

## Série 10 : DIAGRAMME DU CORPS PUR

## Exercice N° 1

Les pressions de vapeur saturantes de l'argent liquides suivent la relation :

$$\ln\left(\frac{P^*_{Ag}}{P^o}\right) = 12,87 - \frac{3,19 \times 10^4}{T}$$

La température est exprimé en (K) et les pressions en pascal (Pa).

L'enthalpie molaire de fusion de l'argent au point de fusion 962°C est de 11,3 Kj /mol.

1) Donner l'expression puis calculer :

- a) La pression de vapeur de l'argent à 962°C.
- b) Le point d'ébullition de l'argent. (standard)
- c) L'enthalpie molaire de vaporisation de l'argent.
- d) L'enthalpie molaire de sublimation de l'argent.

## Exercice N 2 :

On donne :

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 0,082 \text{ L.atm. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\theta^{\text{fus}}(\text{Ti}) = 1670^\circ\text{C}$$

La variation de la pression de vapeur du titane solide dans la phase  $\beta$ , en fonction de la température, est donnée par la relation :

$$\log_{10}(p) = 10,2 - \frac{24275}{T} \quad \text{Valable de 1150 K à 2005}$$

Celle du titane liquide, par la relation :

$$\log_{10}(p) = 9,12 - \frac{22110}{T} \quad \text{Valable du point triple au point d'ébullition standard.}$$

Dans les expressions ci-dessus, les températures sont exprimées en Kelvin et les pressions en mmHg.

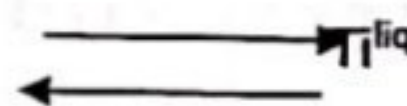
On supposera que :

- Les enthalpies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans les domaines considérés.
- Le volume molaire du gaz est très supérieur au volume molaire de la phase condensée.
- Le gaz se comporte comme un gaz parfait.

- 1) Déterminer sous quelle pression et à quelle température, le titane liquide, gaz et solide sont en équilibre ?
- 2) Calculer à la température du point triple, les enthalpies de sublimation, de vaporisation et de fusion ?
- 3) Calculer la température d'ébullition standard du titane ?
- 4) Tracer le diagramme de phase du titane. On prendra une échelle logarithmique « log10 » pour la pression.
  - a) Indexer tous les domaines et les branches des courbes.
  - b) D'après ce diagramme, le liquide est-il plus dense ou moins dense que la forme  $\beta$  ? Justifier votre réponse.

5) Considérons la transformation

$Ti^{\beta}$

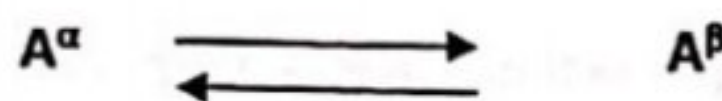


- a) Peut-on choisir à la fois la température et la pression pour cet équilibre. En comparant les masses volumiques, prévoir comment se déplace l'équilibre si on augmente la pression à température constante.

#### Exercice N 4

##### Partie A

On considère le changement d'état du corps pur A représenté par :



$\alpha$  et  $\beta$  représentent deux phases quelconques

A-1/ Etablir la relation générale de Clapeyron pour ce changement d'état.

A-2/ Dédurre l'expression qui donne la variation de la tension de vapeur pour l'équilibre liquide-vapeur dans les deux cas suivants :

- a- L'enthalpie de vaporisation  $\Delta_{vap}H(T)$  est indépendante de la température.

- b- L'enthalpie de vaporisation varie avec la température selon la loi :  $\Delta_{\text{vap}}H(T) = a + b \times T$  ; a et b deux constantes indépendantes de la température.
- c- On admettra dans les deux cas que le volume molaire du gaz est très supérieur au volume molaire de la phase liquide et que le gaz se comporte comme un gaz parfait.

### Partie B

Dans un domaine de température compris entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$ , la tension de vapeur exprimé en bar du méthanol liquide  $\text{CH}_3\text{OH}$  est donnée par l'expression :

$$\log_{10}(p/p^{\circ}) = 5,80 - 1957,4/T$$

Déterminer pour le méthanol :

- B-1 – la température normale (standard) d'ébullition  $T^{\circ}_{\text{éb}}$ .
- B-2 – l'enthalpie de vaporisation  $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(T)$  dans le domaine de température considéré.

### Partie C

Représenter dans le plan (T,P) l'allure du diagramme unaire du méthanol sachant que la masse volumique de  $\text{CH}_3\text{OH}$  solide est supérieure à celle de  $\text{CH}_3\text{OH}$  liquide.

- C-1- Donner la nature des phases dans chaque domaine du diagramme proposé.
- C-2- Indiquer le nom de chaque courbe d'équilibre.
- C-3- Préciser les points particuliers et donner leur signification.
- C-4- Calculer :
- (a) La variance des systèmes dont les points représentatifs sont situés sur chacune des courbes.
  - (b) La variance des systèmes aux points particuliers.
- C-5- Calculer la pression critique sachant que la température critique  $T_c$  du méthanol est égale à  $512,6 \text{ K}$ .

### Partie D

La valeur expérimentale de la pression critique du méthanol est de 81 bar.

- D-1- Comment pouvez-vous expliquer l'écart entre la valeur calculée et la valeur expérimentale ?
- D-2- Quelle est la valeur  $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(T_c)$  à la température  $T_c$ .

Exercice N 5

### Partie A :

La pression de vapeur saturante d'une substance liquide s'exprime en fonction de la température par la relation :

$$\text{Log}_{10}(p) = 23,6 - \frac{2400}{T} - 5,45 \times \log_{10}(T)$$

Où la température  $T$  est exprimée en K et les tensions de vapeur en mmHg.

A-1. Donner l'expression de l'enthalpie de vaporisation  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(T)$  en fonction de la température.

Déterminer sa valeur à 25°C.

A-2. Calculer la pression de vapeur saturante de ce liquide à 25°C.

A-3. Proposer une méthode de détermination de la température normale d'ébullition de ce liquide (le calcul de la valeur de cette température n'est pas demandé).

### Partie B :

On dispose des renseignements suivants concernant le point triple(Y) et le point critique (C) pour les composés HCl et CO<sub>2</sub> :

|                                                          | HCl    | CO <sub>2</sub> |
|----------------------------------------------------------|--------|-----------------|
| Pression critique $p_c(\text{bar})$                      | 92,1   | 72,9            |
| Température critique $\theta_c(^{\circ}\text{C})$        | 51,4   | 31              |
| Pression au point triple $p_y(\text{bar})$               | -      | 5,11            |
| Température au point triple $\theta_c(^{\circ}\text{C})$ | -114,8 | -56,6           |

B-1. Représenter dans le plan (T,p) l'allure du diagramme unaire du dioxyde de carbone sachant que la masse volumique de CO<sub>2</sub> solide est supérieure à celle de CO<sub>2</sub> liquide.

B-2. Donner la nature des phases dans chaque domaine du diagramme proposé

B-3. Indiquer le nom de chacune des courbes du diagramme.

B-4. Préciser le type d'équilibre obtenu dans chaque domaine du diagramme

B-5. Calculer :

(a) la variance des systèmes dont les points représentatifs sont situés sur chacune des courbes.

**B-6.** On considère un système ( $S_1$ ) contenant du dioxyde de carbone à 20°C et sous une pression de 1 bar.

**(b) On réalise la compression isotherme de ce système. Tracer l'allure de la courbe de variation de la pression en fonction du volume. Commenter.**

Le diagramme d'état d'un composé chimique « A » est donnée par la figure ci-dessous. Ce composé de masse molaire  $M_A = 100 \text{ g/mol}$  possède deux variétés allotropiques solides notées  $A\alpha$  (variété stable à haute température) et  $A\beta$  (variété stable à basse température) .

Sous la pression standard  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , la transition de la variété allotropique  $\beta$  à la variété  $\alpha$  se fait à la température avec une variation d'enthalpie  $\Delta_\beta \rightarrow H^\circ$ .

