

Diagramme du Corps pur (Unaire)

Unaire $\Rightarrow C$: no de constituants

$$C=1$$

sd^l et sd^g sont 2 structures $\neq$ d'équilibre entre ces 2 phases est transformation allotrope

Equation de Clapeyron:

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

avec α et β 2 phases qq

$$G = H - TS \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \mu^{\alpha\alpha} = H_m^{\alpha\alpha} - T S_m^{\alpha\alpha} \\ \mu^{\alpha\beta} = H_m^{\alpha\beta} - T S_m^{\alpha\beta} \end{array} \right. \Rightarrow d\mu = V_m^{\alpha} dp - S_m^{\alpha} dT$$

$$\begin{aligned} \text{A l'équilibre} &\Rightarrow \mu_A^{\alpha\alpha} = \mu_A^{\alpha\beta} \Rightarrow d\mu_A^{\alpha\alpha} = d\mu_A^{\alpha\beta} \\ &\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} H_m^{\alpha\alpha} - T S_m^{\alpha\alpha} = H_m^{\alpha\beta} - T S_m^{\alpha\beta} \\ V_m^{\alpha\alpha} dp - S_m^{\alpha\alpha} dT = V_m^{\alpha\beta} dp - S_m^{\alpha\beta} dT \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} H_m^{\alpha\alpha} - H_m^{\alpha\beta} = \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta} \\ V_m^{\alpha\alpha} dp - V_m^{\alpha\beta} dp = S_m^{\alpha\alpha} dT - S_m^{\alpha\beta} dT \end{array} \right. \\ &\Rightarrow \left[\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}}{V_m^{\alpha\alpha} - V_m^{\alpha\beta}} \right] \end{aligned}$$

Etude de l'équilibre liquide $\rightleftharpoons$ vapeur

$$V_m^g \gg V_m^{\text{phase condensée}}$$

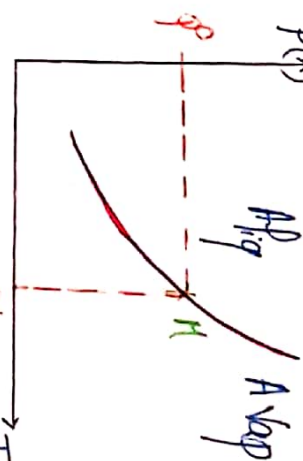
$$\text{On } \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{T(V_m^g - V_m^l)} \stackrel{\text{Carre}}{=} \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{RT^2} p > 0 \text{ (Courbe } \nearrow \text{)}$$

$$\Rightarrow \int_{p^0}^p \frac{dp}{p} = \int_{T_{\text{vap}}^0}^T \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{RT^2} dT \Rightarrow \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{RT_{\text{vap}}^0} - \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{RT}$$

①

$\Rightarrow p = p(T)$ a la forme exponentielle $\nearrow$

La P_{sat}



est un point d'équilibre $\Delta_{\text{fus}} H^0, \Delta_{\text{vap}} H^0 > 0$

Pq si on donne: $V_f = 1 \text{ l}$
 $n_f = 1 \text{ mol}$
Cherchons n^{sd} et n^{liq}

$$\text{On } V = \sum n_i V_{mi} \Rightarrow V_f = n^{\text{sd}} V_m^{\text{sd}} + n^{\text{liq}} V_m^{\text{liq}} \quad \text{Système à 2 corps}$$

température standard $\rightleftharpoons$ pression standard

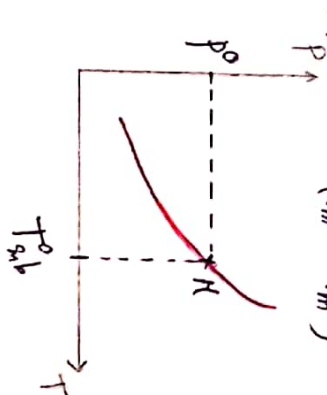
$$\ln x = 2,3 \log x$$

Si on donne $\ln p = a - \frac{b}{T(K)}$
 $\Rightarrow \Delta H$ ne dépend pas de T

Etude de l'équilibre sd $\rightleftharpoons$ vap

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{T(V_m^g - V_m^{\text{sd}})} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{RT^2} p > 0$$

n : pt de sublimation

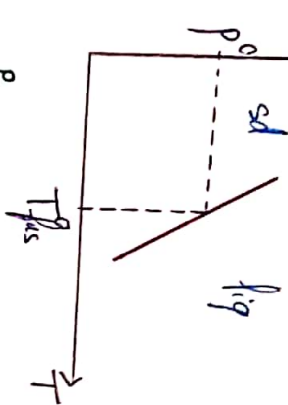


Etude de l'équilibre sd $\Rightarrow$ liq : Fusion

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fs}H^0}{T(V_m^{liq} - V_m^{sd})}$$

ds le cas on a l'analyse des 2 I

1^{er} cas $P^{sd} < P^{liq} \Rightarrow V_m^{sd} > V_m^{liq} \Rightarrow \frac{dP}{dT} < 0$

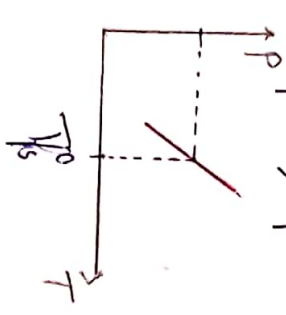


On a $\int_{P^0}^P dP = \frac{\Delta_{fs}H^0}{V_m^{liq} - V_m^{sd}} \int_{T_{fus}^0}^{T_{fus}} \frac{dT}{T} \Rightarrow P - P^0 = \frac{\Delta_{fs}H^0}{V_m^{liq} - V_m^{sd}} \ln \left[\frac{T_{fus}}{T_{fus}^0} \right]$

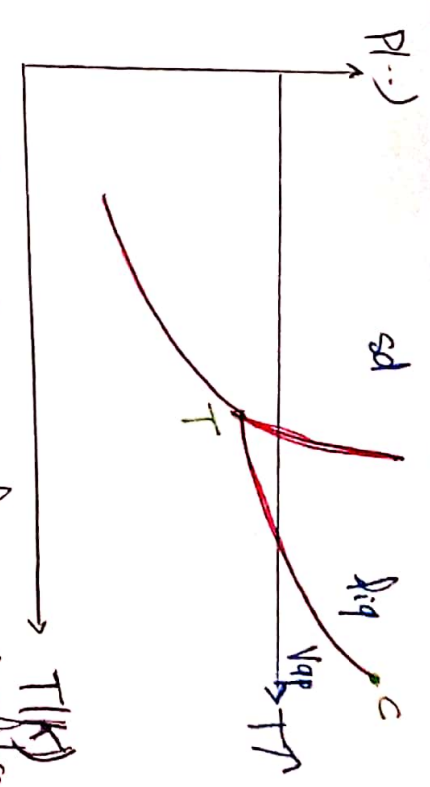
$\Rightarrow T_{fus} = T_{fus}^0 \exp \left[\frac{(P - P^0) V_m (1/P^{liq} - 1/P^{sd})}{\Delta_{fs}H^0} \right]$

$\Rightarrow$ il s'agit d'une droite à faible inclinaison $\Rightarrow T_{fus} = T_{fus}^0 + \epsilon$

2^{ème} cas : $P^{sd} > P^{liq} \Rightarrow V_m^{sd} < V_m^{liq} \Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$



$T_{fus} = T_{fus}^0 + \epsilon$



T: pt triple : coexistence des 3 phases en équilibre
c: pt critique $\Rightarrow$ on ne peut pas distinguer entre la phase liquide et la phase vapeur $\Rightarrow$ une seule phase fluide

$F = C - K - r + (P - 1) = 1 - 0 - 0 + 2 - 1 = 3 - 1$

On distingue selon P exp Au pt c $F = 1 - 2 - 0 + (2 - 1) = 0$

Au pt c on a $r = 2 \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial V_m} \Big|_T = 0$

$\left[\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right]_T = 0$

Remarques :

Si $\left\{ \begin{array}{l} \text{température en } ^\circ\text{C} \\ \text{température en Kelvin} \end{array} \right. \Rightarrow T$

