/ y₁ = 0,48 ; y₂ = 0,52
B/ y₁ = 0,28 ; y₂ = 0,72
C/ y₁ = 0,52 ; y₂ = 0,48
D/ y₁ = 0,59 ; y₂ = 0,41
E/ y₁ = 0,41 ; y₂ = 0,59

Q20. Pour le mélange supposé idéal ou x₂ = 0,6 en trichlorométhane, Calculer l'entropie molaire de mélange:

- A/ 5,59 J.K⁻¹.mol⁻¹ ; B/ 7,11 J.K⁻¹.mol⁻¹
C/ 4,24 J.K⁻¹.mol⁻¹ ; D/ 2,55 J.K⁻¹.mol⁻¹
E/ 4,74 J.K⁻¹.mol⁻¹

Par la suite, on considère que le mélange propanone - trichlorométhane n'est pas une solution idéale.

Q21. Calculer pour chaque constituant la valeur de sa constante de Henry :

- A/ K_{H1} = 170 et K_{H2} = 236
B/ K_{H1} = 184 et K_{H2} = 175
C/ K_{H1} = 0,29 et K_{H2} = 0,48
D/ K_{H1} = 255 et K_{H2} = 236
E/ Autre

Q22. Pour le mélange ou $x_2 = 0,6$, déterminer le coefficient d'activité de Raoult de chaque constituant :

- A/ $\gamma_1 = 0,58$ et $\gamma_2 = 0,68$
B/ $\gamma_1 = 0,87$ et $\gamma_2 = 0,68$
C/ $\gamma_1 = 1$ et $\gamma_2 = 1$
D/ $\gamma_1 = 0,73$ et $\gamma_2 = 0,81$
E/ Autre

Q23. Calculer pour une mole d'un mélange caractérisé par $x_2 = 0,6$, l'enthalpie libre de mélange $\Delta G_{\text{mélange}}$:

- A/ $\Delta G_{\text{mélange}} = -1,722 \text{ KJ.mol}^{-1}$
B/ $\Delta G_{\text{mélange}} = -1,999 \text{ KJ.mol}^{-1}$
C/ $\Delta G_{\text{mélange}} = -2,37 \text{ KJ.mol}^{-1}$
D/ $\Delta G_{\text{mélange}} = -1,461 \text{ KJ.mol}^{-1}$
E/ $\Delta G_{\text{mélange}} = +1,722 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Q24. La préparation de ce mélange à T et P constantes à partir de (1) et (2) purs s'accompagne de :

- A/ Aucune variation de l'enthalpie libre.
B/ L'augmentation de l'enthalpie libre.
C/ L'augmentation de l'enthalpie libre molaire.
D/ La diminution de l'enthalpie libre.
E/ Autre

Q25. Pour le mélange ou $x_2 = 0,04$, calculer l'abaissement de la pression de vapeur saturante ΔP_1 due à l'ajout d'une faible quantité de trichlorométhane au propanone pur :

- A/ $\Delta P_1 = x_2 P_1^* = 13,88 \text{ mmHg}$
B/ $\Delta P_1 = (1-x_2) P_1^* = 333,12 \text{ mmHg}$
C/ $\Delta P_1 = x_2 P_1 = 13,32 \text{ mmHg}$
D/ $\Delta P_1 = x_1 P_1 = 319,68 \text{ mmHg}$
E/ $\Delta P_1 = P_1 - P_1^* = -14 \text{ mmHg}$



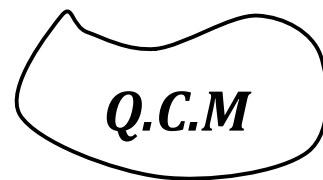


EPREUVE DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Filière SMC, Semestre 4

Session de Rattrapage, 04 juillet 2017

Durée : 2H



- ❖ Inscrire sur la feuille de réponse votre **CNE** avec 10 chiffres sans le tiret dans la zone « **INE** ».
- ❖ Cocher **une seule réponse** pour chaque question.

Exercice 1:

On considère, à 25 °C, un récipient de 5 litres composé de 2 compartiments de volume identique, séparés par une paroi mobile. Le 1^{er} compartiment contient du dihydrogène gazeux sous une pression de 1 atm et le 2^{ème} contient du diazote gazeux sous une pression de 2 atm. On considère que ces gaz se comportent comme des gaz parfaits et on donne $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

- Q1.** Donner l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait i à la température T .
- Q2.** Parmi les expressions citées, laquelle est l'enthalpie libre initiale du système (avant mélange).