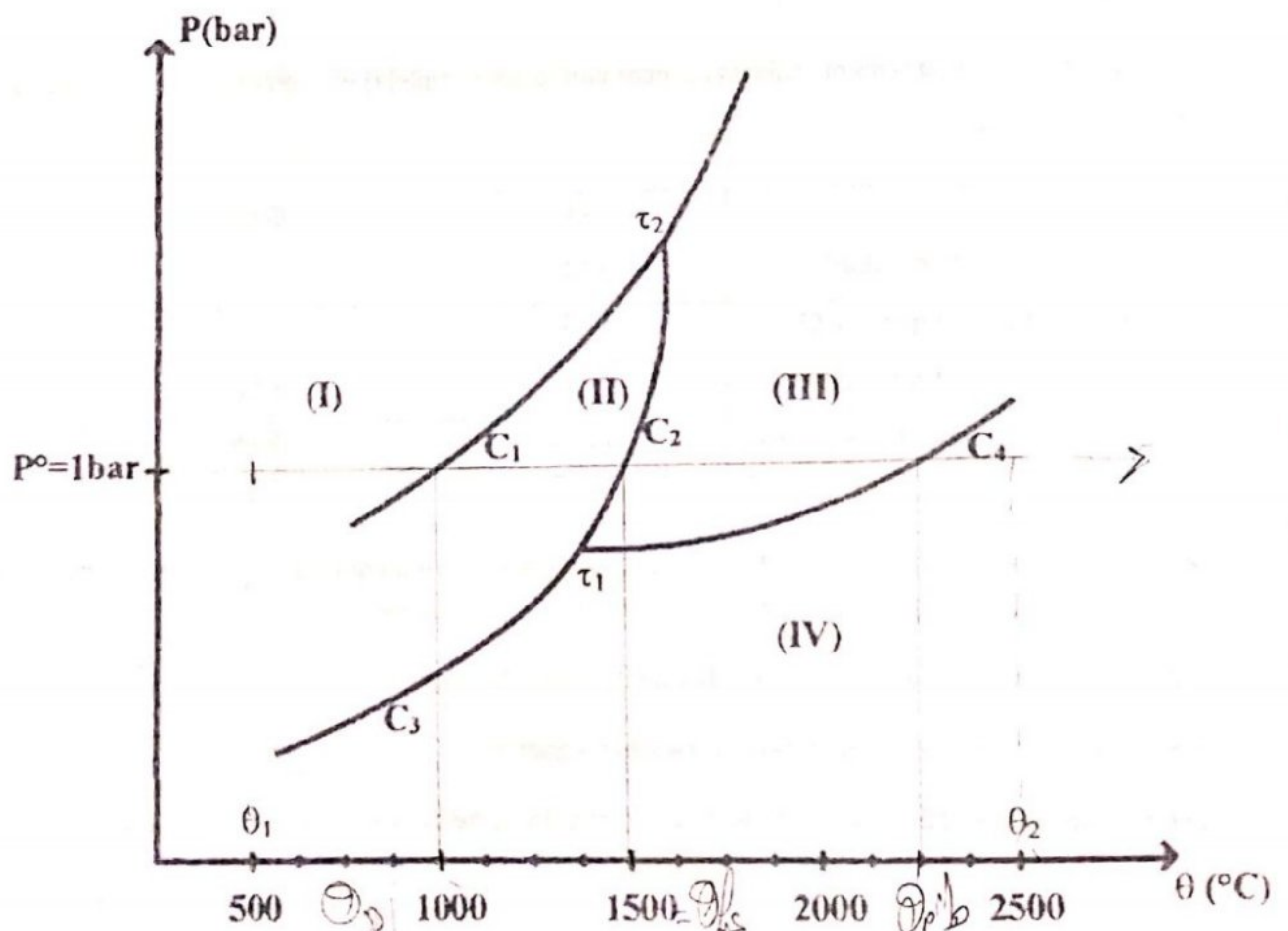


Fig. 1 : diagramme d'état de A

1. Reproduire sur le diagramme ci-dessus sur votre copie .

(a) Indiquer sur le diagramme, les noms des différentes courbes ( de C1 à C4) et des différents domaines (de I à IV).

(b) Qu'appelle-t-on les points  $t_1$  et  $t_2$  ?

2. Etablir la relation de Clapeyron relative à l'équilibre  $A\beta \rightleftharpoons A\alpha$ .

3. Montrer que la transition  $A\beta \rightleftharpoons A\alpha$  est endothermique.

4. On procède à un chauffage isobare ( $P=P^*=1$  bar) d'une quantité de solide « A » de  $\theta_1$  à  $\theta_2$ .

(a) Déterminer les températures de fusion standard  $\theta^{\circ}_{\text{fus}}$ , d'ébullition  $\theta^{\circ}_{\text{éb}}$  et de transition  $\theta^{\circ}_{\text{p}}$ .

(b) Tracer et commenter l'allure de la courbe d'analyse thermique ( $\theta$  en fonction du temps) obtenue au cours de ce chauffage.

#### Exercice N 7

température de fusion normale du bismuth :  $T_{\text{fus}} = 271^{\circ}\text{C}$

température d'ébullition normale du bismuth :  $T_{\text{éb}} = 1560^{\circ}\text{C}$

enthalpie normale de fusion du bismuth :  $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\text{Bi}) = 11,3 \text{ KJ/mol}$

Pression au point triple  $P = 6,25 \cdot 10^{-10} \text{ atm}$

Température critique  $T_c = 4347^{\circ}\text{C}$

L'analyse du diagramme température, pression (T, P) du bismuth montre une diminution de la température de fusion de  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}$  pour une augmentation de pression de 1 atm.

1) Quel est le signe du volume de fusion  $\Delta_{\text{fus}}V$  pour le bismuth?

2) Calculer la variation du volume  $\Delta_{\text{fus}}V$  au cours de la fusion du bismuth. On admettra que cette variation est indépendante de la pression.

3) En déduire la température de fusion du bismuth sous la pression de 100 atm?

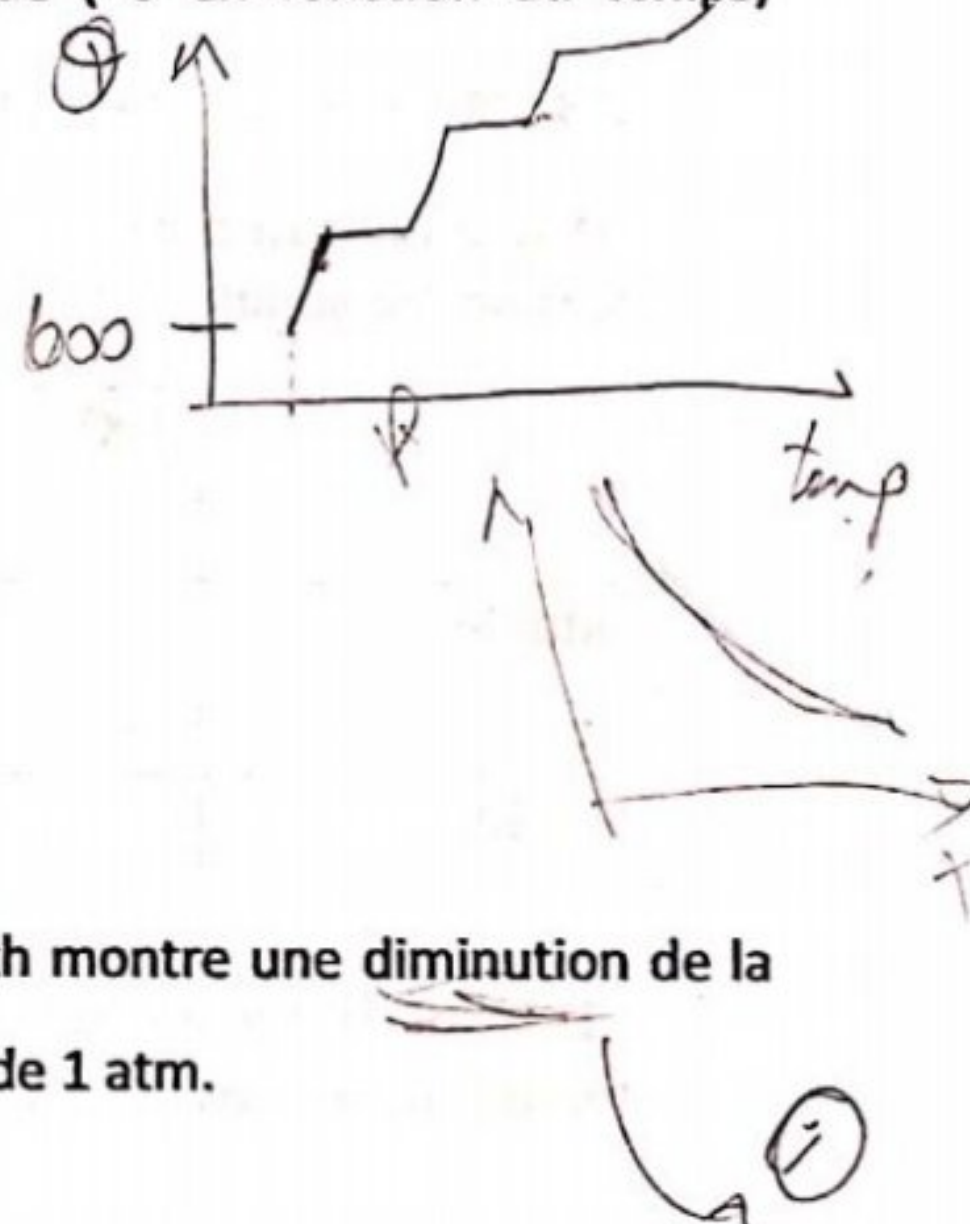
4) a) Représenter l'allure du diagramme de phases unaire du bismuth dans le plan (T, P) en précisant les points particuliers. le tracé à l'échelle n'est pas exigé.

b) Indexer le diagramme en précisant l'état physique dans chaque domaine et sur chaque courbe d'équilibre?

5) On refroidit sous pression constante égale à 1 atm du bismuth de  $2000^{\circ}\text{C}$  jusqu'à la température ambiante?

a) Représenter dans le plan température, temps l'allure de la courbe de refroidissement.

b) Préciser sur chaque branche de la courbe de refroidissement les phénomènes observés.



### Exercice N 8

Température de fusion standard de l'or = 1337K

Température d'ébullition standard de l'or = 3129K

Enthalpie molaire de vaporisation standard de l'or :  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{\text{Au}} = 324 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

Enthalpie molaire de fusion standard de l'or :  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_{\text{Au}} = 12,55 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

Masse volumique de l'or :

- liquide  $\rho_{\text{Au}}^{\text{liq}} = 17,31 \text{ g/cm}^3$
- solide  $\rho_{\text{Au}}^{\text{sol}} = 19,3 \text{ g/cm}^3$  à 298K :

La vapeur de l'or est assimilée à un gaz parfait .

Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température .

Dans le tableau ci-dessous on donne les valeurs des logarithmes népériens des pressions de vapeur (en bar) de l'or liquide et solide :

|         | T(K)                    | 1200   | 1500   |
|---------|-------------------------|--------|--------|
| Liquide | $\ln \frac{P}{P^\circ}$ | -20,02 | -13,53 |
| SOLIDE  | $\ln \frac{P}{P^\circ}$ | -9,08  | -2,33  |

1) Montrer que les expressions de vapeur de l'or liquide et solide peuvent s'exprimer en fonction de la température sous la forme:

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = A - \frac{B}{T}$$

2) Donner les expressions puis calculer les températures d'ébullition et de sublimation standard de Au .