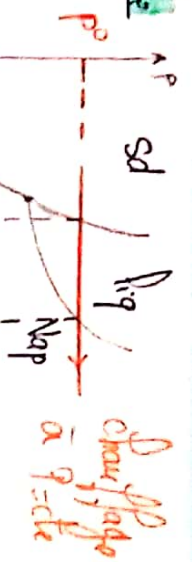
Diagramme unaire

$P = f(T)$: Diagramme de phase $\equiv$ Diagramme de Clapeyron

Courbe d'analyse thermique $\Rightarrow T = f(P)$

Courbe d'analyse de pression $\Rightarrow P = f(T)$

Exemple:



La Courbe d'ana lyse thermique:



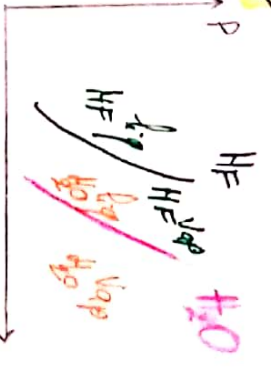
- ① : En chauffe le solide
- ② : Equilibre fusion $sd \rightleftharpoons liq$ ($n_{sd} \downarrow, n_{liq} \uparrow$)
- ③ : En chauffe le liquide
- ④ : Equilibre de vaporisation $liq \rightleftharpoons vap$ ($n_{liq} \downarrow, n_{vap} \uparrow$)
- ⑤ : En chauffe le vapeur
- Lept A:** apparition de la 1^{re} goutte de liquide
- Lept B:** Disparition du cristall
- Lept C:** apparition du 1^{er} Bulle de vapeur

Lept D: Disparition de dernière goutte de liquide
 Courbe de $P = f(V)$ $P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow$ hyperbole



- ① Compression de la Vapeur $P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow$ hyperbole
- ② $v_{vap} \rightarrow v_{liq}$ } Pression de = P_1
- ③ La pression n'influe pas sur le volume d'une phase

Exemple:



$T_{vap}(HF) < T_{vap}(H_2O) \Rightarrow HF$ est plus volatile

Rq $\Delta_{vap}H^\circ(T_c) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (une seule phase fluide)

Sur les courbes $\Rightarrow$ équilibre dynamique
 - Dans les domaines $\Rightarrow$ équilibre statique

Dynamique: Si le diagramme représente une diminution de température de fusion pour une augmentation de pression

$$\hookrightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{fe}}{T \Delta V_{fe}} \Rightarrow \int_{p_0}^P dP = \frac{\Delta H_{fe}}{\Delta V_{fe}} \int_{T_{fs}}^{T_0} \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta P = \frac{\Delta H_{fe}}{\Delta V_{fe}} \ln \frac{T_0}{T_{fs}}$$

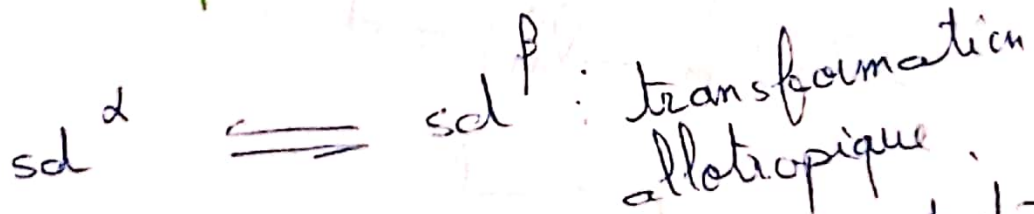
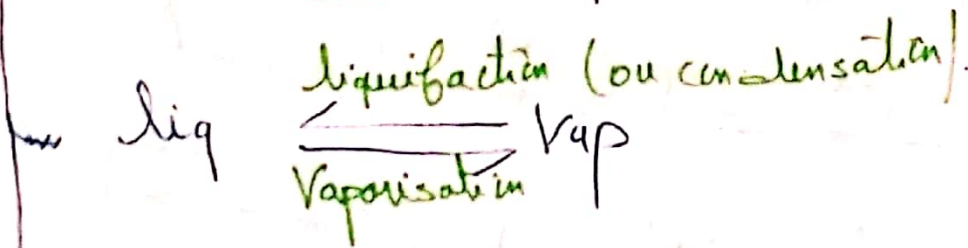
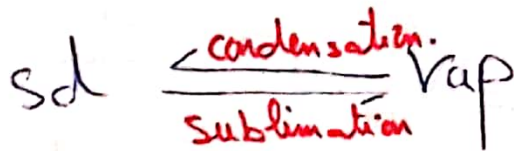
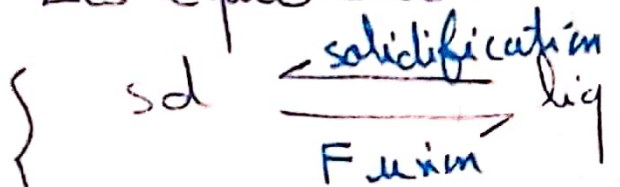
$$\Delta T = ? \quad \text{On a pour } \Delta P = 1 \text{ atm} \Rightarrow \Delta T = -3.5 \times 10^{-3} \text{ K}$$

$$\Rightarrow \Delta T = T_{fs} - T_0 \Rightarrow T_{fs} = T_0 + \Delta T$$

Diagramme du corps pur. (" Unaire).

$\rightarrow c = 1$ seul constituant.

* Les équilibres :



sd^α et sd^β sont 2 phases allotropiques (2 stades $\neq$ ex $\text{sd}^\alpha \rightarrow \text{C.F.C}$ et $\text{sd}^\beta \rightarrow \text{C.I.}$).

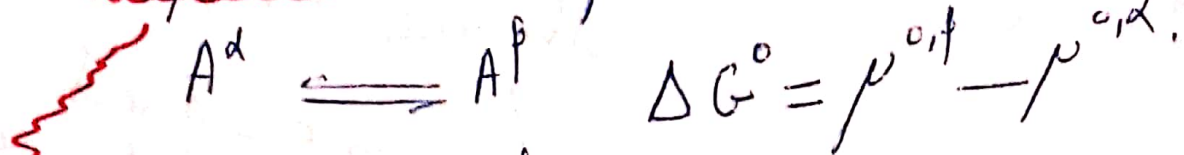
$$* G = H - TS$$

$$* dG = V dP - S dT$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu^\alpha = \mu_m^{\text{rd}} - T S_m \\ d\mu = V_m dP - S_m dT \end{array} \right.$$

P.1.

À l'équilibre entre 2 phases on a :



$$\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta}$$

$$d\mu_A^{\alpha} = d\mu_A^{\beta}$$

$$H_m^{\alpha} - TS_m^{\alpha} = H_m^{\beta} - TS_m^{\beta}$$

$$V_m^{\alpha} dP - S_m^{\alpha} dT = V_m^{\beta} dP - S_m^{\beta} dT$$

$$\Rightarrow \begin{cases} H_m^{\beta} - H_m^{\alpha} = T(S_m^{\beta} - S_m^{\alpha}) = \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta} \\ dP(V_m^{\beta} - V_m^{\alpha}) = dT(S_m^{\beta} - S_m^{\alpha}) \end{cases}$$

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

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

→ équation de Clapeyron.

si dans les données, on a $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}$.
 et non pas $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$. donc.

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

$$d\mu_A^{\alpha} = d\mu_A^{\beta} \rightarrow V_m^{\alpha} dP - S_m^{\alpha} dT = V_m^{\beta} dP - S_m^{\beta} dT$$

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

I - Equilibre liq $\rightleftharpoons$ vap.

Donnée : * ΔH_{vap}° ne dépend pas de la Température.