Par la suite, on retire la paroi qui sépare les deux compartiments du système.

- Q3.** Calculer le nombre de moles totales et déduire la pression finale du système.
- Q4.** Calculer la variation d'enthalpie libre du système.

Exercice 2 :

Le tableau suivant regroupe les volumes molaires partiels et les pressions des vapeurs saturantes de l'eau (1) et de méthanol (2) en solution binaire à 298K en fonction de la fraction molaire de l'eau (x_1).

Solutions	x_1	$\bar{V}_1 \text{ (cm}^3\text{/mol)}$	$\bar{V}_2 \text{ (cm}^3\text{/mol)}$	$P_1 \text{ (mmHg)}$	$P_2 \text{ (mmHg)}$
(I)	0,91	18,85	26,23	19,6	2,4
(II)	0,73	17,65	31,86	15,8	6,5
(III)	0,57	16,84	37,24	12,5	10,9
(IV)	0,09	13,75	40,67	2,1	21,5

- Q5.** Calculer les volumes d'eau et du méthanol purs nécessaires pour avoir exactement 100 cm³ de la solution (III).
- Q6.** Etablir l'expression du volume de mélange accompagnant la formation de 100 cm³ de solution (III) en fonction de n_1 .
- Q7.** Calculer le volume de mélange (ΔV) accompagnant la formation de 100 cm³ de solution (III).
- Q8.** La formation de cette solution à T et P données à partir de (1) et (2) purs s'accompagne de :
A/ ; B/ ; C/ ou D/
- Q9.** Calculer le coefficient d'activité de méthanol dans la solution (III).
- Q10.** En tenant compte des incertitudes, calculer le volume d'eau qu'il faut ajouter à 100 cm³ de solution (III) pour obtenir la solution (I).
- Q11.** Calculer la constante de Henry de méthanol.
- Q12.** Pour la solution (III), on déduit que l'écart à l'idéalité de ce mélange est: **A/ ; B/ ; C/ ou D/**

Données à 298 K :

	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	Pression de vapeur saturante (mmHg)
Eau pur	$M_1 = 18$	$\rho_1 = 1$	$V_1^* = 18,05$	$P_1^* = 21,8$
Méthanol pur	$M_2 = 32$	$\rho_2 = 0,79$	$V_2^* = 40,73$	$P_2^* = 23,8$

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Tournez la page S.V.P.

Exercice 3 :

Le tableau suivant regroupe la composition moyenne en volume de l'air et les constantes de Henry de différents constituants de la solution liquide. On suppose que l'air se comporte comme un gaz parfait.

	N ₂	O ₂	CO ₂
% dans l'air (en volume)	78,08	20,95	0,03
K_i^H (mmHg)	112,63	57,10	21,71

Q13. Parmi les affirmations citées, laquelle est erronée ?

Q14. Etablir l'expression de la concentration massique d'un gaz en solution aqueuse.

Q15. Pour une pression totale de 760 mmHg, calculer la pression partielle de diazote gazeux (N₂).

Q16. Calculer la solubilité (mol/Kg) de diazote gazeux (N₂) dissous dans 1 kg d'eau à 25 °C et sous une pression totale de 760 mmHg.

Données:

Pour une solution diluée ($x \rightarrow 0$): $\ln(1-x) = -x$ et $n_{\text{eau}} \gg n_i$ avec $i = \text{N}_2, \text{O}_2$ ou CO_2

$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 4 :

L'analyse élémentaire de 0,672 g d'un composé organique (**B**) ne renfermant que du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène avec 0,878 g de gaz carbonique et 0,271 g d'eau.

Q17. Déterminer la contribution de chaque constituant (C, H et O) pour 1 g du composé (**B**).

L'étude cryométrique d'une solution contenant 1 g du composé **B** (soluté) et 40 cm³ d'eau (solvant **A**) montre que sa température de congélation est -0,34°C.

Q18. Démontrer l'expression de la constante cryoscopique de l'eau (Kg.K.mol⁻¹).

