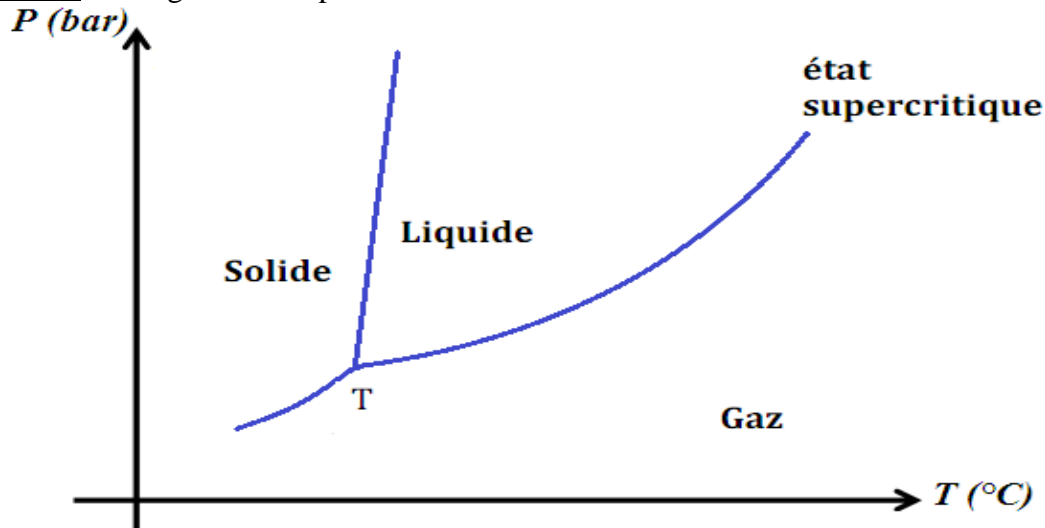


Exercice N° 1 -Diagramme de phase du benzène

1) Diagramme de phases

a) Allure du diagramme de phases du benzène :



b) Les températures de fusion et d'ébullition d'un corps pur sont données a priori à la pression standard de $P^\circ = 1 \text{ bar}$ exactement (parfois à $P_{\text{atm}} = 1,01325 \text{ bar}$).

Point de fusion **F : 5,5 °C ; 1,0 bar**

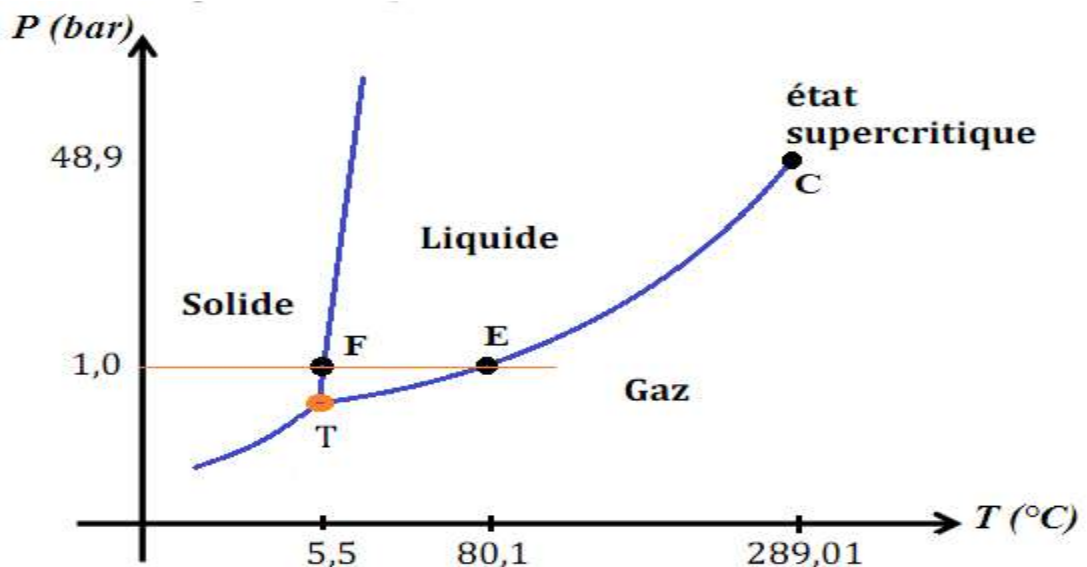
Point d'ébullition **E : 80,1 °C ; 1,0 bar**