* Le gaz se comporte comme un gaz parfait c.a.d.

$$PV = nRT \rightarrow V_m^g = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

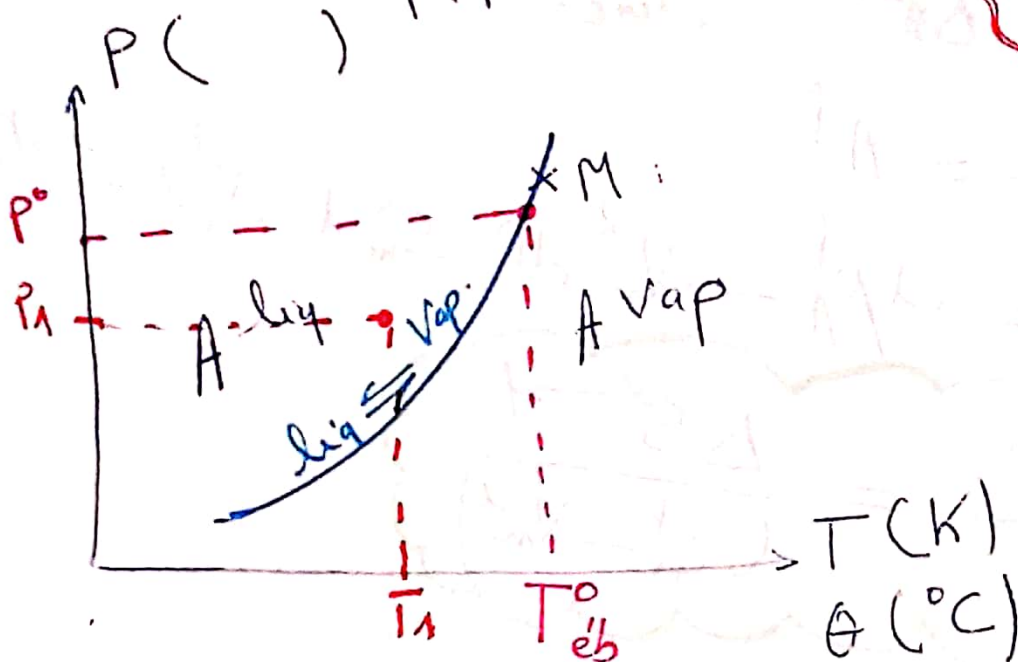
* $V_m^g \Rightarrow V_m$ d'une phase condensée (sol, liq)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}^{\circ}}{T(V_m^g - V_m^{liq})} \approx \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{RT^2} \times P > 0$$

$$\Delta H_{\text{gas}}^{\circ}, \Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ} > 0$$



* Nommer le pt M M est un pt d'ébullition.
 * Quel est l'effet de la Pression sur les points d'ébullition??

Plus la Pression ↑, plus la température d'ébullition ↑.

* Ds quel état physique se se trouve le corps A à (T_1, P_1) ??
 état liquide.

type de concours:

on donne $\log P(\text{mmHg}) = 15,04 - \frac{5400}{T(K)}$

1) Calculer la température d'ébullition standard. (ou normal) $\rightarrow P = P^0$

$$\log 760 = 15,04 - \frac{5400}{T_{eb}}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &\approx 1 \text{ bar} \approx \\ 10^5 \text{ Pa} &= 760 \\ &\text{mmHg} \end{aligned}$$

$$T_{eb} = \frac{5400}{15,04 - \log 760} = \dots \text{K.}$$

2) Calculer $\Delta H_{vap}^0 = ??$

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

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

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

$$\log \frac{P}{P^0} = \frac{\Delta H_{vap}^0}{2,3 RT_{eb}} - \frac{\Delta H_{vap}^0}{2,3 \times R \times T}$$

P-5-

$$\log P = \log P^0 + \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{2,3 R T_{\text{eb}}} - \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{2,3 R \times T}$$

$$\log P = 15,04 - \frac{5400}{T}$$

Par identification $\Delta H_{\text{vap}}^0 = 2,3 \times R \times 5400$.

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ ou } R = 2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Rq si $\ln P = a - \frac{b}{T(\text{K})}$ $\Rightarrow \Delta H$ ne depend pas de T

ex si $\log P = 2,5 - \frac{5400}{T} - 6,56 \log T$

$\hookrightarrow \Delta H_{\text{vap}} = b(T)$

on ne peut pas intégrer.

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{R T^2} dT$$

donc $\ln P = 2,3 \log P$

$$= 2,3 \times \left(2,5 - \frac{5400}{T} \right) - 6,56 \times 2,3 \log T$$

$$\ln P = 2,3 \times 2,5 - \frac{2,3 \times 5400}{T} - 6,56 \ln T$$

$$\frac{dP}{P} = \left(\frac{2,3 \times 5400}{T^2} - \frac{6,56}{T} \right) dT$$

P-6-

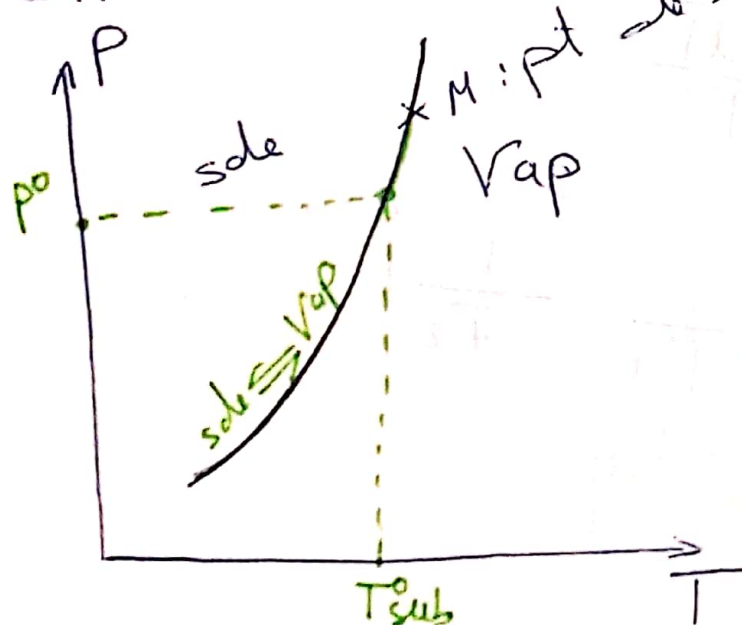
$$\Rightarrow \frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{RT^2} dT = \left(\frac{2,3 \times 5400}{T^2} - \frac{6,56}{T} \right) dT$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{vap}}^\circ = RT^2 \left(\frac{2,3 \times 5400}{T^2} - \frac{6,56}{T} \right)$$

II - Equilibre $sd \rightleftharpoons \text{vap}$

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}^\circ}{RT^2} \times P > 0$$



2^{ème} type

on donne

de Conours:

$$M_1(T_1, P_1)$$

$$M_2(T_2, P_2)$$

P-7-

1) Calculate T_{eb} :

$$\text{on a } \ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R T_{eb}} - \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R \times T}$$

pour M_1 : $\ln \frac{P_1}{P_0} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R T_{eb}} - \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R \times T_\Delta}$

$$\Rightarrow T_{eb} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R \left[\ln \frac{P_1}{P_0} + \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R \times T_\Delta} \right]}$$

2) $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$??

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

III - Fusion: $sd \rightleftharpoons liq$.

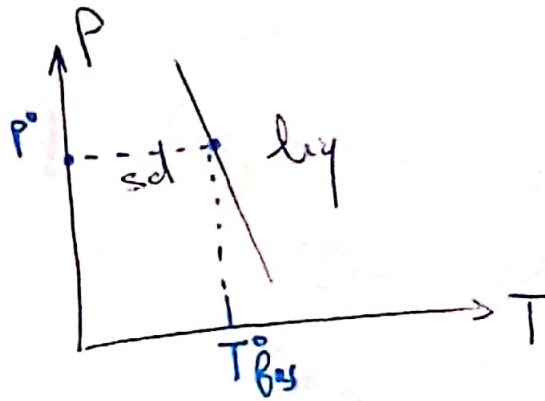
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{T (V_m^{liq} - V_m^{sd})}$$

Cas:

$$\rho^{sd} < \rho^{liq}$$

$$\rightarrow V_m^{sd} > V_m^{liq}$$

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



App

Calculer la temp de fusion
de H_2O sous $P = 100 \text{ atms}$.

$$\text{on a } \int_{P^0}^P dP = \frac{\Delta H_{fus}^0}{V_m^{liq} - V_m^{sd}} \int_{T_{fus}^0}^{T_{fus}} \frac{dT}{T}$$

Données

$$\Delta H_{fus}^0 = 10,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T_{fus}^0 = 273 \text{ K}$$

$$\rho_{H_2O}^{sd} = 0,94 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{H_2O}^{liq} = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow P - P^0 = \frac{\Delta H_{fus}^0}{M_{H_2O} \left(\frac{1}{\rho^{liq}} - \frac{1}{\rho^{sd}} \right)} \ln \frac{T_{fus}}{T_{fus}^0}$$

$$\ln \frac{T_{fus}}{T_{fus}^0} = \frac{(P - P^0) M_{H_2O} \left(\frac{1}{\rho^{liq}} - \frac{1}{\rho^{sd}} \right)}{\Delta H_{fus}^0}$$

S.I

$$\rightarrow T_{fus} = T_{fus}^0 \exp \left[\frac{(P - P^0) M_{H_2O} \left(\frac{1}{\rho^{liq}} - \frac{1}{\rho^{sd}} \right)}{\Delta H_{fus}^0} \right]$$

P.9.