Q19. Sachant qu'à $P = 1 \text{ atm}$, la température de fusion de l'eau pure est $T_{\text{fus}} = 273,16 \text{ K}$, Calculer la masse molaire (g/mol) du composé organique **B**.

Q20. Déduire sa formule brute.

Données:

$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{fus}}^0(\text{H}_2\text{O}) = 6,035 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

Questionnaire -- E --

Exercice 1 :

Q1. Le potentiel chimique d'un gaz parfait seul (i) est :

- A/ $\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i$
 B/ $\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i$
C/ $\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_i$
 D/ $\mu_i(T,P) = \mu_i^*(T) + RT \ln a_i$

Q2. L'enthalpie libre initiale du système est :

- A/ $G_{\text{syst}} = \sum n_i (\mu_i^\circ + RT \ln P)$
B/ $G_{\text{syst}} = \sum n_i (\mu_i^\circ + RT \ln P_i)$
 C/ $G_{\text{syst}} = \sum x_i (\mu_i^\circ + RT \ln P_i)$
 D/ $G_{\text{syst}} = \sum n_i (\mu_i^\circ + RT \ln x_i)$

Q3. La pression finale du système est :

- A/ 6 atm B/ 3 atm C/ 4,5 atm D/ 1,5 atm

Q4. La variation d'enthalpie libre du système est :

- A/ - 346 KJ B/ + 0,52 KJ
C/ - 0,52 KJ D/ - 0,35 KJ

Exercice 2 :

Q5. Les volumes d'eau et du méthanol purs nécessaires pour avoir 100 cm³ de la solution (III) sont :

- A/ $V_{H_2O} = 16,24 \text{ cm}^3$ et $V_{MeOH} = 27,49 \text{ cm}^3$
 B/ $V_{H_2O} = 36,66 \text{ cm}^3$ et $V_{MeOH} = 12,32 \text{ cm}^3$
 C/ $V_{H_2O} = 53,25 \text{ cm}^3$ et $V_{MeOH} = 55,01 \text{ cm}^3$
D/ $V_{H_2O} = 40,25 \text{ cm}^3$ et $V_{MeOH} = 68,05 \text{ cm}^3$

Q6. L'expression du volume de mélange (ΔV) pour la formation de 100 cm³ de solution (III) est :

- A/ $\Delta V = \left[(\bar{V}_1 - V_1^*) + \frac{3}{4} (\bar{V}_2 - V_2^*) \right] n_1$
 B/ $\Delta V = (\bar{V}_1 - V_1^*) n_1 + (\bar{V}_2 - V_2^*) (1 - n_1)$
 C/ $\Delta V = (V_1^* - \bar{V}_1) n_1 + (V_2^* - \bar{V}_2) (1 - n_1)$
 D/ $\Delta V = \left[(\bar{V}_1 - V_1^*) + \frac{1}{4} (\bar{V}_2 - V_2^*) \right] n_1$

Q7. Le volume de mélange accompagnant la formation de 100 cm³ de solution (III) est égal à :

- A/ - 82,7 cm³ B/ + 108,27 cm³
 C/ + 208,27 cm³ D/ - 8,27 cm³

Q8. La formation de cette solution à T et P données à partir de (1) et (2) purs s'accompagne de :

- A/ Contraction de volume.
 B/ Aucune variation de volume.
 C/ Dilatation de volume.
 D/ Augmentation de volume.

Q9. Le coefficient d'activité de méthanol dans (III) est :

- A/ 1,00 B/ 1,06 C/ 2,10 D/ 0,46

Q10. Le volume d'eau qu'il faut ajouter à 100 cm³ est :

- A/ 263,8 cm³ B/ 468,8 cm³
 C/ 303,8 cm³ D/ 2,97 cm³

Q11. La constante de Henry de méthanol est :

- A/ 25,35 B/ 2,63 C/ 26,66 D/ 19,12

Q12. Pour la solution (III) on déduit que :

- A/ L'écart à l'idéalité de ce mélange est négatif.
B/ L'écart à l'idéalité de ce mélange est positif.
 C/ L'écart à l'idéalité de ce mélange est nul.
 D/ Autre.

