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

QUESTIONNAIRE - B -

- 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/ $\left(\frac{dlnP}{dT}\right)_\varphi = \frac{-\Delta H_\varphi}{RT_\varphi^2}$ B/ $\left(\frac{dP}{dT}\right)_\varphi = \frac{-\Delta H_\varphi}{T_\varphi \Delta V_\varphi}$

C/ $\left(\frac{dlnP}{dT}\right)_\varphi = \frac{\Delta H_\varphi}{T_\varphi \Delta V_\varphi}$ D/ $\left(\frac{dP}{dT}\right)_\varphi = \frac{\Delta H_\varphi}{T_\varphi \Delta V_\varphi}$

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

A/ $\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT\sum_i ln\,\gamma_i x_i$
B/ $\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT\,ln\,\gamma_i x_i$
C/ $\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT\,ln\,x_i$
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/ $d\mu_i(T,P) = -\bar{S}_i dP - \bar{V}_i dT$
C/ $d\mu_i(T,P) = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP$
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/ $\Delta S_{mélange} = -R\sum_i x_i\,lna_i$
B/ $\Delta S_{mélange} = RT\sum_i x_i\,lnx_i$
C/ $\Delta S_{mélange} = RT\sum_i n_i\,lna_i$
D/. $\Delta S_{mélange} = -R\sum_i n_i\,lnx_i$
E/ *Autre*

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

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

1atm → 10^5 Pa

Exercice 2: Corps pur et Diagramme de Phases

Soient A_1(-78°C ; 0,54 atm) et A_2(-58°C ; 4,37atm) deux points de la courbe de sublimation de CO_2 pur et B_1(-10°C ; 25,98 atm) et B_2(0°C, 34,4 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/ ΔH_{sub}=39,30Kj/mol et ΔH_{vap}=20,15Kj/mol
B/ ΔH_{sub}=-39,30Kj/mol et ΔH_{vap}=-16,75Kj/mol
C/ ΔH_{sub}=43,83Kj/mol et ΔH_{vap}=16,75Kj/mol
D/ ΔH_{sub}=36,42Kj/mol et ΔH_{vap}=16,75Kj/mol
E/ ΔH_{sub}=-39,30Kj/mol et ΔH_{vap}=-20,15Kj/mol

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

A/ -22,55 Kj/mol ; *B/* 19,67 Kj/mol
C/ 27,08 Kj/mol ; *D/* 53,17 Kj/mol
E/ 19,15 Kj/mol

ΔH_f ΔH_v ΔH_{sub}

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

$\Delta H_{fus} = \Delta H_{sub} - \Delta H_{vap}$

A/ $lnP_{sub} = \frac{-3483,15}{T_{sub}} + 17,67$

B/ $lnP_{sub} = \frac{4383,15}{T_{sub}} + 18,91$

C/ $lnP_{sub} = \frac{-4383,15}{T_{sub}} + 21,86$

D/ $lnP_{sub} = \frac{-5274,55}{T_{sub}} + 26,01$

E/ $lnP_{sub} = \frac{-4729,72}{T_{sub}} + 23,47$

bar ≈ atm

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

A/ $lnP_{vap} = \frac{2015,61}{T_{vap}} - 4,40$

B/ $lnP_{vap} = \frac{-2015,61}{T_{vap}} + 10,92$

C/ $lnP_{vap} = \frac{-16749,7}{T_{vap}} - 66,94$

D/ $lnP_{vap} = \frac{-2015,61}{T_{vap}} + 10,64$

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

A/ T_{pt} = -62 °C et P_{pt} = 2,96 atm
B/ T_{pt} = 216,4 °C et P_{pt} = 5,08 atm
C/ T_{pt} = 211,01 °C et P_{pt} = 2,96 atm
D/ T_{pt} = -56,6 °C et P_{pt} = 4,98 atm
E/ T_{pt} = -55,6 °C et P_{pt} = 5,2 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 $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus}$ de la courbe de fusion au voisinage du point triple.

$\Delta V = V_{liq} - V_{sol}$ $d_{sol} = \frac{\rho_{sol}}{\rho_{eau}}$ $\Rightarrow \rho_{sol} = d_{sol}$

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

6,265 10^5 atm

$\Delta V = \frac{M}{\rho_{liq}} - \frac{M}{\rho_{sol}}$

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

ΔH_{vap}

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

Q14. Le dioxyde de carbone solide subit une transformation isotherme (T_0 < 215 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 1atm ?