3) Déterminer alors A et B dans chaque cas?

4) déterminer la température de fusion de l'or sous la pression de 200bars?

Ex 4 P 54

Partie A,

tension de vapeur = Pression  
= Pression saturante

$$A^{\alpha} \rightleftharpoons A^{\beta}$$

$$\begin{aligned} 1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta} \\ d\mu_A^{\alpha} = d\mu_A^{\beta} \end{array} \right. &\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} H_m^{\alpha} - TS_m^{\alpha} = H_m^{\beta} - TS_m^{\beta} \\ V_m^{\alpha} dP - S_m^{\alpha} dT = V_m^{\beta} dP - S_m^{\beta} dT \end{array} \right. \end{aligned}$$

$$\rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}}{V_m^{\beta} - V_m^{\alpha}} = \frac{\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}}{V_m^{\beta} - V_m^{\alpha}}$$

$$2) \quad a) \quad \text{liq} \rightleftharpoons \text{vap} \quad \Delta H_{\text{vap}} = \text{cste.}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T(V_m^{\text{vap}} - V_m^{\text{liq}})} \quad \text{with } V_m^{\text{vap}} = \frac{RT}{P}$$

$$\rightarrow \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \int_{T_{\text{eb}}}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_{\text{eb}}} - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT}$$

$$b) \quad \Delta H_{\text{vap}} = a + bT$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{(a + bT)}{R} \frac{dT}{T^2}$$

SP-1-

$$\int_{p_0}^P \frac{dP}{P} = \frac{a}{R} \int_{T_{eb}}^T \frac{dT}{T^2} + \frac{b}{R} \int_{T_{eb}}^T \frac{dT}{T}$$

$$\ln \frac{P}{p_0} = \frac{a}{RT_{eb}} - \frac{a}{R \times T} + \frac{b}{R} \ln \frac{T}{T_{eb}}$$

Partie B.

$$\text{on a } \log \frac{P}{p_0} \xrightarrow{\text{bar.}} = 5,8 - \frac{195714}{T \rightarrow K}$$

1) normale  $\rightarrow P = p^0$

$$\rightarrow \log \frac{p^0}{p_0} = 5,8 - \frac{195714}{T_{eb}}$$

$$T_{eb}^0 = 337,48 K$$

$$2) \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T(V_m^{vap} - V_m^{liq})} \rightarrow \int_{p_0}^P \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \int_{T_{eb}}^T \frac{dT}{T^2}$$

$V_m^{liq} \ll \frac{RT}{P}$

$$\ln \frac{P}{p_0} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT_{eb}} - \frac{\Delta_{vap} H}{R \times T}$$

↓

$$\log \frac{P}{p_0} = \frac{\Delta_{vap} H}{2,3 R T_{eb}} - \frac{\Delta_{vap} H}{2,3 R \times T}$$

195714

P-2-

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{vap}} = 2,3 \times 8,314 \times 10^{-3} \times 1957,4$$

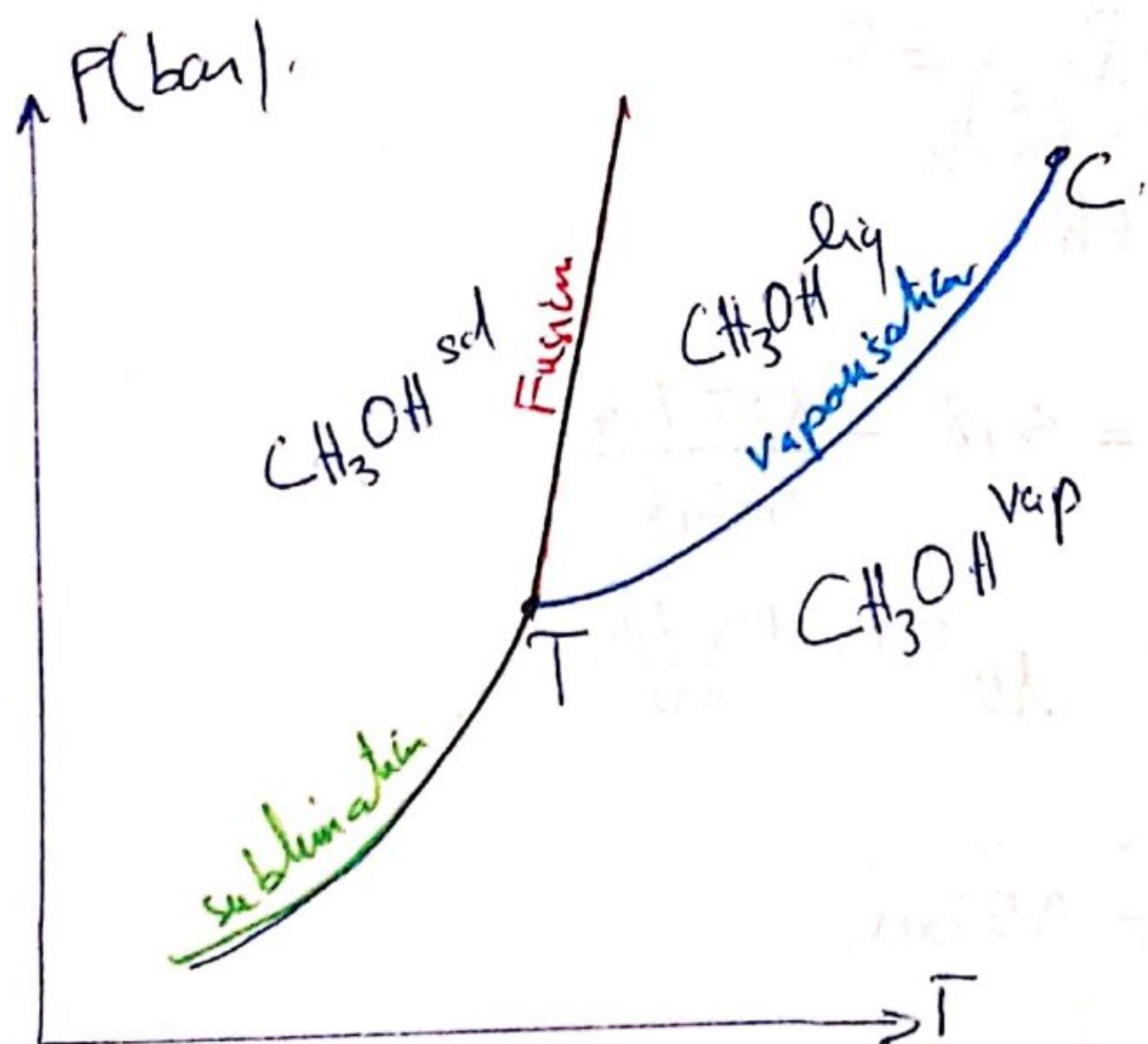
$$\Delta H_{\text{vap}} = 37,429 \text{ kJmol}^{-1}$$

Partie C.

Fusion.  $\text{sol} \rightleftharpoons \text{liq.}$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T(V_m^{\text{liq}} - V_m^{\text{sol}})} \quad \text{or} \quad p^{\text{sol}} > p^{\text{liq}} \\ V_m^{\text{sol}} < V_m^{\text{liq}}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$$



3) : T: pt triple : coexistence des 3 phases  
sol, liq et vap en équilibre.

P-3-

C: pt Critique : au delà de ce pt on ne peut plus distinguer entre la phase liq et vap (il s'agit d'une seule phase fluide).

4) a)  $F = 3 - \phi$  sur les courbes  $\phi = 2$ .

$$F = 1$$

b) T:  $\phi = 3 \rightarrow F = 0$

au pt C:  $F = (1 - 2 - 0) + (2 - 1) = 0$

$$r = 2 \quad \begin{cases} \left( \frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T = 0 \\ \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right)_T = 0 \end{cases}$$

c)  $T_c = 512,6 \text{ K}$ .

$$\log \frac{P_c}{P^0} = 5,8 - \frac{1957,4}{912,6}$$

$$P_c = P^0 \cdot 10^{5,8 - \frac{1957,4}{912,6}}$$

$$P_c = 95 \text{ bar}$$

Partie D.

1)  $P_c \text{ (ex } P = 81 \text{ bar} \neq P_c) \text{ th } c$  car l'équation

$$\log P = 5,8 - \frac{1957,4}{T} \text{ valable entre } -20^\circ\text{C et } 100^\circ\text{C}$$

P-4-

$$b) \Delta H_{\text{vap}}^{\circ}(T_c) = 0 \text{ J mol}^{-1}$$

Ex 5

$$\log P = 23,6 - \frac{2400}{T} - 5,45 \log T$$

$$1) \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{T(V_m^{\text{vap}} - V_m^{\text{liq}})}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{RT^2} dT$$

$$\Rightarrow \ln P = 23 \log P$$

$$= 54,28 - \frac{5520}{T} - 5,45 \ln T$$

$$\downarrow \frac{dP}{P} = \left( \frac{5520}{T^2} - \frac{5,45}{T} \right) dT$$

$$= \frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{RT^2} dT$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} = RT^2 \left( \frac{5520}{T^2} - \frac{5,45}{T} \right)$$

$$= 5520 \times 8,314 \times 10^{-3} - 5,45 \times 8,314 \times 10^{-3} \times T$$

$$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ} = 45,89 - 0,045 \times T \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