Point critique : **C : 289,01 °C ; 48,98 bar**

$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$:

$P_c = 4,898 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 48,98 \text{ bar}$

$T_c (\text{°C}) = 562,16 - 273,15 = 289,01 \text{ °C}$



- c) Le point triple T_t d'un corps pur est le point pour lequel les trois états de la matière : solide, liquide, gaz coexistent à l'équilibre.

Les coordonnées du point triple T du benzène ne sont pas données dans le texte, mais comme la frontière solide/liquide est toujours quasiment verticale dans un diagramme de phases (P,T) on peut prévoir que son abscisse est voisine de celle du point F.

De plus, on sait que la pente de cette frontière est positive pour tous les corps purs, à l'exception de l'eau. Par conséquent, on peut prévoir une température triple très légèrement inférieure à la température de fusion $5,5^\circ\text{C}$. A 1 degré près, on conclut : $T_t = (5 \pm 1)^\circ\text{C}$

- d) La fiche indique que « **Etat Physique : Liquide** ».

Les conditions usuelles ($T = 25^\circ\text{C}$ et $P = 1,0 \text{ bar}$) correspondent à un point situé sur le segment [EF] du diagramme de phases, donc dans le domaine de stabilité du liquide.

⇒ **Le benzène est liquide au laboratoire.**

A 25°C , la pression de vapeur du benzène liq. = $12,6 \text{ kPa} = 0,126 \text{ bar} \ll 1 \text{ bar}$ (pression atmosphérique). ⇒ **Le Benzène est très volatil.**

Ainsi, si une bouteille conservée au laboratoire n'est pas parfaitement bouchée, des vapeurs peuvent se répandre abondamment dans l'air. Or ces vapeurs sont très inflammables et surtout extrêmement nocives (provoqueraient le cancer, induiraient des anomalies génétiques, ...).

- e) D'après le cours l'équation de Clapeyron : $\frac{dP}{dT} = \frac{\overline{\Delta H}}{T \overline{\Delta V}} \Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{\overline{\Delta V}}{\overline{\Delta H}} \cdot dP$

Pour une fusion (Solide \leftrightarrow liq.) :

$$\left(\frac{dT_{fus}}{T_{fus}} \right) = \left(\frac{\overline{\Delta V}_{fus}}{\overline{\Delta H}_{fus}} \right) \cdot dP_{fus} \Rightarrow \ln(T_{fus}) - \ln(T_0) = \left(\frac{\overline{\Delta V}_{fus}}{\overline{\Delta H}_{fus}} \right) \cdot (P_{fus} - P_0)$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln(T_{fus}) = \ln(T_0) + \left(\frac{\overline{V}_{liq} - \overline{V}_{sol}}{\overline{\Delta H}_{fus}} \right) \cdot (P_{fus} - P_0)}$$

$$\begin{aligned} \overline{V}_{sol} &= 87,54 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} ; & \overline{V}_{liq} &= 88,74 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} ; & P_{fus} &= 10^7 \text{ Pa} \\ P_0 = P_t &= 4798 \text{ Pa} ; & T_0 = T_t &= 5,5^\circ\text{C} = 278,65\text{K} \end{aligned}$$

$$\overline{\Delta H}_{fus} = 10,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln(T_{fus}) = \ln(278,65) + \left(\frac{88,74 \cdot 10^{-6} - 87,54 \cdot 10^{-6}}{10,6 \cdot 10^3} \right) \cdot (10^7 - 4798)$$