A/ 200,5 °C ; *B/* 197,12 K
C/ -72,49 °C ; *D/* 201,5 K
E/ -41,21 °C

Données :
M_{CO2} = 44 g.mol^{-1} ; R = 8,31 J.K^{-1}.mol^{-1} ; 0°C = 273 K, ρ_{eau} = 1 g.cm^{-3}

Exercice 3: Etude du mélange C_3H_6O - $CHCl_3$

A une température T = 35°C, on étudie l'équilibre liquide-vapeur pour différents mélanges binaires de propanone (C_3H_6O) et trichlorométhane ($CHCl_3$). Le tableau suivant donne les pressions de vapeurs saturantes P_1 (mmHg) et P_2 (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/ $P_1^* = 0$ mmHg et $P_2^* = 293$ mmHg
B/ $P_1^* = 347$ mmHg et $P_2^* = 293$ mmHg
C/ $P_1^* = 102$ mmHg et $P_2^* = 142$ mmHg
D/ $P_1^* = 347$ mmHg et $P_2^* = 0$ 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/ $P_{tot} = P^*_2 + P^*_1$
B/ $P_{tot} = (P^*_2 + P^*_1)\, x_2 - P^*_1$
C/ $P_{tot} = (P^*_2 - P^*_1)\, x_2 + P^*_1$
D/ $P_{tot} = (P^*_2 - P^*_1)\, x_1 + P^*_1$
E/ $P_{tot} = (P^*_2 - P^*_1)\, x_2 + P^*_2$

Q18. Exprimer la pression totale de vapeur saturante en fonction de la fraction molaire de trichlorométhane (y_2) en phase gazeuse.

A/ $P_{tot} = \dfrac{P_1^* P_2^*}{(P_2^* - P_1^*)y_2 - P_2^*}$

B/ $P_{tot} = \dfrac{P_2^* P_1^*}{P_2^* + (P_1^* - P_2^*)y_2}$

C/ $P_{tot} = \dfrac{P_1^*}{1 - (P_2^* - P_1^*)y_2}$

D/ $P_{tot} = (P^*_2 - P^*_1)\, y_2 + P^*_1$

E/ $P_{tot} = (P^*_2 - P^*_1)\, y_2 - P^*_2$

Q19. Pour la solution idéale de $x_2 = 0,6$ en equilibre avec sa vapeur (assimillée à un gaz parfait), calculer les fractions molaires de propanone (y_1) et de trichlorométhane (y_2) dans la vapeur.

A/ $y_1 = 0,52$; $y_2 = 0,48$
B/ $y_1 = 0,28$; $y_2 = 0,72$
C/ $y_1 = 0,59$; $y_2 = 0,41$
D/ $y_1 = 0,48$; $y_2 = 0,52$
E/ $y_1 = 0,41$; $y_2 = 0,59$

Q20. Pour le mélange supposé idéal ou $x_2 = 0,6$ en trichlorométhane, Calculer l'entropie molaire de mélange:

A/ 2,55 $J.K^{-1}.mol^{-1}$; *B/* 7,11 $J.K^{-1}.mol^{-1}$
C/ 4,24 $J.K^{-1}.mol^{-1}$; *D/* 5,59 $J.K^{-1}.mol^{-1}$
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/ $K_{H1} = 184$ et $K_{H2} = 175$
B/ $K_{H1} = 170$ et $K_{H2} = 236$
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 :

$P_i = \alpha_i P_i^*$

$\alpha_i = \gamma_i x_i$

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 $\Delta G_{mélange}$:

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

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

A/ L'augmentation de l'enthalpie libre.
B/ La diminution de l'enthalpie libre.
C/ L'augmentation de l'enthalpie libre molaire.
D/ Aucune variation 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/ $\Delta P_1 = (1-x_2)P_1^* = 333,12\ mmHg$
B/ $\Delta P_1 = x_2 P_1 = 13,32\ mmHg$
C/ $\Delta P_1 = x_2 P_1^* = 13,88\ mmHg$
D/ $\Delta P_1 = x_1 P_1 = 319,68\ mmHg$
E/ $\Delta P_1 = P_1 - P_1^* = -14\ mmHg$