P.5

$$\Delta H_{\text{vap}}^{298} = 32,48 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$2) P = 10^{23,6 - \frac{2400}{298} - 5,45 \log 298}$$

$$P = \text{mmHg.}$$

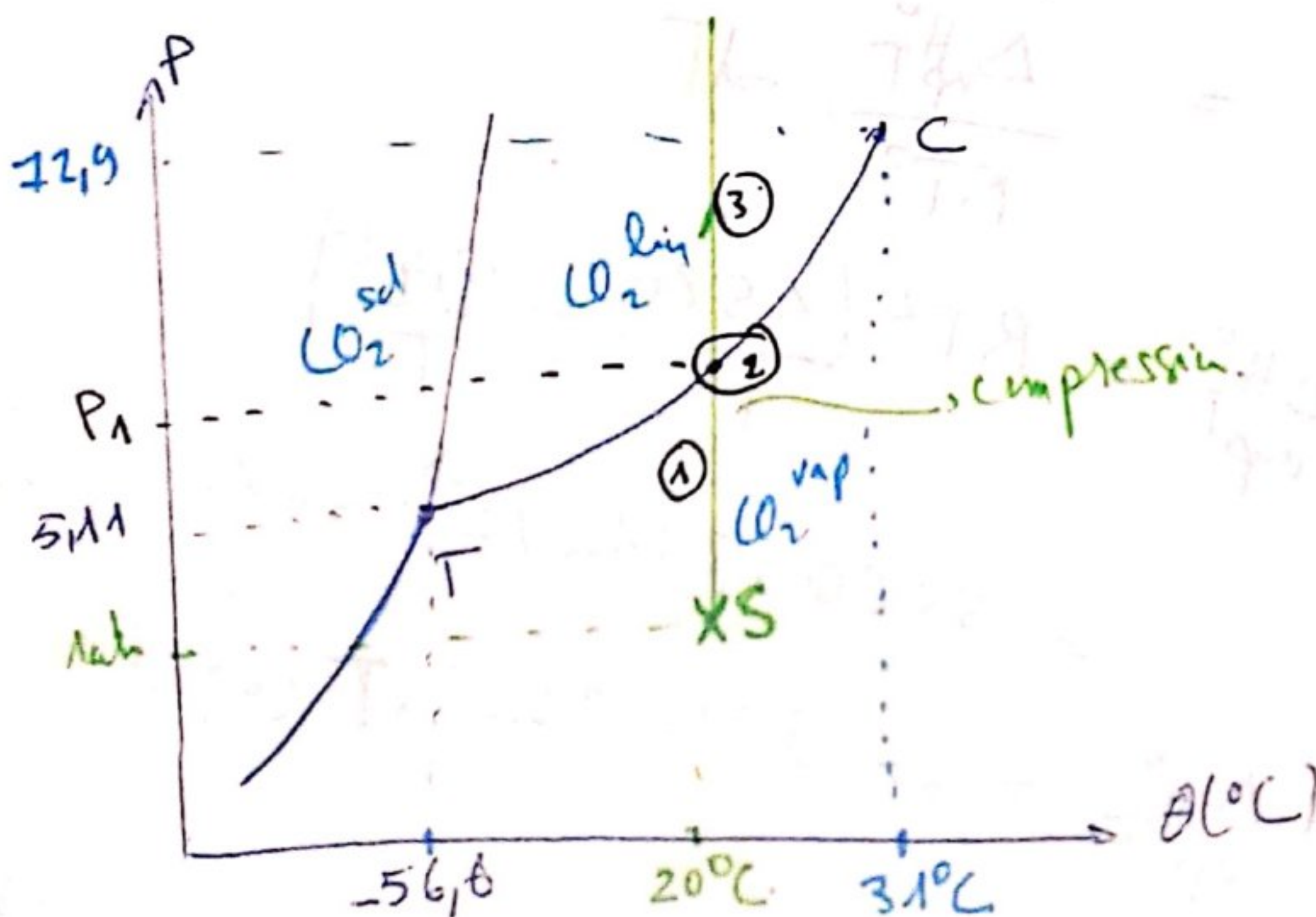
$$3) \log p^0 = 23,6 - \frac{2400}{T_{\text{eh}}} - 5,45 \log T_{\text{eh}}$$

$$\Rightarrow \underbrace{\log p^0 + \frac{2400}{T_{\text{eh}}}}_{\phi(T)} = \underbrace{23,6 - 5,45 \log T_{\text{eh}}}_{\psi(T)}$$

on représente  $\phi(T)$  et  $\psi(T)$ , l'intersection donne  $T_{\text{eh}}$ .

Partie B.  $p^{\text{sd}} > p^{\text{eq}} \Rightarrow V_m^{\text{sd}} < V_m^{\text{eq}}$

Pour la Fusion  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T(V_m^{\text{eq}} - V_m^{\text{sd}})} > 0$



P-6-

3)  $\text{CO}_2^{\text{sd}} \rightleftharpoons \text{CO}_2^{\text{vap}}$  : sublimation

$\text{CO}_2^{\text{sd}} \rightleftharpoons \text{CO}_2^{\text{liq}}$  Fusion

$\text{CO}_2^{\text{liq}} \rightleftharpoons \text{CO}_2^{\text{vap}}$  : Vaporisation

4) ds chaque domaine, on a un équilibre statique

5) a)  $F = 3 - \phi \quad \phi = 2$

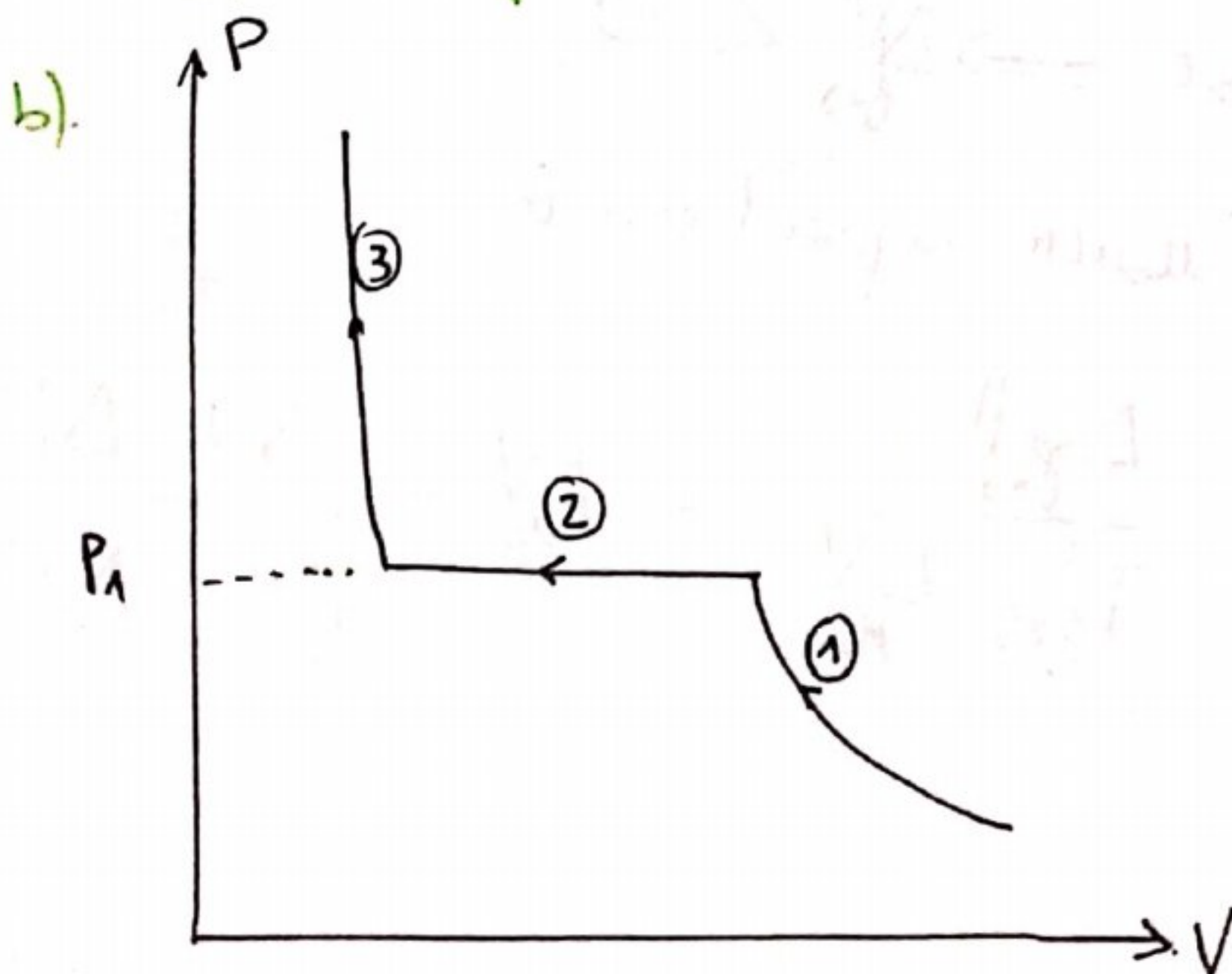
$F = 1$

b) T ( $\phi = 3$ )  $\rightarrow F = 0$

C ( $\phi = 1$ )  $\rightarrow F = 0$   
 $r = 2$

6) a)  $S_1 (20^\circ\text{C}, 1\text{atm}) \rightarrow \text{Vair} \rightarrow \text{diagnostic}$

état : vapeur



P-7-

① compression de la phase vapeur

$$P = \frac{nRT}{V} \quad P \uparrow, V \downarrow \Rightarrow \text{hyperbol.}$$

② vap  $\rightarrow$  liq: condensation sous  $P = \text{cte} = P_1$ .

$$\text{car } V_{\text{liq}} < V^{\text{vap}}$$

③ Compression de phase la liq.  
 la  $P$  n'influence pas sur la valeur d'une phase (condensé).

Ex 4

Pour une  $\uparrow$  de  $P$  de 1 atm ( $\Delta P = 1 \text{ atm}$ ) on a obtenu  
 $\rightarrow \Delta T = -3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}$

1) Fusion.