$$\ln(T_{fus}) = 5,63108 \Rightarrow \boxed{T_{fus} = 278,96K = 5,81^{\circ}C}$$

f) Le raisonnement est le même mais par rapport à P, pour une vaporisation Liq. \Leftrightarrow Vap:

$$\overline{\Delta V}_{vap} = \overline{V}_{gaz} - \overline{V}_{liq} \approx \overline{V}_{gaz} \quad \text{et} \quad \overline{V}_{gaz} = \frac{RT}{P} \quad \text{donc} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\overline{\Delta H}}{RT^2} P$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{dT}{T^2} \quad \text{donc} \quad \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\ln(P) = -\frac{\overline{\Delta H}_{vap}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{vap}} - \frac{1}{T_0} \right) + \ln(P_0)$$

$$\overline{\Delta H}_{vap} = 30,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \quad T_{vap} = 88,3^{\circ}C = 361,45K ;$$

$$P_0 = 4798 \text{ Pa} ; \quad T_0 = 5,5^{\circ}C = 278,65K$$

$$\ln(P) = -\frac{30,7 \cdot 10^3}{8,31} \cdot \left(\frac{1}{361,45} - \frac{1}{278,65} \right) + \ln(4798)$$

$$\ln(P) = 11,513 \Rightarrow$$

$$\boxed{P = 100007 \text{ Pa} \approx 10^5 \text{ Pa}}$$

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

a) à l'équilibre : Présence de deux phases **liquide** et **gazeuse**.

La pression est donc la pression de vapeur du benzène à 20°C, qu'on lit dans la fiche de données :

$$P_{vap} = 9,97 \text{ kPa}$$

b) Un milieu constitué d'une seule phase est dit **homogène**.

Lorsque la frontière entre l'état gazeux et l'état liquide disparaît, le benzène entre dans l'**état supercritique**.

c) 1 mole de benzène a une masse = masse molaire M , et occupe un volume V_c au point critique.

$$\text{Donc : } \rho = \frac{m}{V} \Rightarrow \rho_c = \frac{M}{V_c} = \frac{78,11}{259} = 0,302 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

d) Le point initial de coordonnées $T = 20^{\circ}C$ et $P = 9,97 \text{ kPa}$ est situé sur la frontière liquide/gaz du diagramme de phases. Puis, lors du chauffage, on constate que les deux phases restent en présence. On se déplace donc sur la courbe d'équilibre liquide/gaz jusqu'à atteindre le point critique C, où le benzène entre brusquement dans l'état supercritique.

$$\text{À } 20^{\circ}C, \quad \rho_{liq} = 0,8765 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad \text{et} \quad \rho_c = 0,302 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Donc ρ a diminué pendant l'expérience, d'un facteur 3 environ.

P ayant très peu d'effet sur la masse volumique de l'état liquide, on peut interpréter ce changement par un phénomène de dilatation, dû à la forte augmentation de température (au niveau microscopique, les molécules ont besoin de plus de place pour vibrer).

À 20°C sous 1 bar, $\rho_{\text{gaz}} \approx 10^{-3} \times \rho_{\text{liq}}$. On peut l'estimer, avec la loi des gaz parfaits, à :

$$\rho_{\text{gaz}} = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{P_{\text{vap}}M}{RT} = \frac{9,97 \cdot 10^3 \times 78,11}{293,15 \times 8,31} \approx 0,32 \cdot 10^{+3} \text{ g.cm}^{-3}$$

Au point critique, elle atteint la valeur $\rho_C = 0,302 \text{ g.cm}^{-3}$

Au point critique, les masses volumiques des phases liquide et gazeuse se sont rejointes à la valeur $\rho_C = 0,302 \text{ g.cm}^{-3}$: les deux états de la matière se sont alors confondus en un seul, l'état supercritique.

