

Exercice N° 1 : Diagramme de phase du benzène

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

Formule Chimique	Nom	Numéro CAS	Numéro CE	Numéro index
C ₆ H ₆	Benzène	71-43-2	200-753-7	601-020-00-8



BENZÈNE

Danger

H225-Liquide et vapeurs très inflammables.

H350-Peut provoquer le cancer.

H340-Peut induire des anomalies génétiques.

H372-Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.

H304-Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies.

Nom Substance	N° CAS	Etat Physique	Point de fusion	Point d'ébullition	Pression de vapeur	Point d'éclair
Benzène	71-43-2	Liquide	5,5°C	80,1°C	9,97 kPa à 20°C 12,6 kPa à 25°C	-11°C (coupelle fermée)

Quelques données complémentaires :

Masse molaire : $M = 78,11 \text{ g/mol}$

Pression de vapeur à -25°C : $P_{\text{vap}} = 425 \text{ Pa}$

Température critique : $T_C = 562,16 \text{ K}$

Enthalpie de fusion $\overline{\Delta H}_{\text{fus}} = 10,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Masse volumique à 20°C : $\rho = 0,8765 \text{ g/cm}^3$

Pression critique : $P_C = 4,898 \cdot 10^6 \text{ Pa}$

Volume molaire critique : $V_C = 259 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Enthalpie de vaporisation $\overline{\Delta H}_{\text{vap}} = 30,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

1) Diagramme de phases

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

Placer ces points sur votre diagramme de phases.

- c) Énoncer la définition du point triple T_t du benzène. Localiser ce point sur votre diagramme de phases. Donner une estimation à $\pm 1^\circ\text{C}$ près de l'abscisse du point T_t , en justifiant.
- d) Dans quel état physique se trouve le benzène dans une bouteille au laboratoire ? Justifier la réponse.
- Pourquoi ne doit-on jamais conserver une telle bouteille sur une étagère ou dans un placard ordinaire du laboratoire ?
- e) En utilisant la relation de Clapeyron, déterminer la température de fusion du benzène sous une pression de 10^7 Pa. Les volumes molaires du solide et du liquide, indépendants de la température et de la pression, sont : $V_s = 87,54 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $V_l = 88,74 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
- En prenant au point triple : $P_t = 4798 \text{ Pa}$ et $T_t = 5,5^\circ \text{ C} = 278,5 \text{ K}$
- f) Quelle est la pression de vapeur saturante du benzène liquide à $T = 88,3^\circ \text{ C}$?

2) Chauffage de benzène liquide et gazeux dans un réacteur scellé

On emprisonne une masse m de benzène pur dans un réacteur scellé transparent de volume V invariable. Cette enceinte est initialement à température ambiante de 20°C . On observe la présence de deux phases : liquide et gaz.

- a) Quelle est la pression qui règne dans cette enceinte ?

On chauffe progressivement le réacteur : le liquide entre en ébullition, la température et la pression augmentent, mais on distingue toujours nettement l'interface entre les deux phases liquide et gazeuse.

En poursuivant le chauffage, on observe alors un phénomène brusque : alors qu'il reste une quantité importante de liquide, l'interface liquide/gaz disparaît subitement : il n'y a alors plus qu'une seule phase dans l'enceinte.

- b) Comment qualifie-t-on un milieu constitué d'une seule phase ? Comment nomme-t-on l'état physique dans lequel se trouve alors le benzène ?
- c) Calculer la masse volumique ρ_C du benzène lorsqu'il atteint cet état (on l'appelle la masse volumique critique).
- d) Quel chemin a-t-on parcouru dans le diagramme de phases lors de cette expérience ? Décrire et interpréter comment la masse volumique des différentes phases a varié tout au long du processus.

3) Du benzène dans le congélateur

Une masse $m_L = 1,50 \text{ g}$ de benzène, est placée dans une coupelle, puis introduite dans un congélateur à $T = -25^\circ\text{C}$. Le benzène est solide dans ces conditions. Le congélateur, de volume $V = 500 \text{ L}$, contient initialement uniquement de l'air.

- a) Quelle transformation physique va progressivement se produire dans le congélateur ? Justifier la réponse.
- b) Déterminer l'état final du système, si on laisse la transformation précédente se dérouler jusqu'à son terme. Reste-t-il du benzène dans la coupelle ? Quelle est la pression partielle de benzène dans le congélateur ? On explicitera soigneusement le raisonnement.

Exercice N° 2 : Pression de vapeur saturante de l'acide nitrique pur

On fournit le tableau ci-dessous donnant l'évolution de la pression de vapeur saturante de l'acide nitrique pur en fonction de la température :

T (°C)	0	20	40	50	70	80	90	100
P en KPa	1,9	6,4	17,7	27,7	62,2	89,2	124,9	170,9

1) Etablir l'équation de Clapeyron

En admettant que ΔH_{vap} est constante, déduire l'expression de *la pression en fonction de la température*.

- 2) Déterminer graphiquement la valeur de *l'enthalpie molaire de vaporisation* de l'acide nitrique.
- 3) Donner la valeur de *température d'ébullition* et calculer *l'entropie molaire de vaporisation* dans les conditions standards.
- 4) Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de vaporisation en fonction de la température.

Exercice 3 : pression de vapeur

En s'appuyant sur les données expérimentales (ci-dessous) concernant la variation de la pression de vapeur du Sélénium de carbonyle (COSe) en fonction de la température, déterminer :

- a) L'enthalpie molaire de vaporisation de COSe (on suppose que cette enthalpie est constante en fonction de la température).
- b) La température d'ébullition et l'entropie molaire de vaporisation dans les conditions standards.
- c) L'enthalpie libre standard de vaporisation en fonction de la température

T (K)	250,1	241,7	236,3	228,7	220,4
P en mmHg	720,9	498,7	387,5	267,7	172,7

Exercice 4 : Courbes de fusion du phosphore

La courbe de fusion du phosphore est pratiquement rectiligne jusqu' à 150 bar. Calculer, pour le phosphore, la variation de pression à exercer, à partir de 1 bar, pour faire varier sa température de fusion de 1 K.

Les données numériques sont rassemblées dans le tableau suivant :

T_f (K)	V_{liq} (m^3kg^{-1})	V_{sol} (m^3kg^{-1})	L_f ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)
317	$0,57\cdot 10^{-3}$	$0,551\cdot 10^{-3}$	20,5