S.I

Pression $\rightarrow$ Pa

masse $\rightarrow$ kg

$\rho \rightarrow \text{kg/m}^3$

$\Delta H \rightarrow \text{J}$

$V \rightarrow \text{m}^3$

$$\begin{aligned} \rho^{sd} &< \rho^{liq} \\ V_m^{sd} &> V_m^{liq} \\ \Rightarrow \frac{dP}{dT} &< 0 \end{aligned}$$

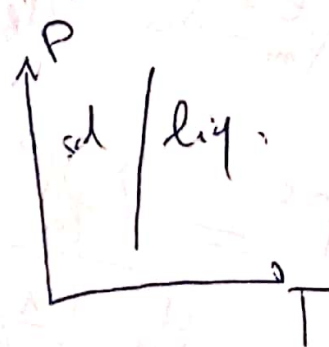
$$T_{fus} = T_{fus}^0 - \varepsilon$$

$$T_{fus} \approx 272,6 \text{ K}$$

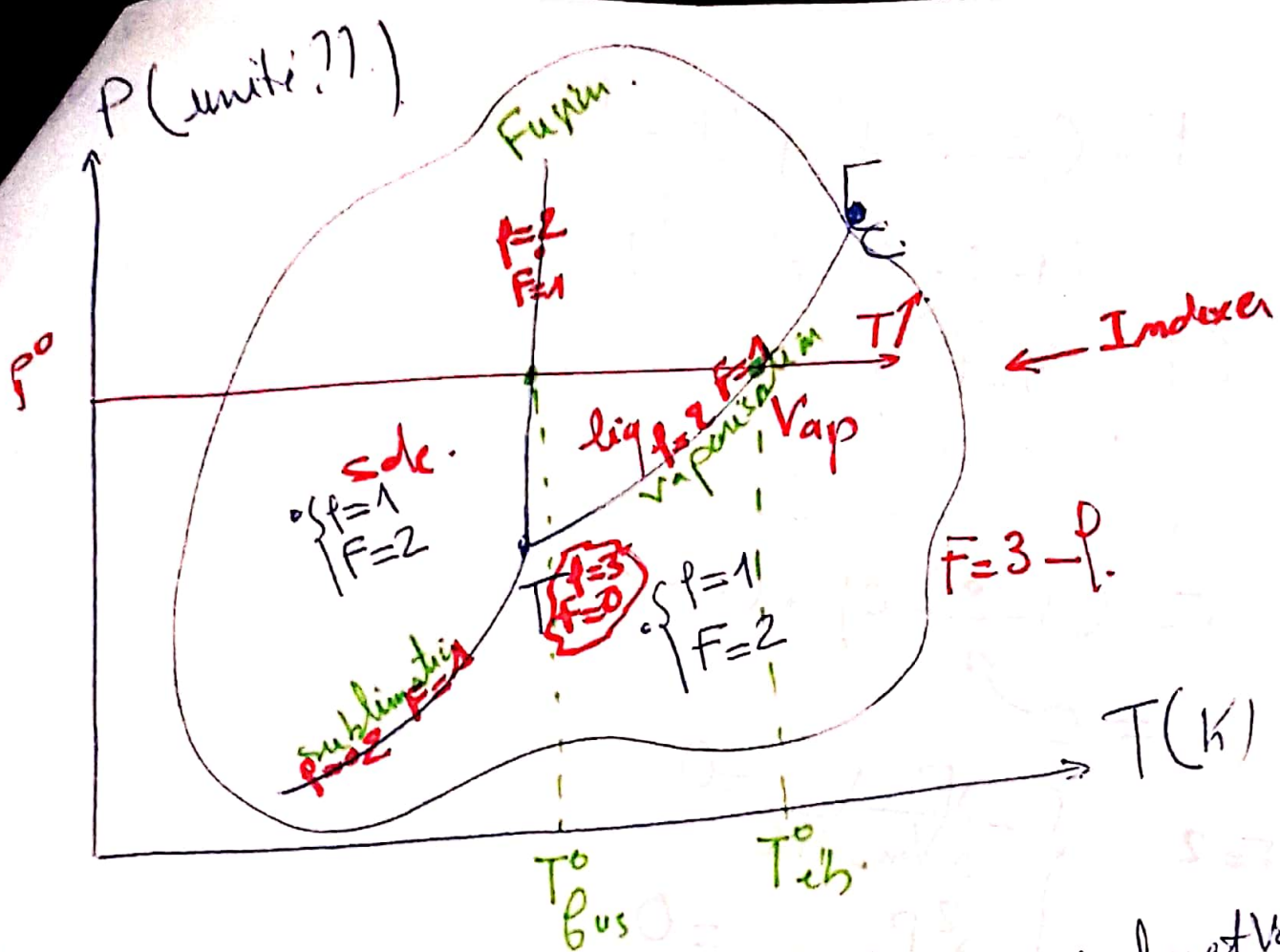
2^{ème} cas :

$$\begin{aligned} \rho^{sd} &> \rho^{liq} \\ V_m^{sd} &< V_m^{liq} \end{aligned}$$

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



$$\Rightarrow T_{fus} = T_{fus}^0 + \varepsilon$$

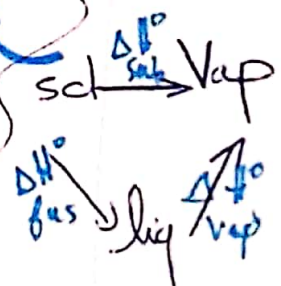


* T : pt triple: coexistence de 3 phases scl, liq et vap en équilibre.

au pt triple:

$$\Delta f^\circ = \Delta H^\circ_{fus} + \Delta H^\circ_{vap}$$

* C : pt Critique: au delà de ce pt on ne peut plus distinguer entre la phase liq et la phase vap: une seule phase fluide ($f=1$)



$$F = (c - r - k) + (P - p)$$

$$= (1 - 0 - 0) + (2 - p)$$

$$F = 3 - p$$

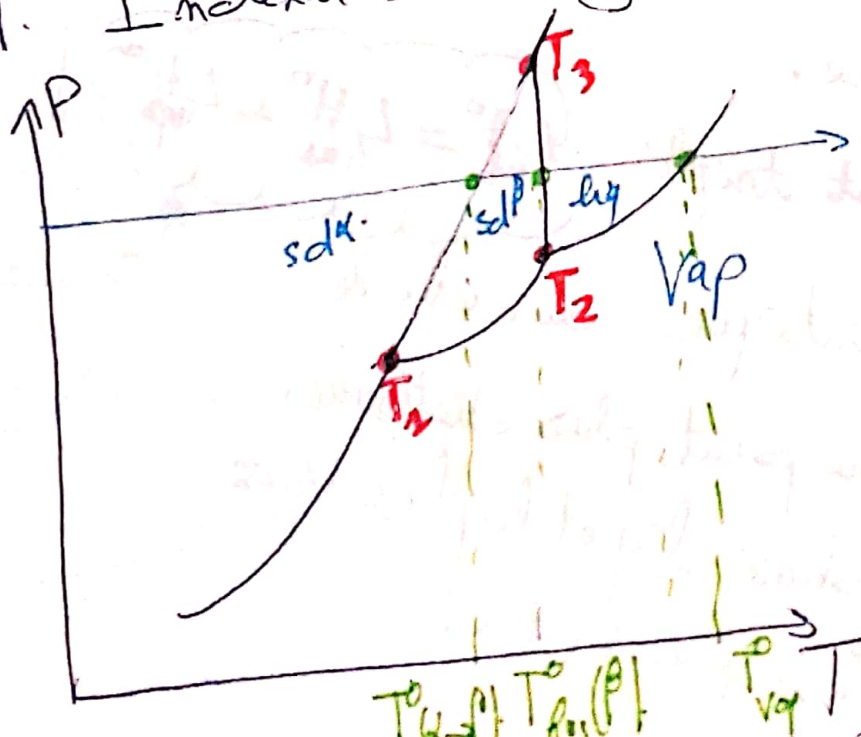
* Auppt Critique C:

$$F = (1 - \underline{2} - 0) + (2 - 1)$$

$$= 0$$

$$r = 2 \quad \begin{cases} \frac{\partial P}{\partial V_m} \Big|_{T_c} = 0 \\ \frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \Big|_{T_c} = 0 \end{cases}$$

* Rq. Indexer le diagramme du soufre.



temp de transformation allotropic.