3) Du benzène dans le congélateur

- a) La pression partielle du benzène dans l'air du congélateur P_B est initialement nulle (le congélateur contient « uniquement de l'air »). Ainsi, du benzène solide va se sublimer, selon l'équation :



Au fur et à mesure que la sublimation aura lieu, la pression partielle P_B va augmenter, jusqu'à ce qu'elle atteigne la pression de vapeur saturante $P_{\text{vap}} = 425 \text{ Pa}$ (équilibre entre le solide et le gaz) ou bien, s'il n'y a pas assez de benzène solide, jusqu'à disparition totale du solide (rupture d'équilibre).

- b) Quantité de $C_6H_{6(s)}$ apportée initialement : $n_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{1,50}{78,11} = 0,019 \text{ mol}$

Quantité de $C_6H_{6(g)}$ dans la phase gazeuse pour que celle-ci soit saturée, d'après la loi des

gaz parfaits à $T = -25 \text{ °C} = 248 \text{ K}$:
$$n_{g,\text{sat}} = \frac{P_{\text{sat}}V}{RT} = \frac{425 \times 500 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 248} = 0,103 \text{ mol}$$

$n_0 < n_{g,\text{sat}} \Rightarrow$ la quantité de benzène apportée initialement est donc insuffisante pour saturer l'atmosphère. $\Rightarrow n_0$ va totalement se sublimer et passer dans l'air du congélateur.

La pression partielle sera alors :
$$P_{B,\text{fin}} = \frac{n_0RT}{V} = \frac{0,019 \times 8,31 \times 248}{500 \cdot 10^{-3}} = 78 \text{ Pa}$$

A l'état final, il n'y aura plus du tout de $C_6H_{6(s)}$ dans la coupelle. L'air du congélateur contiendra une pression $P_{B,fin} = 78Pa$ de benzène.

Exercice N° 2

1) **Liq.** \rightleftharpoons **Vap.** Gaz parfait

D'après le cours l'équation de Clapeyron : $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$

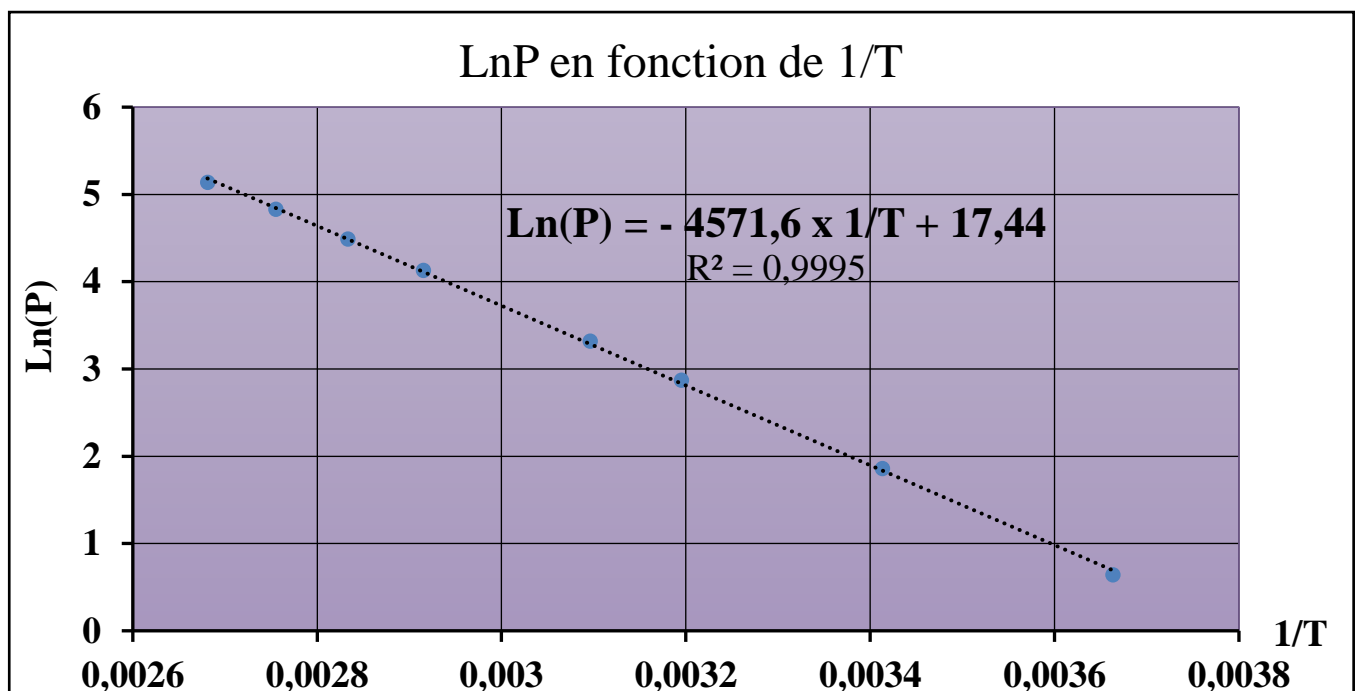
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} P \text{ et } \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{dT}{T^2} \text{ donc } \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