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T(V_m^{\text{liq}} - V_m^{\text{sol}})} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T \Delta V_{\text{fus}}} < 0$$

$$\text{or } \Delta H_{\text{fus}} > 0 \Rightarrow \Delta V_{\text{fus}} < 0$$

2) pour la Fusion on peut écrire.

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}^0 \Delta V_{\text{fus}}} \rightarrow \Delta V_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}} \Delta T}{T_{\text{fus}}^0 \Delta P}$$

P-8-

AN

$$\Delta V_{fus} = \frac{11,3 \cdot 10^3 \times (-3,5 \cdot 10^{-3})}{(271+273) \times 10^5 \uparrow Pa}$$

$$\Delta V_{fus} = -7,24 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$3) \int_{p^0}^p dp = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \int_{T_{fus}^0}^{T_{fus}} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta P = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \ln \frac{T_{fus}}{T_{fus}^0}$$

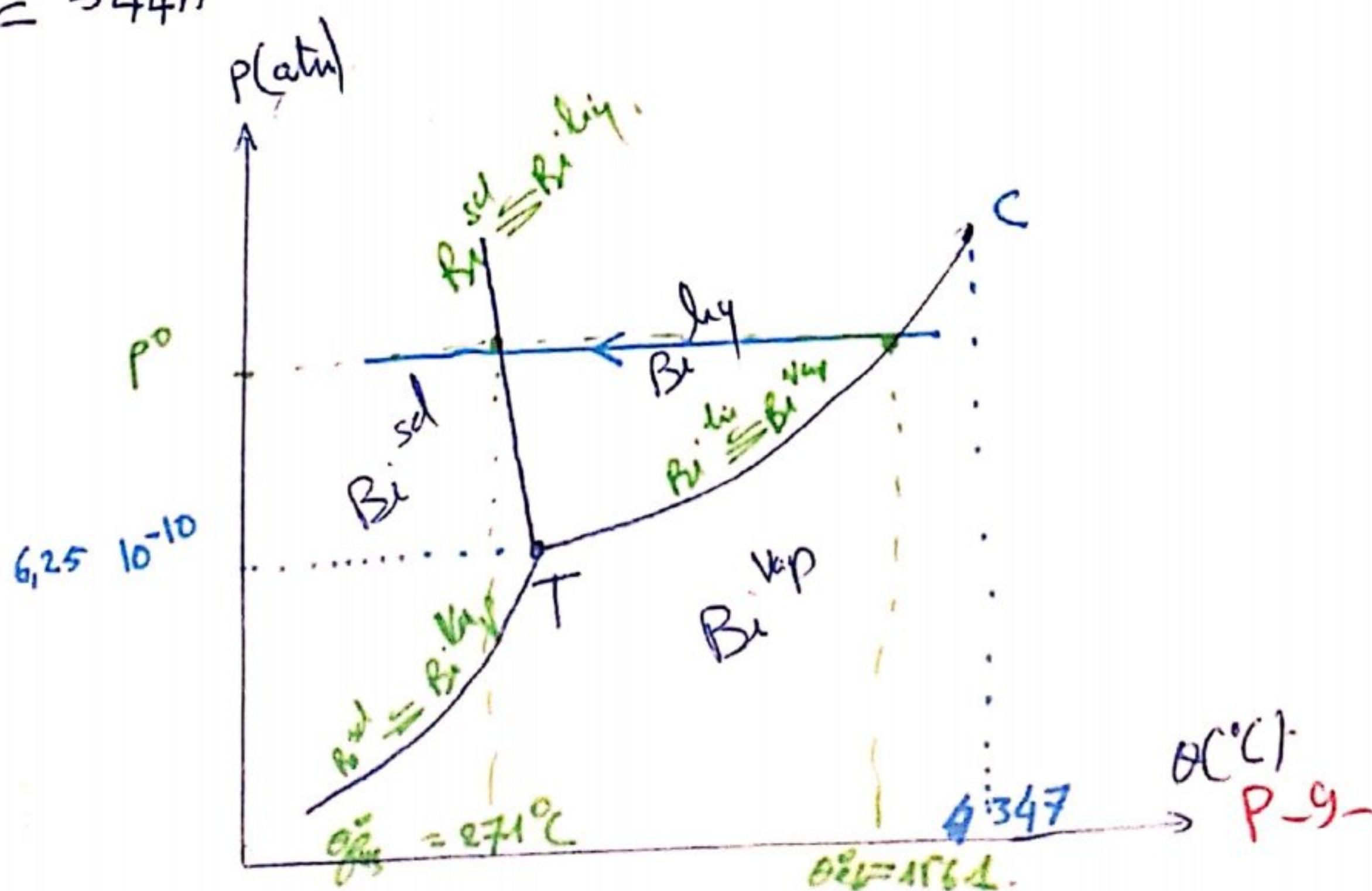
$$T_{fus} = T_{fus}^0 \exp \left[ \frac{\Delta P \Delta V_{fus}}{\Delta H_{fus}} \right]$$

$$P \quad T_{fus} = T_{fus}^0 - \epsilon$$

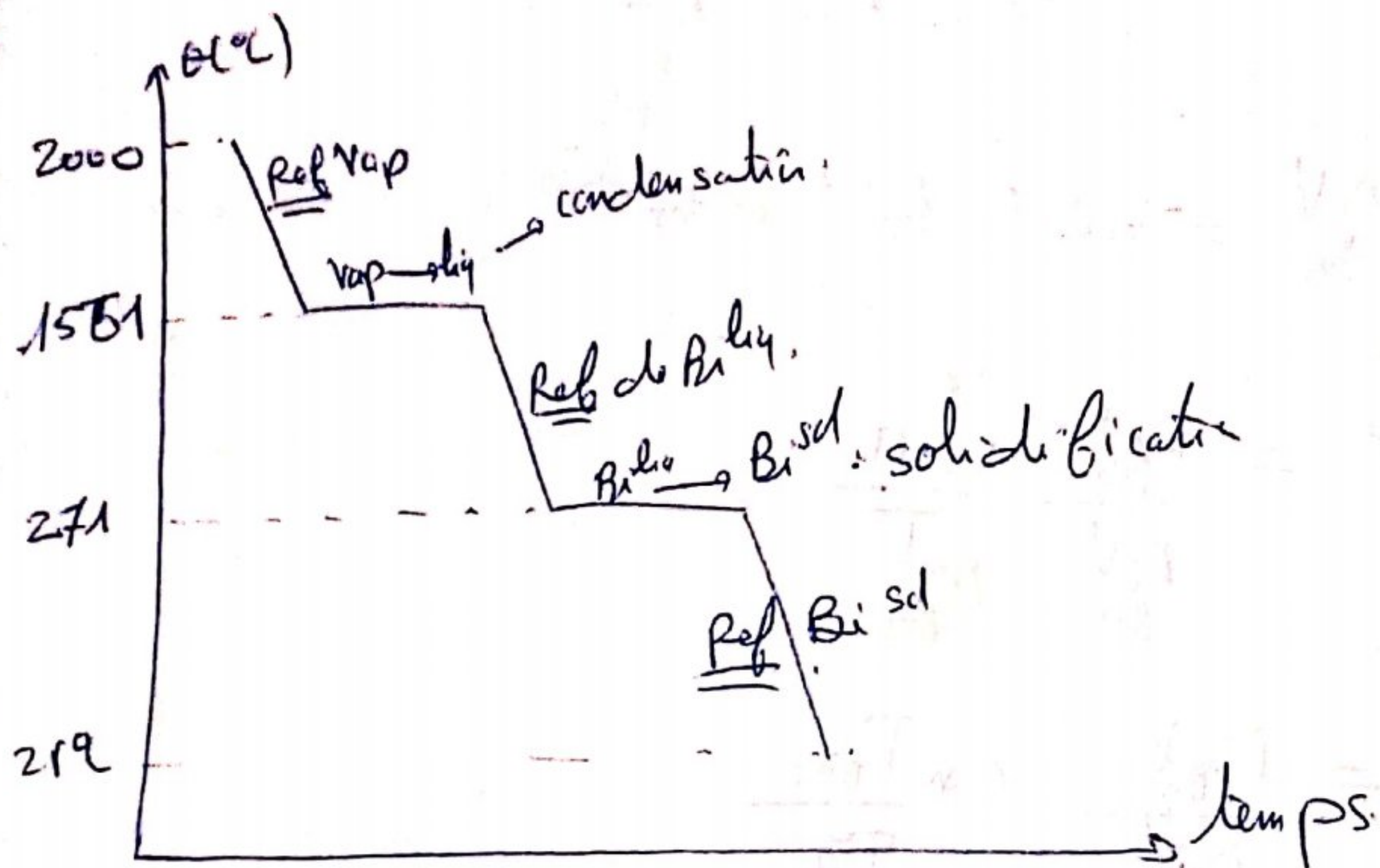
$$T_{fus} = 543,4 \text{ K}$$

$$T_{fus}^0 = 544 \text{ K}$$

4)



5) Ref  $\sim 2000^{\circ}\text{C}$   $\rightarrow T_{\text{amb}} = 21^{\circ}\text{C}$



P-10-

# Serie Diagramme du corps pur

$P^*$ : Pression saturante :  
ou tension de vapeur.