Exercice 3 :

Q13. L'affirmation erronée est :

- A/ La pression partielle du gaz est proportionnelle à sa fraction molaire dans l'eau liquide.
 B/ La pression partielle du gaz est proportionnelle à sa fraction molaire dans l'air.
 C/ À température constante, la solubilité d'un gaz dans un liquide est proportionnelle à la pression de ce gaz en équilibre au-dessus de ce liquide.
D/ Le potentiel chimique du constituant pur de la solution condensée est différent de son potentiel chimique standard.

Q14. L'expression de la concentration massique (C_i) d'un gaz en solution aqueuse est :

- A/ $C_i = \frac{P_i M_i n_{\text{tot}}}{K_i^H}$ B/ $C_i = \frac{P_i n_{\text{tot}}}{K_i^H}$
 C/ $C_i = \frac{P_{\text{tot}} M_i n_{\text{tot}}}{K_i^H}$ D/ $C_i = \frac{P_i M_i n_i}{K_i^H}$

n_i: nbre de moles de i ; M_i: masse molaire de i. P_i: pression partielle de i.

Q15. La pression partielle de diazote gazeux (N₂) est :

- A/ 0,781 mmHg B/ 593,41×10² mmHg
C/ 593,41 mmHg D/ Autre

Q16. La solubilité de diazote gazeux (N₂) est :

- A/ 0,385 mol/Kg B/ 292,67 mol/Kg
 C/ 292,67×10² mol/Kg D/ 0,385×10² mol/Kg

Exercice 4 :

Q17. La masse de C, de H et de O pour 1 g de B est :

- A/ $m_C = 0,104 \text{ g}$; $m_H = 0,005 \text{ g}$ et $m_O = 0,890 \text{ g}$
 B/ $m_C = 0,155 \text{ g}$; $m_H = 0,415 \text{ g}$ et $m_O = 0,429 \text{ g}$
C/ $m_C = 0,356 \text{ g}$; $m_H = 0,045 \text{ g}$ et $m_O = 0,599 \text{ g}$
 D/ Autre

Q18. L'expression de K_{fus} de l'eau est:

- A/ $K_{\text{fus}} = \frac{RM_A T_{\text{fus}}^2 (A \text{ pur})}{\Delta H_{\text{fus}}^0 (A)}$ B/ $K_{\text{fus}} = \frac{RT_{\text{fus}}^2 (A \text{ pur})}{\Delta H_{\text{fus}}^0 (A)}$
 C/ $K_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}^0 (A)}{RM_A T_{\text{fus}}^2 (A \text{ pur})}$ D/ $K_{\text{fus}} = \frac{RT_{\text{fus}}^2 (A \text{ pur})}{\Delta H_{\text{fus}}^0 (A)} x_2$

Q19. La masse molaire du composé organique B est :

- A/ 192 g/mol B/ 76 g/mol
 C/ 268 g/mol D/ Autre

Q20. La formule brute du composé B est :

- A/ C₂H₄O₃ B/ C₄H₆O₅
 C/ C₈H₁₂O₁₀ D/ C₆H₈O₇



EXAMEN DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Filière SMC, Semestre 4
Session Normale, 21 Mai 2018
Durée : 2 heures

N° Examen

Nom : Prénom :
CNE. :

Exercice 1 : (3,5 points)

1/ Soit un système thermodynamique de plusieurs constituants.

a) Donner l'expression mathématique d'une grandeur molaire partielle \bar{X}_i .

b) Donner pour une solution à deux constituants l'expression de la grandeur X en fonction des \bar{X}_i , X_i^* et X_i^θ , selon la nature de la solution.

2/ L'étude des solutions binaires de l'eau et méthanol montre que le volume V (cm³) d'une solution obtenue par addition de n₁ moles de méthanol à 1000 cm³ d'eau suit la loi :

$$V = 1000 + 35n_1 + 0.5 (n_1)^2$$

a/ En déduire les volumes molaires partiels de l'eau et de méthanol en fonction de n₁.

b/ Calculer le volume molaire de mélange en fonction de n₁.