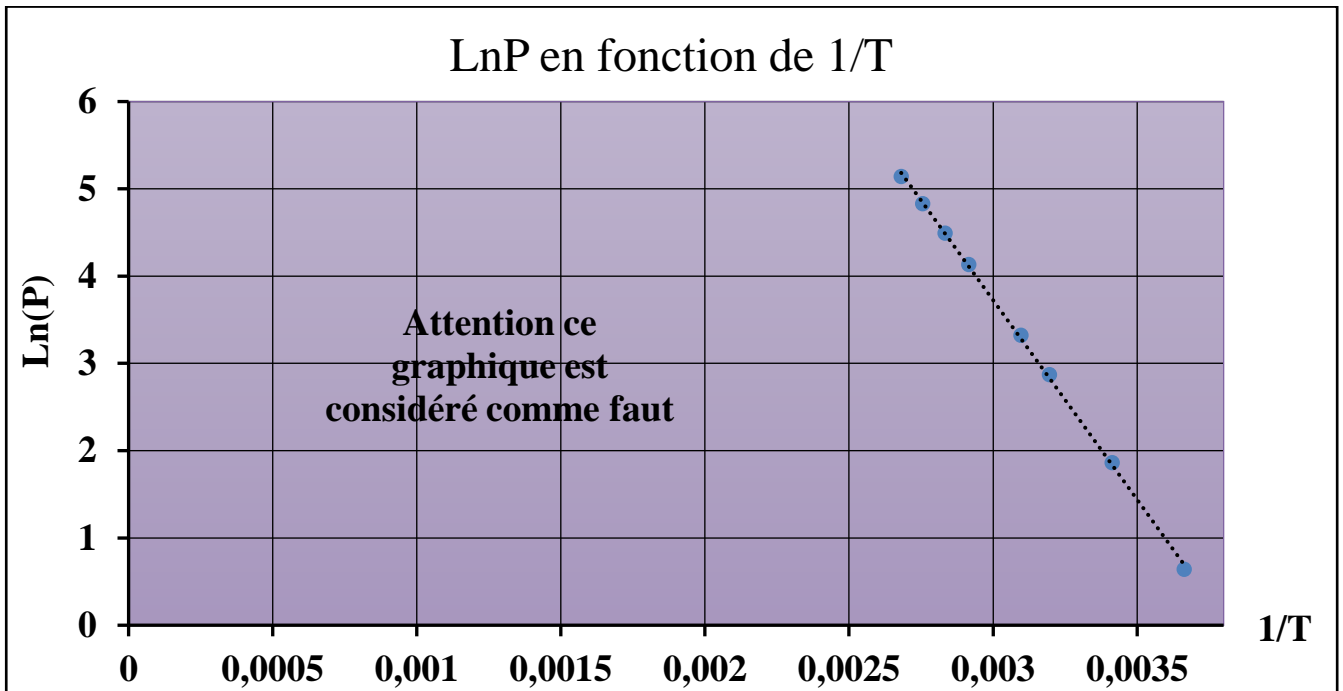
$$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \cdot \frac{1}{T} + C^{te} \text{ Avec } C^{te} = \ln P_0 + \frac{\Delta H_{vap}}{R} \cdot \frac{1}{T_0}$$