Ex 1 P 52.

$$\ln \frac{P^*}{P^0} = 12,87 - \frac{3,19 \cdot 10^4}{T(K)} : \text{liq} \rightleftharpoons \text{vap.}$$

1) a)  $T = 962^\circ\text{C} = 1235\text{K}$

$$P_{Ag}^* = P^0 \exp \left[ 12,87 - \frac{3,19 \cdot 10^4}{T} \right] / P^0 = 1 \text{ atm} = 10^5$$

$$= 10^5 \exp \left[ 12,87 - \frac{3,19 \cdot 10^4}{1235} \right]$$

$P_{Ag}^* = 0,235 \text{ Pa.}$

b) Pt d'ébullition: (on prend le pt d'ébullition standard c.a.d  $P^* = P^0$ ).

$$\Rightarrow \ln \frac{P^0}{P^0} = 12,87 - \frac{3,19 \cdot 10^4}{T_{eh}^0}$$

$$T_{eh}^0 = \frac{3,19 \cdot 10^4}{12,87} \rightarrow T_{eh}^0 = 2478,63\text{K}$$

c)  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T(V_m^g - V_m^{liq})}$

$$\text{et } V_m^g = \frac{RT}{P}$$

P-1

$$\int_{p^0}^{P^*} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \int_{T_{eb}^0}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P^*}{p^0} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT_{eb}^0} - \frac{\Delta H_{vap}}{R \times T}$$

$$= 12,87 - \frac{3,19 \times 10^4}{T} \Rightarrow \Delta H_{vap} = 3,19 \times 10^4 \times R$$

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

$$\Delta H_{vap} = 265,21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

d) at pt triple.

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

*direct*  
*cons*

$$\Rightarrow \Delta H_{sub} = 276,51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ex2

$$\log P \xleftarrow{\text{mm Hg}} = 10,2 - \frac{24275}{T \rightarrow K}$$

sd  $\rightleftharpoons$  vap

$$\log P = 9,12 - \frac{22110}{T}$$

liq  $\rightleftharpoons$  vap

1) sd, liq et vap en equilibre  $\Rightarrow$  pt triple.

$$10,2 - \frac{24275}{T_{tr}} = 9,12 - \frac{22110}{T_{tr}}$$

$$\Rightarrow T_{tr} = 2005 \text{ K}$$

P.2

$$P_{\text{tri}} = 10^{10,2 - \frac{24275}{2005}}$$

$$P_{\text{tri}} = 0,012 \text{ mmHg}$$

2) sublimation :  $sd \rightleftharpoons \text{vap}$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{hb}}^H}{T(V_m^g - V_m^{sd})}$$

$$V_m^g = \frac{RT}{P}$$

$$\Rightarrow \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{hb}}^H}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln x = 2,3 \log x$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta_{\text{sub}}^H}{RT_0} - \frac{\Delta_{\text{sub}}^H}{R \times T}$$

$$\log \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta_{\text{sub}}^H}{2,3 RT_0} - \frac{\Delta_{\text{sub}}^H}{2,3 R \times T}$$

$$\log P = \log P_0 + \frac{\Delta_{\text{sub}}^H}{2,3 RT_0} - \frac{\Delta_{\text{sub}}^H}{2,3 R \times T}$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{sub}}^H = 2,3 \times 8,314 \times 10^{-3} \times 24275$$

$$\Delta_{\text{sub}}^H = 454,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

P3

de m  $\Delta H_{vap} = 2,3 \times 9,314 \times 10^{-3} \times 22110$

$\Delta H_{vap} = 413,63 \text{ kJ mol}^{-1}$

en pt triple  $\Delta H_{mh} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$

$\Rightarrow \Delta H_{fus} = 40,51 \text{ kJ mol}^{-1}$

3) standard  $\Rightarrow P = P^0 = 760 \text{ mmHg}$

$\log P^0 = 9,12 - \frac{22110}{T_{eb}^0}$

$\Rightarrow T_{eb}^0 = \frac{22110}{9,12 - \log 760}$

$\Rightarrow T_{eb}^0 = 3543,7 \text{ K}$

4) sublimation valable entre 1150 et 2005

| T(K)                              | 1150  | 1500  | 2005 |
|-----------------------------------|-------|-------|------|
| $\log P = 9,12 - \frac{22110}{T}$ | -10,9 | -5,98 | -1,9 |

Vaporisation : 2005  $\rightarrow T_{eb}^0 = 3543,7 \text{ K}$

|                                   | 2005 | 2500  | 3241 |
|-----------------------------------|------|-------|------|
| $\log P = 9,12 - \frac{22110}{T}$ | -1,9 | 0,276 | 9,82 |

Pour la Fusion on a  $T_{fus}^0 \rightarrow P = P^0 = 1670^\circ \text{C} = 1943 \text{ K}$



P-4-



$$\text{or } d = \frac{l}{\rho_{\text{eau}}} \Rightarrow d^{\text{liq}} > d^{\text{sol}}$$

$\Rightarrow$  le liquide est plus dense que le solide.

$$5) T_i^{\text{sol}} \rightleftharpoons T_i^{\text{liq}}$$

a) peut-on choisir  $\rightarrow$  il faut calculer la variance.

$$F = (C - r - k) + (P - f) = 3 - f \quad \text{or } f = 2 \Rightarrow F = 1$$

Non, car  $T$  et  $P$  sont 2 paramètres intensifs or  $F = 1$

$$b) \text{ on a } dG = V dP - S dT$$

$$\text{à } T = \text{cte} \quad V = \left. \frac{dG}{dP} \right|_T \Rightarrow \Delta V_{\text{fus}} = \left. \frac{d \Delta G_{\text{fus}}}{dP} \right|_T$$

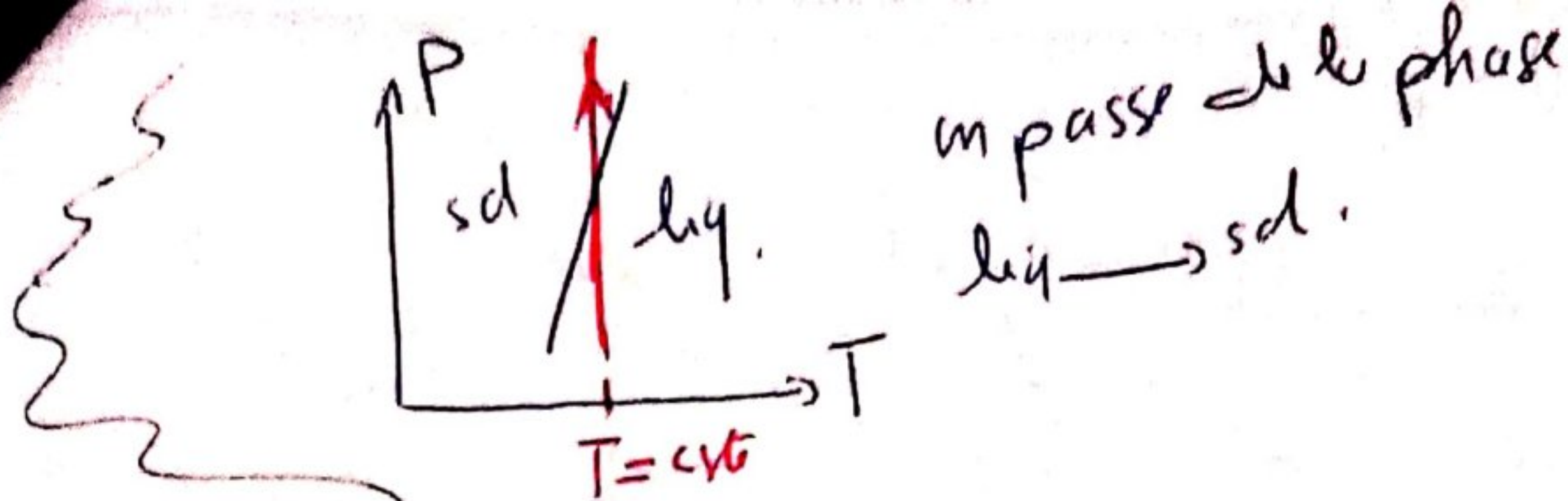
$$\text{or } \rho^{\text{liq}} > \rho^{\text{sol}} \Rightarrow V_m^{\text{liq}} < V_m^{\text{sol}} \Rightarrow \Delta V_{\text{fus}} < 0$$

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{fus}} < 0 \quad \text{c.a.d. l'équilibre se déplace}$$

du sens direct : sens direct.



{P-G}



Ex3

1) on a à l'équilibre  $\text{Br}_2 \text{ liq} \rightleftharpoons \text{Br}_2 \text{ vap.}$

$$p_{\text{liq}} = p_{\text{vap}} \Rightarrow p_{\text{or liq}} = p_{\text{or vap}} + RT \ln \frac{p^*}{p^0}$$

$$\rightarrow p^* = p^0 \exp \frac{p_{\text{or liq}} - p_{\text{or vap}}}{R \times T} \quad p^0 = 1 \text{ atm}$$