T_1 : pt triple: coexistence des 3 phases
 sd^α , sd^β , et vap en équilibre

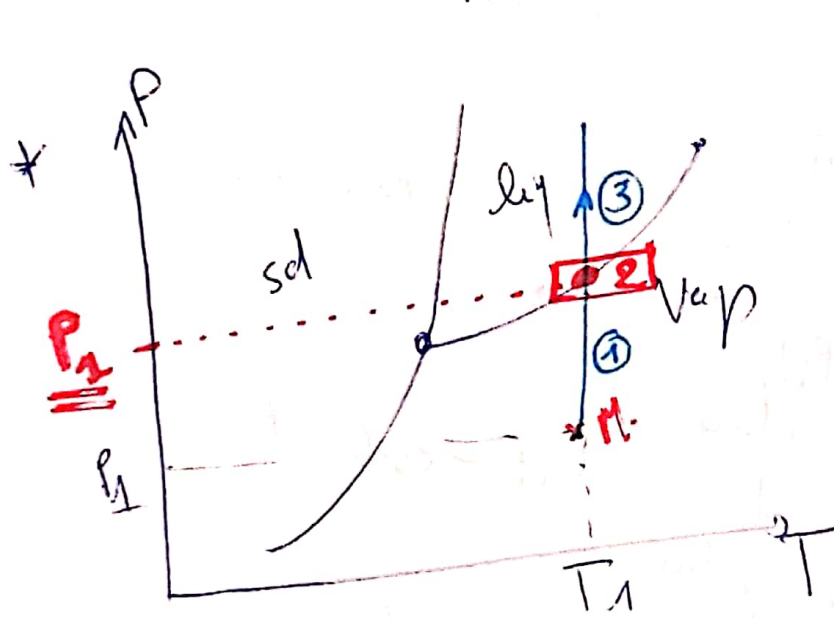
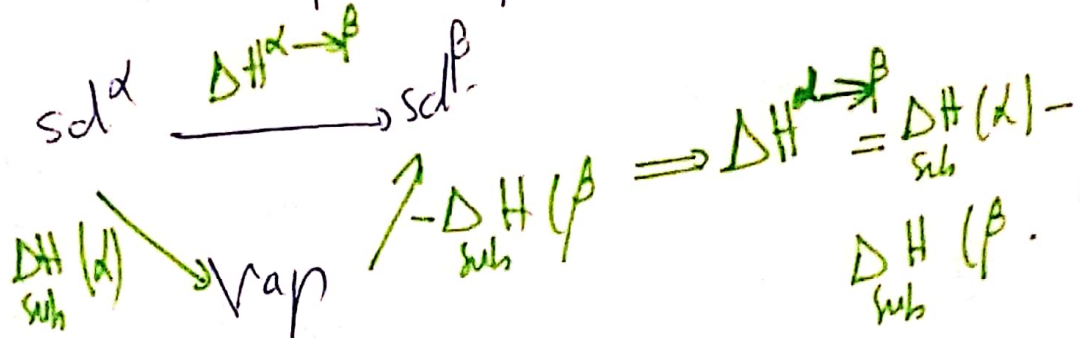
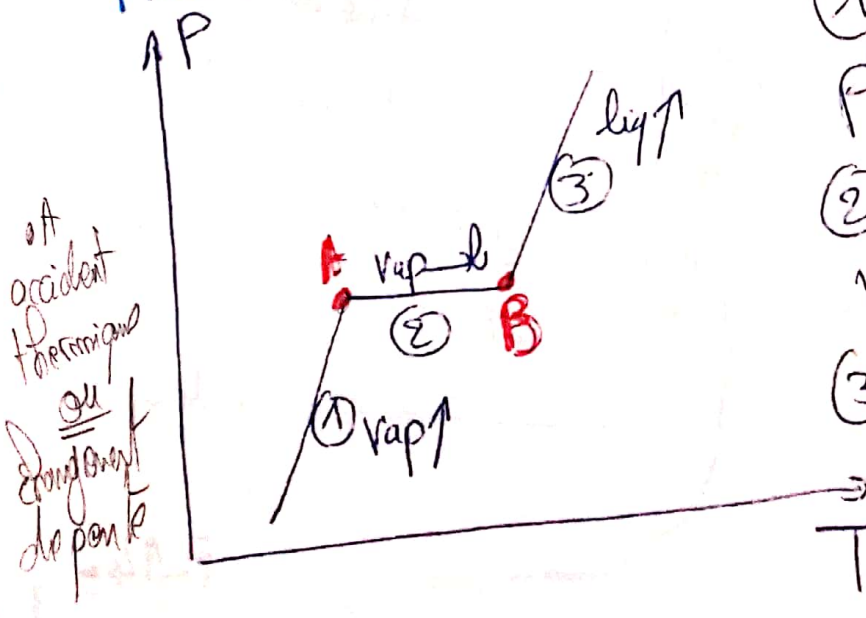


Diagramme de phase

on fait la compression d'un système $M(T_1, P_1)$
 Tracer la courbe d'analyse de pression.



- ① compression de la phase vapeur
- ② équilibre: liquéfaction $vap \rightleftharpoons liq$
- ③ compression de la phase liq.

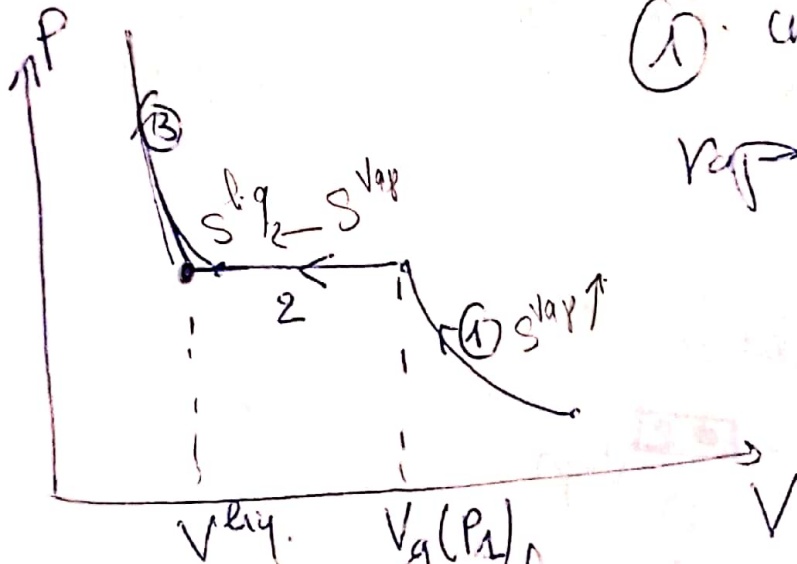
à l'arrêt thermique ou écoulement de pointe

Temps

A : Apparition de la 1^{re} gte de liquide

B : disparition de la dernière Bulle de Vapeur

② Tracer la courbe $P=f(V)$.