2) Nous traçons la courbe $\ln P$ en fonction de $1/T$

La pente de la courbe est égale à $-\frac{\Delta H_{vap}}{R}$

T (°C)	0	20	40	50	70	80	90	100
T (K)	273	293	313	323	343	353	363	373
1/T	$3,663,10^{-3}$	$3,413,10^{-3}$	$3,195,10^{-3}$	$3,096,10^{-3}$	$2,915,10^{-3}$	$2,833,10^{-3}$	$2,755,10^{-3}$	$2,681,10^{-3}$
P en (kPa)	1,9	6,4	17,7	27,7	62,2	89,2	124,9	170,9
$\ln P$ (kPa)	0,64	1,86	2,87	3,32	4,13	4,49	4,83	5,14





$Pente = \frac{LnP_j - LnP_i}{\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_i}}$ avec i et j deux points de la droite et non pas forcément du tableau. On trouve

Pente = -4570 K

$C^{te} = LnP_i + \frac{\Delta H_{vap}}{R} \cdot \frac{1}{T_i}$ On trouve $C^{te} = 17,4$;

Donc $LnP = -4571 \times \frac{1}{T} + 17,4$ et par comparaison avec $LnP = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \cdot \frac{1}{T} + C^{te}$

On a $-\frac{\Delta H_{vap}}{R} = -4571$

Donc $\Delta H_{vap} = -(-4571 \times 8,31) = 37985 J / mol \approx 38 KJ / mol$

3) **Température d'ébullition $T_{éb}$ à $P_1 = 1 \text{ atm} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 101 \text{ kPa}$**

Deux méthodes :

a) A partir de l'équation : $LnP_1 = -4571 \cdot \frac{1}{T_{éb}} + 17,4$

$$Ln(101) = -4571 \cdot \frac{1}{T_{éb}} + 17,4 \quad T_{éb} = \frac{-4571}{Ln(101) - 17,4}$$

On trouve **$T_{éb} \approx 357 \text{ K}$**

b) A partir du graphe : On porte la valeur de $\ln(101)$ sur le graphe. La projection sur la droite et la projection sur l'axe des abscisses donne $\frac{1}{T_{éb}}$. On trouve $T_{éb} \approx 357 \text{ K}$

Entropie molaire de vaporisation : $\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}}$ $\Delta S_{vap} = \frac{37985}{357} = 106,4 \text{ J / K.mol}$

4) Enthalpie libre standard de vaporisation

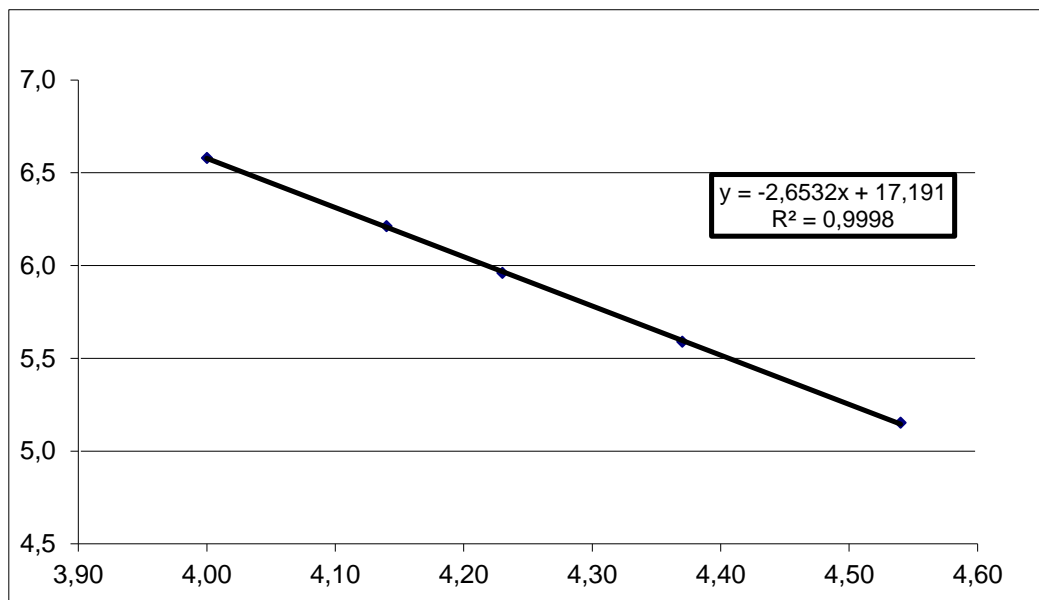
$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ donc $\Delta G^0 = 38.10^3 - 106,4 \times T$ en Joule