A.N  $p^* = 1 \times \exp \frac{-3010}{8,314 \times 298}$

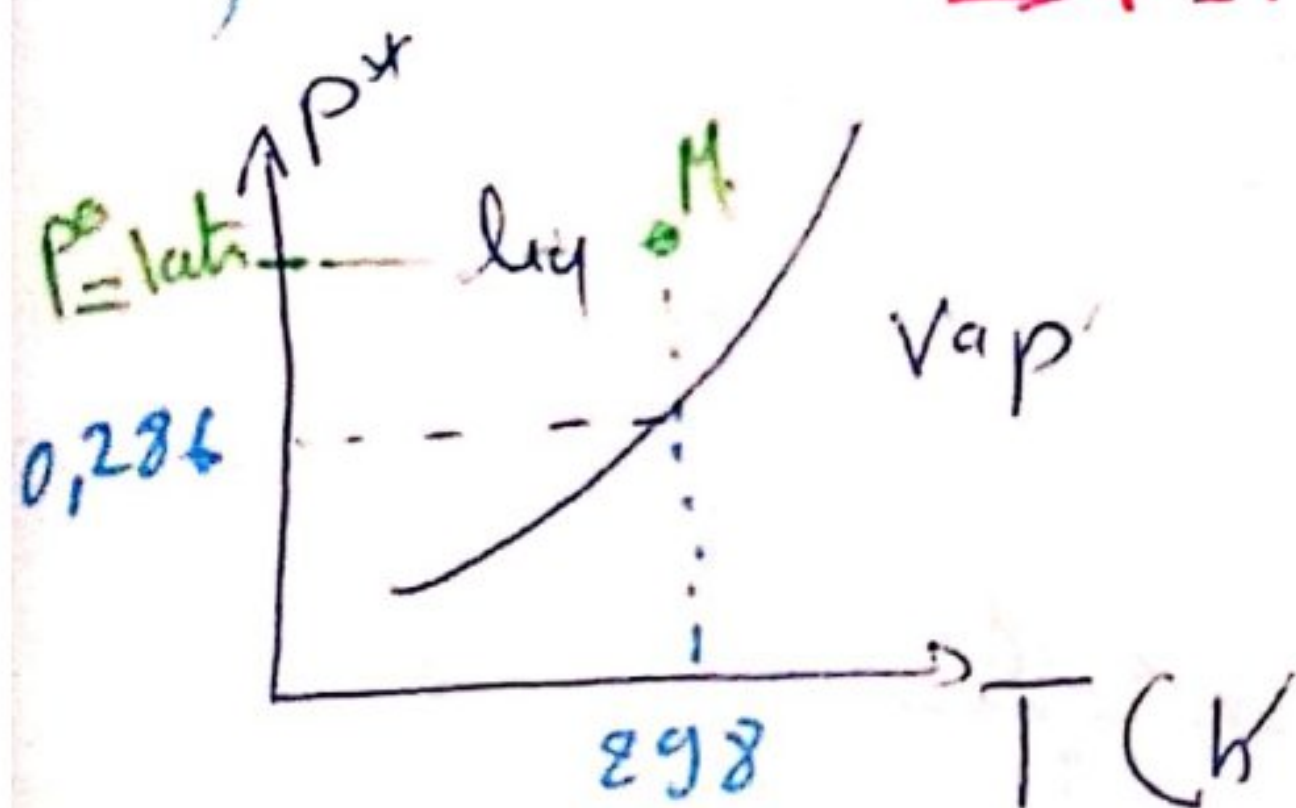
$p^* = 0,286 \text{ atm pour } T = 298.$

2) état standard de  $\text{Br}_2$  à 298K

$\rightarrow P = P^0$

$\rightarrow M(298, P^0)$

d'où  $\text{Br}_2$  à l'état liq.



2<sup>ème</sup> méthode.

on a à 298K  $\mu^{\text{liq}} - \mu^{\text{vap}} < 0$   
 et sous  $p = p^0 = 1 \text{ atm}$ .

$$\Rightarrow \mu^{\text{liq}} < \mu^{\text{vap}}$$

d'où  $\text{Br}_2^{\text{liq}}$  est stable à 298K et sous  $p = 1 \text{ atm}$

3)  $\Delta S_{\text{vap}}^0 = \text{cste}$ .  $\text{Br}_2^{\text{liq}} \rightleftharpoons \text{Br}_2^{\text{vap}}$

$$d\mu^{\text{liq}} = d\mu^{\text{vap}}$$

$$V_m^{\text{liq}} dp - S_m^{\text{liq}} dT = V_m^{\text{vap}} dp - S_m^{\text{vap}} dT$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{V_m^{\text{vap}} - V_m^{\text{liq}}}$$

$\ll \frac{RT}{p}$

$$\int_{p^0}^{p^* = 0,286} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{R} \int_{T_{\text{eb}}}^{T = 298} \frac{dT}{T}$$

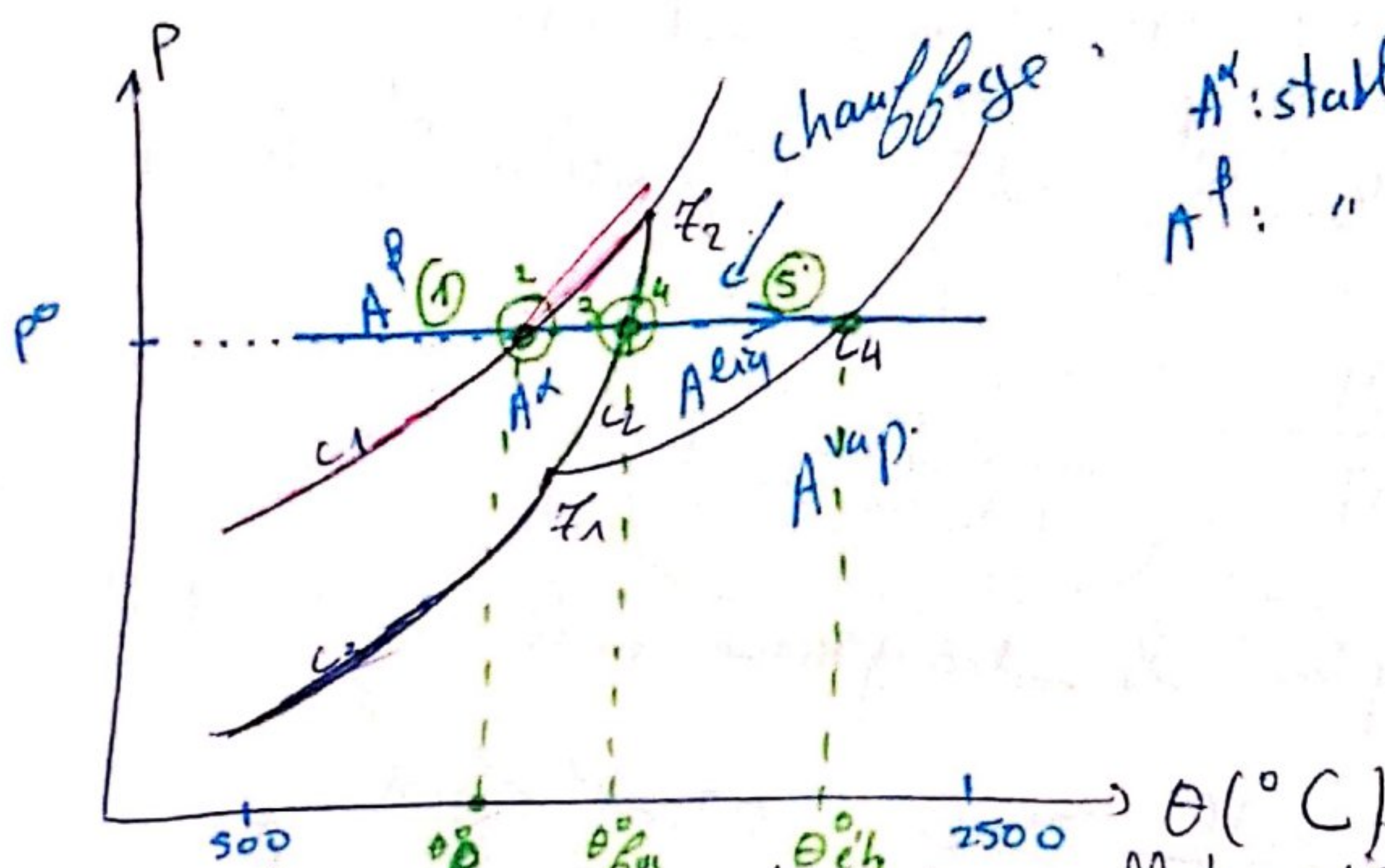
$$\ln \frac{0,286}{1} = \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{R} \ln \frac{298}{T_{\text{eb}}}$$

$$\ln \frac{T_{eh}^0}{298} = \frac{R}{\Delta S_{vap}} \ln \frac{1}{0,286}$$

$$T_{eh}^0 = 298 \exp \frac{8,314}{(245,5 - 152)} \ln \frac{1}{0,286}$$

$$T_{eh}^0 = K$$

Ex 6



1)  $C_1: A^\beta \rightleftharpoons A^\alpha$  : transformation allotropique

$C_2: A^\alpha \rightleftharpoons A^{liq}$  : Fusion  $\rightarrow A^\alpha$

$C_3: A^\alpha \rightleftharpoons A^{vap}$  : sublimation de  $A^\alpha$

$C_4: A^{liq} \rightleftharpoons A^{vap}$  : Vaporisation

P-9

pt triple coexistence des 3 phases  $A^\alpha, A^\beta$   
 $A^\beta$  en équilibre

pt triple  
 en équilibre

" " "  $A^\beta, A^\alpha$  et  $H^e$

2)  $\begin{cases} \mu^\beta = \mu^\alpha \\ d\mu^\beta = d\mu^\alpha \end{cases}$

$A^\beta = A^\alpha$

$\begin{cases} H_m^\beta - TS_m^\beta = H_m^\alpha - TS_m^\alpha \\ V_m^\beta dP - S_m^\beta dT = V_m^\alpha dP - S_m^\alpha dT \end{cases}$

$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha}}{T(V_m^\alpha - V_m^\beta)}$

3) D'après le diagramme la courbe  $C_1$  est  $\uparrow$

d'où  $\frac{dP}{dT} > 0$  car  $d^\alpha < d^\beta$   
 $V_m^\alpha > V_m^\beta$

d'où  $\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha} > 0$

$\Rightarrow$  endo.