① compression de la
vapeur $P = \frac{nRT}{V}$

hyperbole

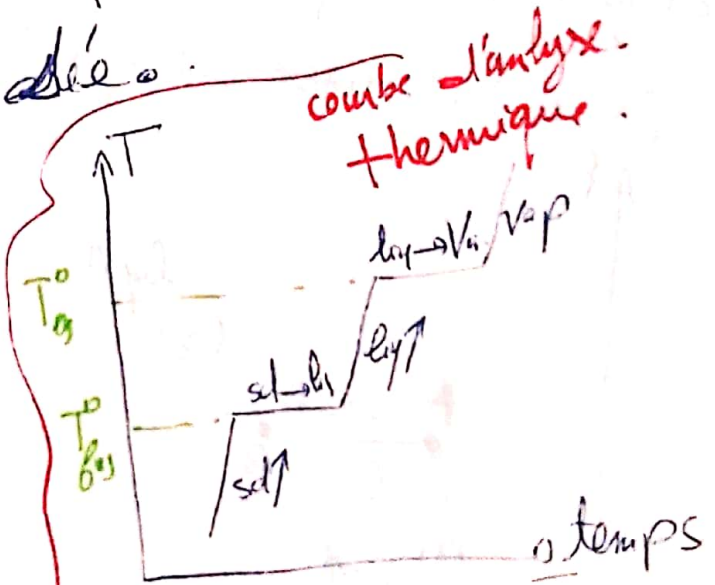
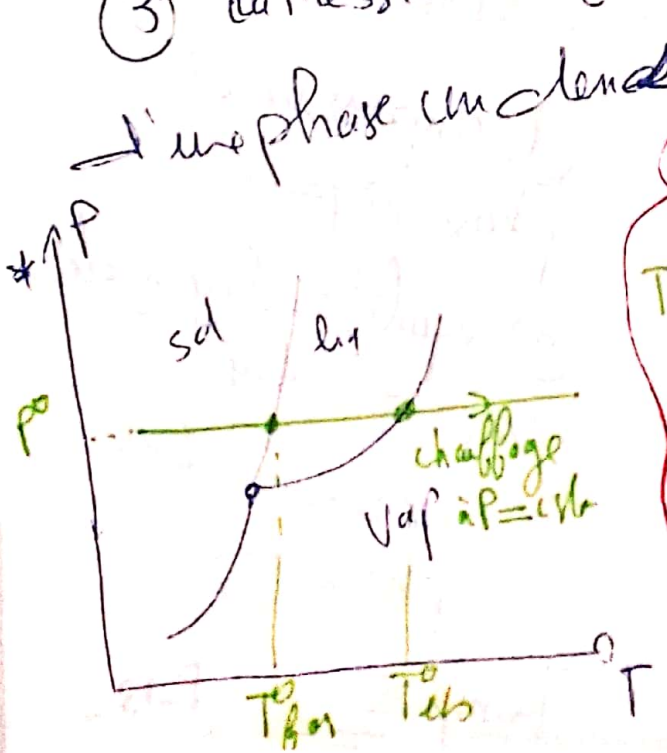
si température
constante
 $\Rightarrow T = \text{cte}$
 $\Rightarrow P \propto \frac{1}{V}$

② Vap $\rightarrow$ liq
 $\downarrow$
 $V_g(P_1) \rightarrow V_{liq}$

la $P = \text{cte} = P_1$

$P = f(T)$
Clapeyron

③ la pression n'influence pas sur le volume
d'une phase condensée



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 β , 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 β ? Justifier votre réponse.

5) Considérons la transformation

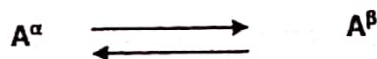


- a) Peut-on choisir à la fois la température et la pression pour cet équilibre. En comparant les masses volumiques, prévoir comment se déplace l'équilibre si on augmente la pression à température constante.

Exercice N 4

Partie A

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



α et β 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 $\Delta_{\text{vap}}H(T)$ 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°C et 100°C , la tension de vapeur exprimé en bar du méthanol liquide CH_3OH 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 CH_3OH solide est supérieure à celle de CH_3OH 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 CO₂ :

	HCl	CO ₂
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 CO₂ solide est supérieure à celle de CO₂ 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) la variance des systèmes aux points particuliers.

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

(a) Préciser l'état physique du dioxyde de carbone.

(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.

Exercice N 6

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_α (variété stable à haute température) et A_β (variété stable à basse température).

Leurs densités respectives sont $d_\alpha = 12,2$ et $d_\beta = 14,4$.

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

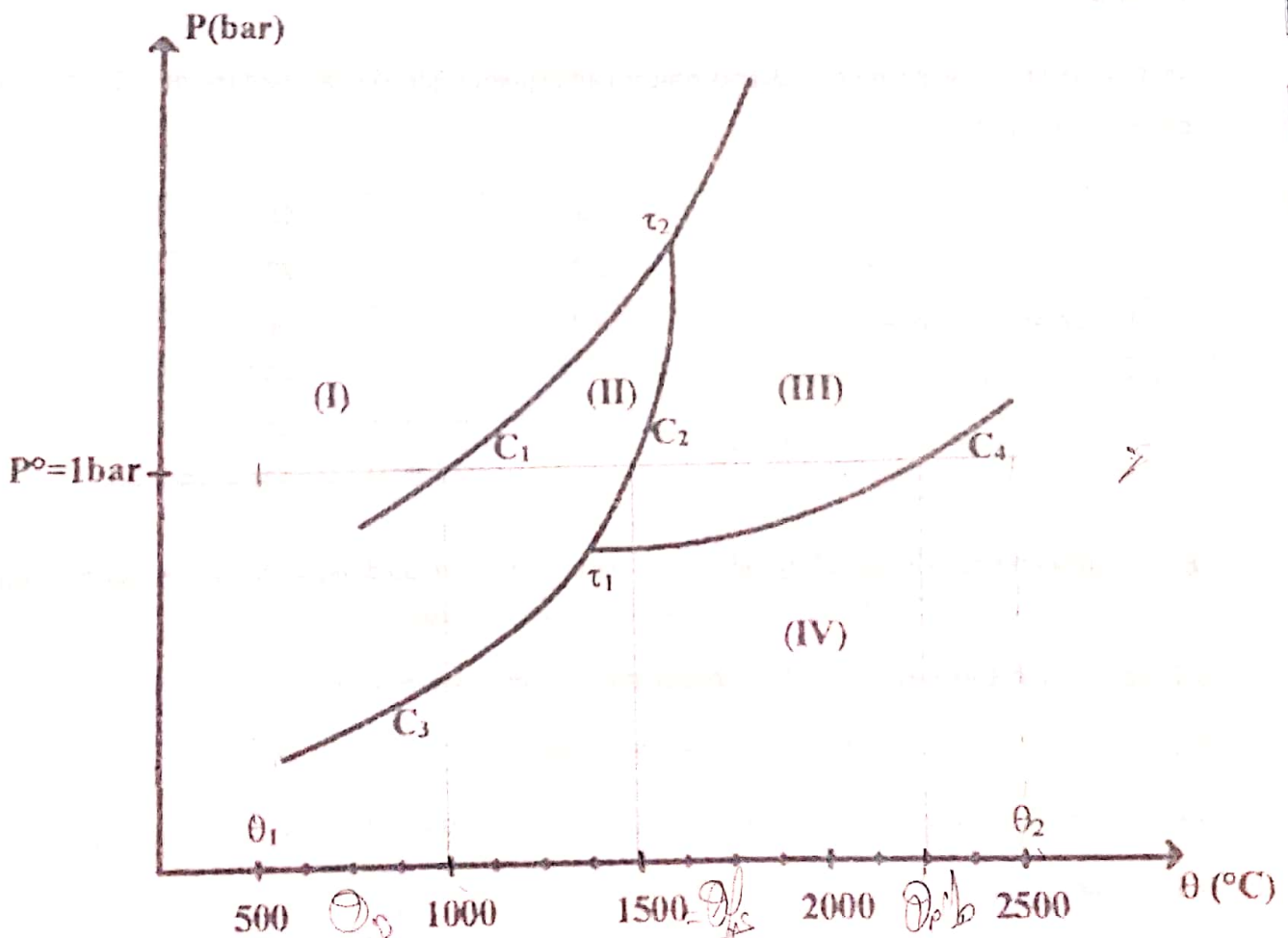


Fig. 1 : diagramme d'état de A

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 θ_1 à θ_2 .

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

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

Exercice N 7

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

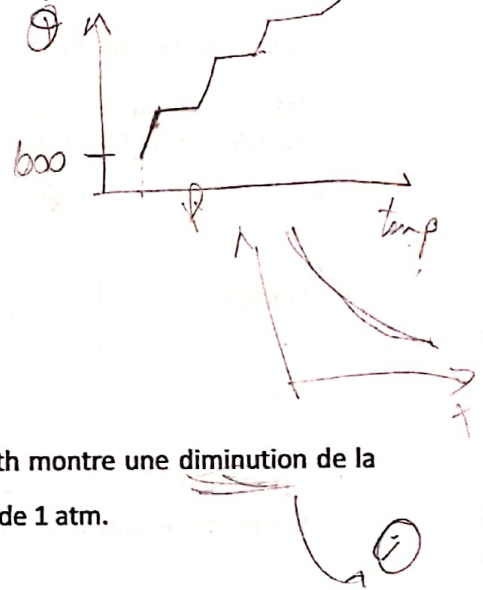
température d'ébullition normale du bismuth : $T_{\text{éb}} = 1560^\circ\text{C}$

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°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 $\rho_{\text{Au}}^{\text{sd}} = 19,3 \text{ g/cm}^3$ A 298K :

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

Les enthalpies de changements d'état sont supposés 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?