On donne : $V_{\text{MeOH}}^* = 35,5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$; $V_{\text{eau}}^* = 18 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

Exercice 2 : (10 points)

1/ La pression de vapeur saturante d'ammoniac au-dessus de l'ammoniac liquide est de 63,1 mmHg à 200K et 617,5 mmHg à 235K.

a/ Rappeler les approximations qui, appliquées à l'équation de Clapeyron pour l'équilibre de vaporisation, permettent de conclure que la représentation de $\ln P$ en fonction de $1/T$ est une droite.

b / En utilisant ces approximations, déduire la chaleur latente de vaporisation de l'ammoniac pur.

c / Etablir l'expression numérique relative à la courbe de vaporisation de l'ammoniac sous la forme (T en Kelvin et P en mmHg) :

$$\ln P_{\text{vap}} = \frac{a}{T_{\text{vap}}} + b \quad (\text{a et b étant des constantes numériques à déterminer})$$

2/ La pression de vapeur saturante de sublimation de l'ammoniac solide est donnée en fonction de la température de sublimation par l'équation suivante:

$$\ln P_{\text{sub}} = 23,03 - \frac{3754}{T_{\text{sub}}} \quad (\text{T en Kelvin et P en mmHg})$$

a/ Calculer les coordonnées du point triple (T_t, P_t) de l'ammoniac en Pa et K.

b/ Démontrer qu'au voisinage du point triple : $L_s = L_f + L_v$

c/ En déduire les chaleurs latentes de sublimation et de fusion au point triple de l'ammoniac.

3) Sachant que la masse volumique de l'ammoniac solide est 0,817 g/cm³ et la masse volumique de l'ammoniac liquide est 0,682 g/cm³.

a/ Déterminer la pente de la courbe de fusion.

b/ Etablir l'expression numérique (P, T) relative à la courbe de fusion assimilée à une droite de NH₃ pur.

c/ Tracer schématiquement le diagramme de phases (P,T) de l'ammoniac pur en mentionnant tous les points donnés ou calculés précédemment (sans respecter l'échelle). Ajouter sur le diagramme le point critique.

4°) On considère de l'ammoniac solide pur, prise à -85 °C sous $1,2 \times 10^5 \text{ Pa}$.

a) On opère une détente isotherme, calculer la pression à partir de laquelle commence la sublimation de l'ammoniac pur.

b) On opère un échauffement isobare, déterminer à quelles températures se produiront la fusion et la vaporisation de l'ammoniac pur.

c) Que se passe-t-il si l'échauffement isobare a lieu à une pression inférieure à P_t ?

Données: R = 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹ ; 0°C = 273,15K ; 1atm=760 mmHg =101325Pa ; 1J=1Pam³ ; 1L=10⁻³ m³ ; M(NH₃)=17gmol⁻¹

Exercice 3 : (6,5 points)

On considère une solution idéale de paradibromobenzène (constituant 1) et paradichlorobenzène (constituant 2), à 60°C. Les valeurs de la pression totale en fonction de la fraction molaire du constituant 1 de la phase liquide sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

x_1 en $C_6H_4Br_2$	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1
P_{tot} (mmHg)	-	8,10	7,20	6,40	5,70

- 1/ Démontrer la relation existant entre la pression partielle P_i du gaz dans le mélange et sa fraction molaire x_i dans le liquide.
- 2/ Déterminer les pressions de vapeur saturante des constituants (1) et (2) à l'état pur.
- 3/ Calculer la pression de vapeur saturante de chaque constituant dans le mélange de $x_1 = 0.3$ en $C_6H_4Br_2$.
- 4/ Pour une mole de mélange de composition $x_1 = 0,3$ en $C_6H_4Br_2$, calculer $\Delta G_{mélange}$, $\Delta S_{mélange}$ et $\Delta H_{mélange}$.

A 60°C, le paradibromobenzène forme un mélange réel avec disulfure de carbone (CS_2) en équilibre avec sa vapeur (assimilée à un gaz parfait) qui la surmonte. La pression totale de ces constituants dans le mélange est 10,7 mmHg pour la fraction molaire 0,7 en $C_6H_4Br_2$ dans la phase gazeuse et 0,6 en CS_2 dans la phase liquide.

- 5/ Exprimer le potentiel chimique du $C_6H_4Br_2$ dans le mélange.
- 6/ Calculer le coefficient d'activité de paradibromobenzène $C_6H_4Br_2$.
- 7/ Donner l'expression puis calculer l'enthalpie libre molaire de mélange pour $x = 0,6$ en CS_2 , sachant que la pression de vapeur saturante de CS_2 pur est égale à 1172 mmHg.