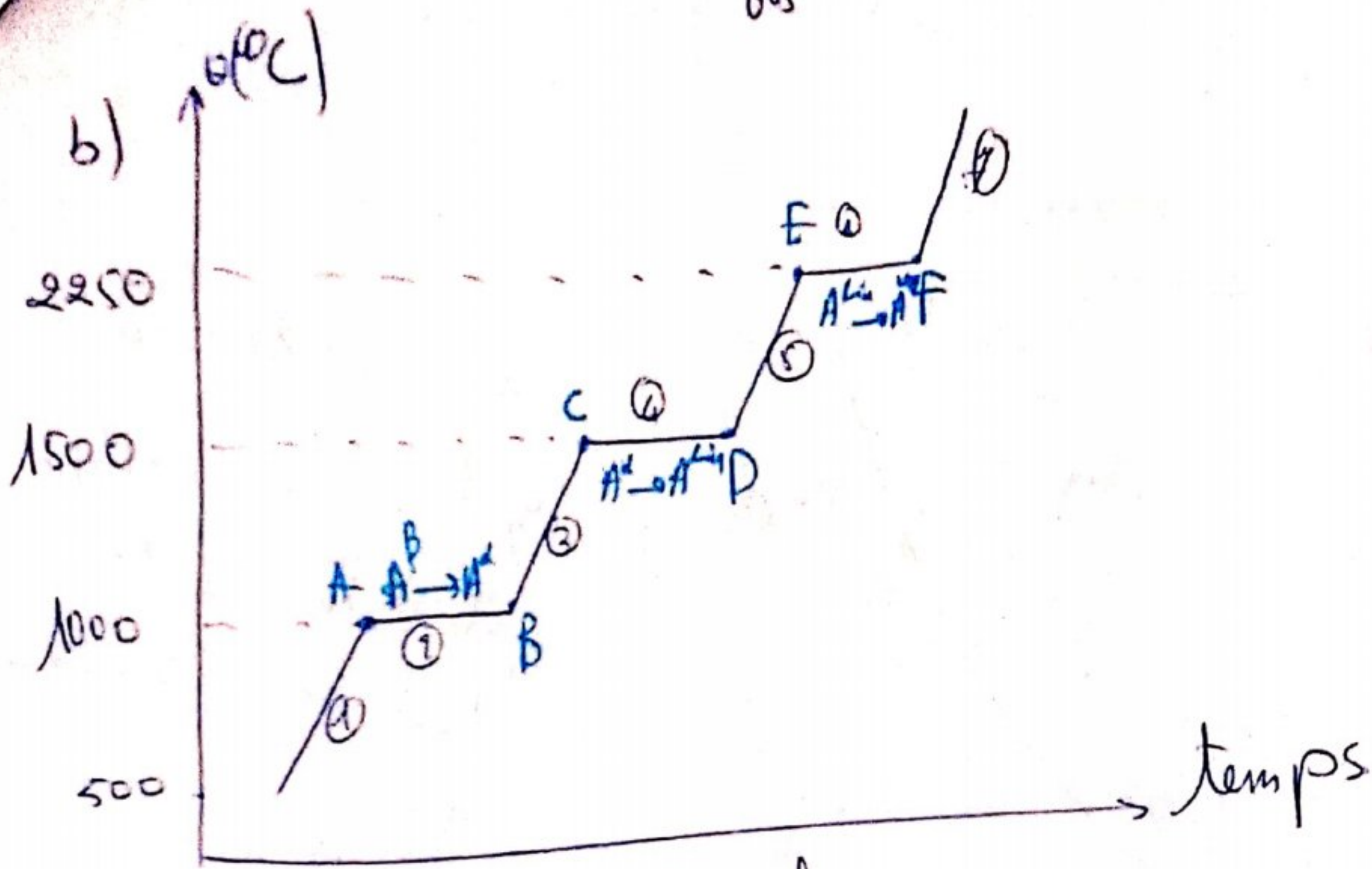
4) on a chauffage de  $\theta_1 = 500^\circ\text{C} \rightarrow \theta_2 = 2500^\circ\text{C}$   
 sous  $P = P^0$

P-10-

a)  $\theta_p = 1000^\circ\text{C}$

$\theta_{fus}^\circ = 1500^\circ\text{C}$

$\theta_{eb}^\circ = 2250^\circ\text{C}$



① chauffage  $\rightarrow$  la phase  $A^p$ .

② transb. allobo.  $A^p \rightarrow A^\alpha$ . ( $n^p \downarrow$ ,  $n^\alpha \uparrow$ )

③ chauff. de  $A^\alpha$

④ Fusion de  $A^\alpha$ : ( $n^\alpha \downarrow$ ,  $n^{liq} \uparrow$ )

⑤ chauff. de  $A^{liq}$

⑥ vaporisation ( $n^{liq} \downarrow$ ,  $n^{vap} \uparrow$ )

⑦ chauff. de la vap

A: Apparition du 1<sup>er</sup> cristal de  $A^\alpha$ .

B: disparition du dernier cristal de  $A^p$ .

C: App.  $\rightarrow$  la 1<sup>re</sup> yte de liq.

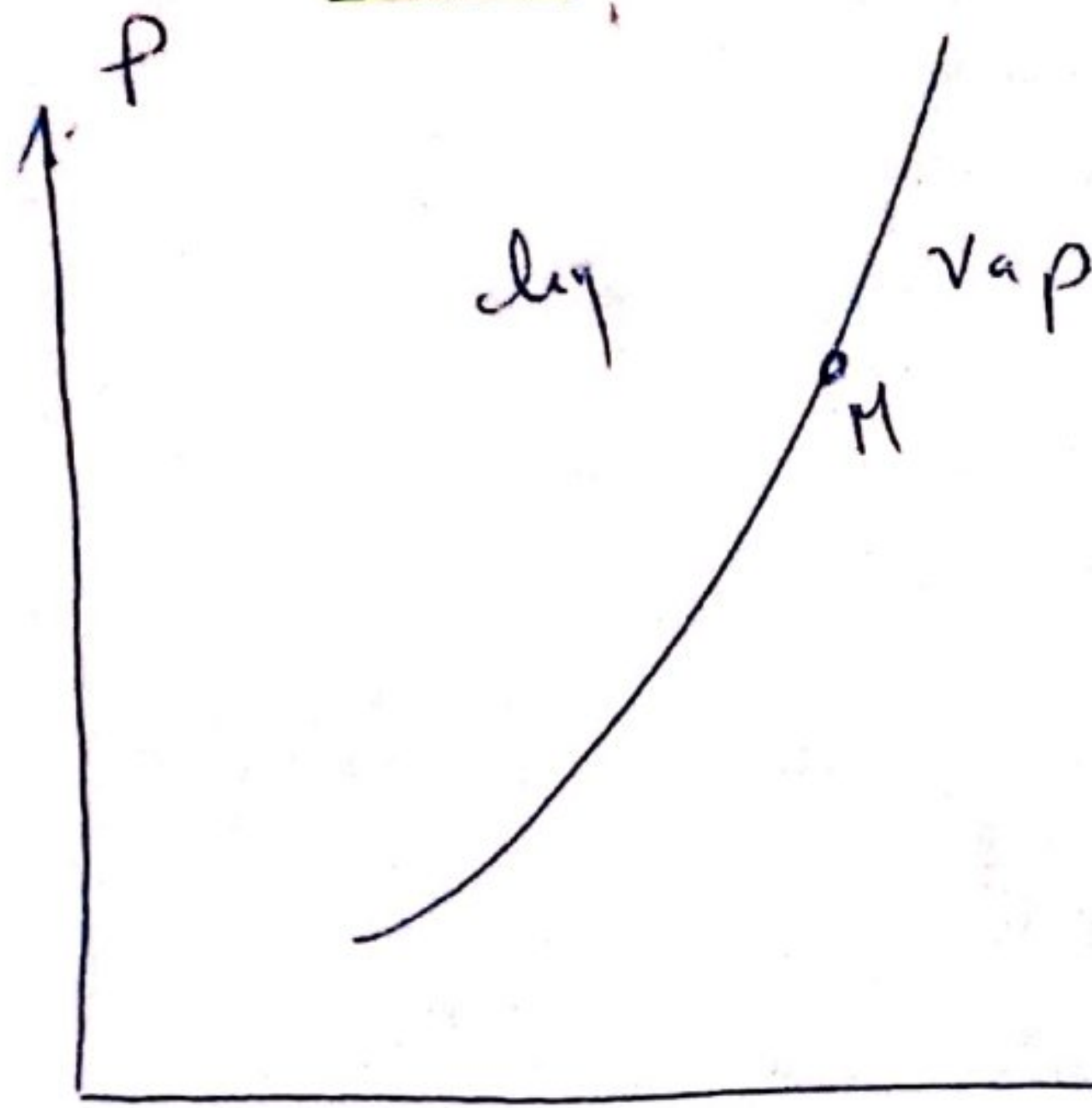
D: disp.  $\rightarrow$  la dernier crist de  $A^\alpha$ .

E: App de la 1<sup>re</sup> bulle de vap.

F: disp de la chaudière de liq.

Rq

du cours.



on considère un système fermé (M) de volume  $V = 1\text{ l.}$  et de nombre de moles = 1 mole sachant que.

$$\left\{ \begin{array}{l} V_m^{\text{liq}} = \\ V_m^{\text{vap}} = \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_t = V^{\text{liq}} + V^{\text{vap}} \\ n_t = n^{\text{liq}} + n^{\text{vap}} = 1 \end{array} \right.$$

$$\text{or } V_m^{\text{liq}} = \frac{V^{\text{liq}}}{n^{\text{liq}}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_t = n^{\text{liq}} V_m^{\text{liq}} + n^{\text{vap}} V_m^{\text{vap}} \\ n_t = n^{\text{liq}} + n^{\text{vap}} \end{array} \right.$$

$$V_m^{\text{vap}} = \frac{V^{\text{vap}}}{n^{\text{vap}}}$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} n^{\text{liq}} = 0,2 \text{ mol} \\ n^{\text{vap}} = 0,8 \text{ mol} \\ V^{\text{liq}} = n^{\text{liq}} V_m^{\text{liq}} \\ V^{\text{vap}} = n^{\text{vap}} V_m^{\text{vap}} \end{array} \right.$$

$$V_t = \sum_i n_i V_{m,i}$$

$$G = \sum_i n_i G_{m,i}$$

$$H = \sum_i n_i H_{m,i}$$

P-12