Exercice 3 : pression de vapeur

a) $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} P \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}$

$\text{Log}P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C^{te}$ $\text{Log}P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite de pente $p = -\frac{\Delta H}{R}$

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
$\frac{1}{T} \times 10^3$	4,00	4,14	4,23	4,37	4,54
LogP	6,581	6,212	5,960	5,590	5,152



D'après la courbe $p = \text{tg} \alpha = \frac{6,212 - 5,152}{(4,14 - 4,54) \cdot 10^{-3}} = -2650 = -\frac{\Delta H}{R}$

$\Delta H = 2650 \times 8,31 = 22020 \text{ J / mol}$ $\Delta H = 22020 \text{ J / mol}$

b) D'après a) on a
$$\text{Log}P = -2650 \cdot \frac{1}{T} + C^{te}$$

* Pour $\text{Log}P_1 = 6,212$ on a $\frac{1}{T_1} = 4,14 \cdot 10^{-3}$

$$\text{Log}P_1 = -2650 \cdot \frac{1}{T_1} + C^{te} \Rightarrow C^{te} = \text{Log}P_1 + 2650 \cdot \frac{1}{T_1}$$

$$C^{te} = 6,212 + 2650 \cdot 4,14 \cdot 10^{-3} \approx 17,2$$

Donc
$$\boxed{\text{Log}P = -2650 \cdot \frac{1}{T} + 17,2}$$

* à $P_0 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$
$$\text{Log}P_0 = -2650 \cdot \frac{1}{T_{eb}} + 17,2 \quad \boxed{T_{eb} \approx 250,8 \text{ K}}$$

*
$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T_{eb}} = \frac{22 \cdot 10^3}{250,8} \approx 87,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \boxed{\Delta S^0 \approx 87,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

c)
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad \text{donc} \quad \boxed{\Delta G^0 = 22 \cdot 10^3 - 87,7 \times T} \quad \text{en Joule}$$

Exercice 4 : Courbes de fusion du phosphore

Par définition de l'équation de Clapeyron, nous avons :
$$\Delta H_{réact} = T \cdot \overline{\Delta V}_{réact} \cdot \frac{dP}{dT}$$

Nous cherchons à déterminer dP telle que $dT=1\text{K}$, nous avons donc :

$$dP = \frac{\overline{\Delta H}_{réact}}{\overline{\Delta V}_{réact}} \times \frac{dT}{T} \quad \text{soit} \quad dP = \frac{L_f}{(\overline{V}_{liq} - \overline{V}_{sol})} \times \frac{dT}{T}$$

$$\Delta P = \frac{L_f}{(\overline{V}_{liq} - \overline{V}_{sol})} \times \frac{\Delta T}{T}$$

$$\Delta P = \frac{20,5 \cdot 10^3}{(0,57 - 0,551) \cdot 10^{-3}} \times \frac{1}{317} = 34,04 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\boxed{\Delta P = 34,04 \text{ bars}}$$

Pour élever de 1 degré la température de fusion du phosphore, il faut augmenter la pression de 34 bars.