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) $T = 362^\circ\text{C} = 1235\text{K}$

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

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

$P_{Ag}^* = 0,25 \cdot \text{Pa.}$

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

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

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

$T_{eh}^0 = 2478,63\text{K}$

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

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

P-1

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

$$\ln \frac{p^*}{p} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT_{eb}} - \left(\frac{\Delta H_{vap}}{R \times T} \right)$$

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

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

$$\Delta H_{vap} = 2,65,21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

d). at pt triple.

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

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

Ex 2

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

sd $\rightleftharpoons$ vap

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

liq $\rightleftharpoons$ vap

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

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

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

P. 2

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

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

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

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

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

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

$$\text{Lnx} = 2,3 \log x$$

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

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

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

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

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

P3

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

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

au pt triple $\Delta H_{\text{trh}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$

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

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

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

$\Rightarrow T_{\text{eb}}^\circ = \frac{22110}{9,12 - \log 760} \Rightarrow T_{\text{eb}}^\circ = 3543,7 \text{ K}$

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 $\rightarrow T_{\text{eb}}^\circ = 3543,7 \text{ K}$

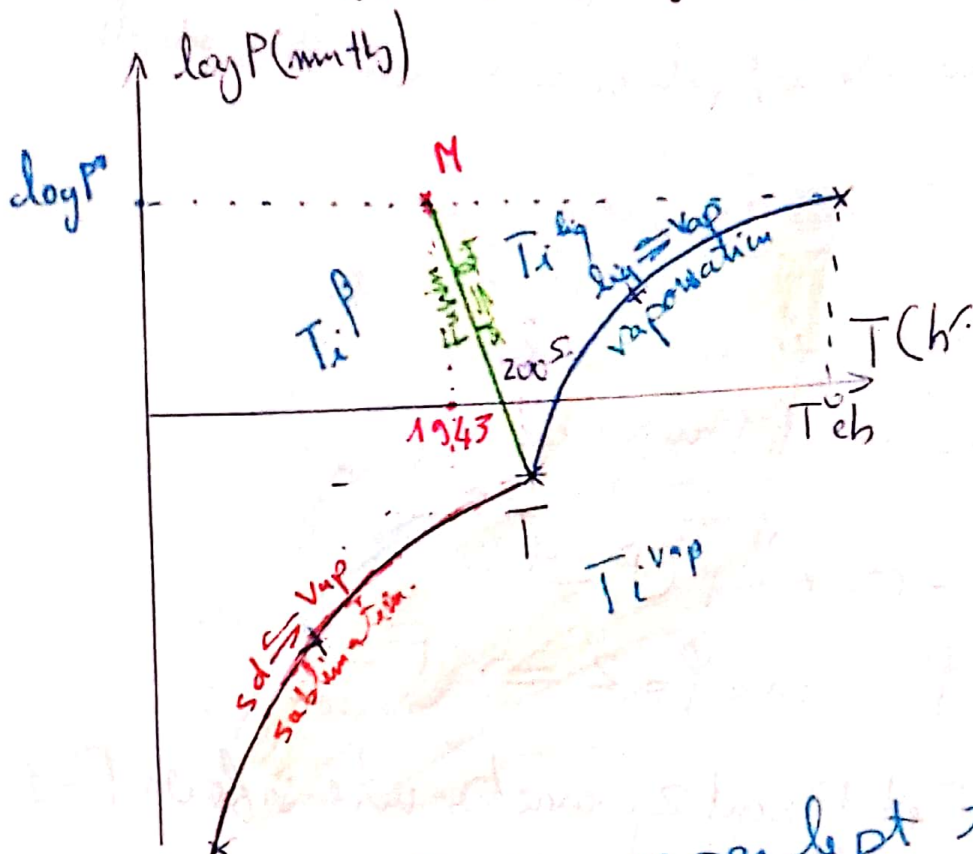
	2005	2500	3241,1
$\log P = 9,12 - \frac{22110}{T}$	-1,9	0,276	9,82

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

P-4-

⇒ on a le **pt de Fusion standard**.

M (1943 ; 760)



La courbe de Fusion passe par le pt triple et le pt M.

b)

Fusion : $sd \rightleftharpoons liq$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H}{T(V_m^{liq} - V_m^{sd})}$$

d'après le diagramme la courbe de Fusion est ↘

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} < 0 \text{ or } \Delta_{fus} H > 0$$

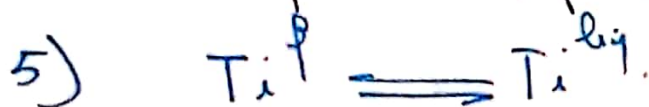
$$\Rightarrow V_m^{liq} < V_m^{sd}$$

$$p^{liq} > p^{sd}$$

P-5

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

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



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

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

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

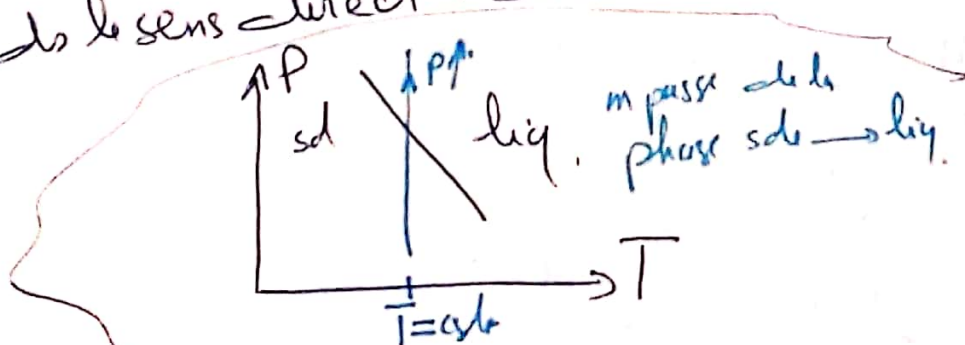
b) on a $dG = V dP - S dT$

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

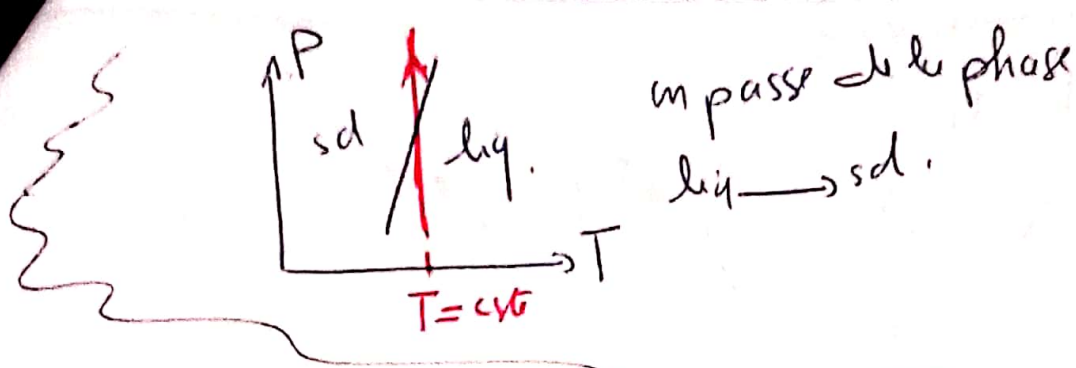
$$\text{or } \rho^{\text{liq}} > \rho^{\text{sol}} \Rightarrow V_m^{\text{liq}} < V_m^{\text{sol}} \Rightarrow \Delta V_{\text{fus}} < 0$$

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

du sens direct : sens direct.



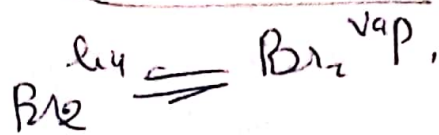
{P-6}



Ex 3

1)

in équilibre



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

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

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

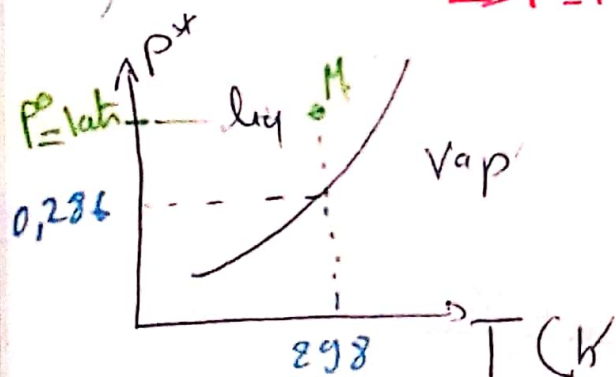
$p^{\text{or}} = 0,286 \text{ atm pour } T = 298.$

2) état standard de Br_2 à 298K

$\rightarrow P = P^{\circ}$

$\rightarrow M(298, P^{\circ})$

point d'ébullition



d'où Br_2 à l'état liq.

2^{ème} méthode.

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

$$\Rightarrow p^{o, \text{liq}} < p^{o, \text{vap}}$$

d'où Br_2^{liq} est stable à 298K et sous $p = 1 \text{ atm}$.

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

$$dp^{\text{liq}} = dp^{\text{vap}}$$

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

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

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

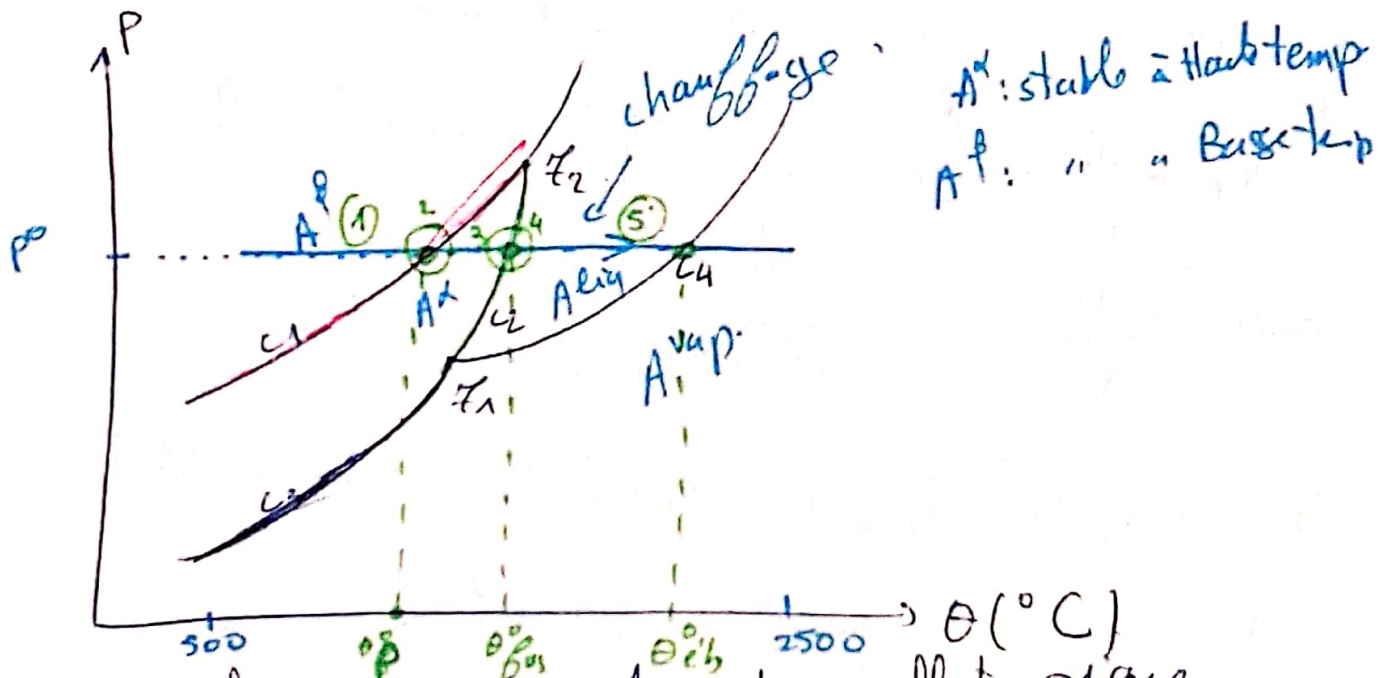
$$\int_{p^o}^{p^* = 0,286} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{R} \int_{T_0 = 298}^{T = 298} \frac{dT}{T}$$

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

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

$$T_{eh}^u = 292 \exp \frac{8,314}{(245,5 - 152)} \ln \frac{1}{0,286}$$

$$T_{ch}^o = K$$

E x 6

1) $C_A: A^B \equiv A^X$: transformation allotypique

$C_2 \quad A^\alpha \subseteq A^{\text{alg}} \quad \text{Fusion} \subseteq A^\alpha$

$C_3: A^\alpha \equiv A^{\nu_{\alpha\rho}}$ sublimatie de A^α .

C₄ : $A^{liq} \rightleftharpoons A^{vap}$: Vaporisation.

1) Pt triple : coexistence de 3 phases A^s , A^{liq} et A^{vap} en équilibre

2) Pt triple : " " " A^P , A^α et A^{eq} en équilibre

$$2) \begin{cases} \mu^P = \mu^\alpha \\ d\mu^P = d\mu^\alpha \end{cases} \quad A^P \rightleftharpoons A^\alpha$$

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

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

3) D'après le diagramme la courbe C_1 est π .

$$\text{d'où } \frac{dP}{dT} > 0 \quad \text{car } d^\alpha < d^P$$

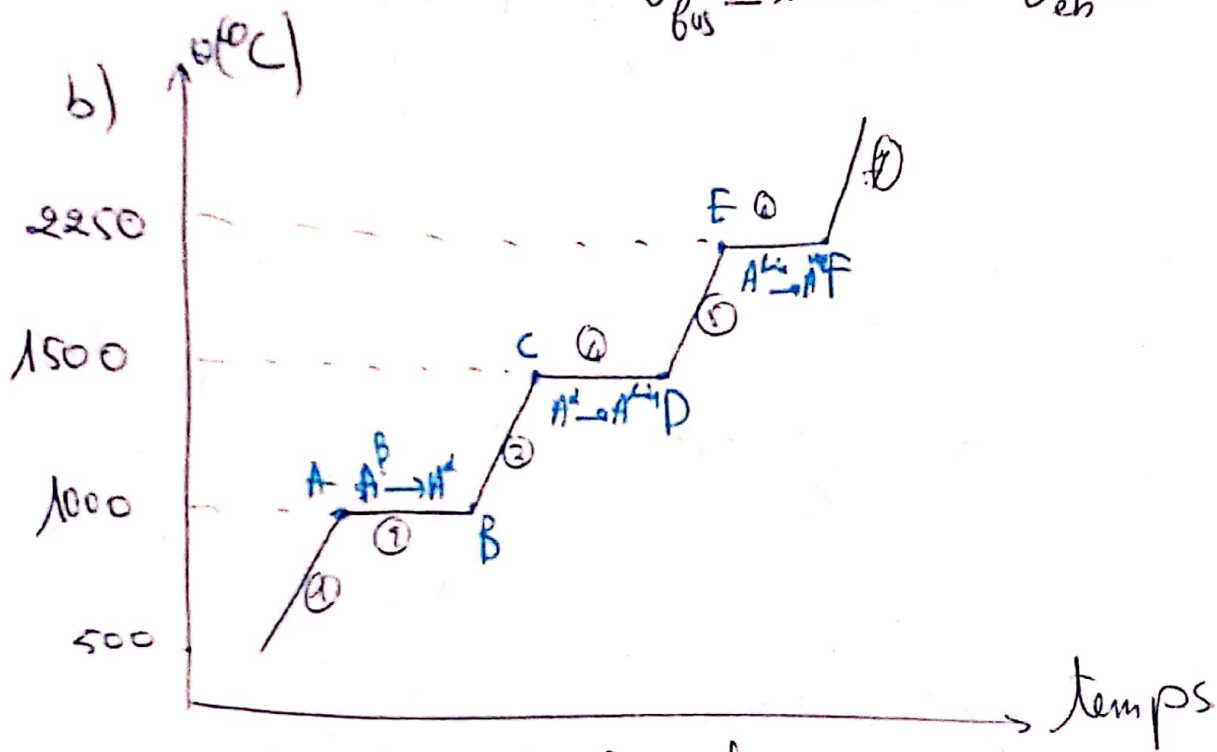
$$\text{d'où } \Delta H^{P \rightarrow \alpha} > 0$$

$\Rightarrow$ endo.

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

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

$\theta_{fus} = 1500^\circ\text{C}$ $\theta_{eb} = 2250^\circ\text{C}$



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

② transb. alloho. $A^\beta \rightarrow A^\alpha$. ($m^\beta \downarrow$, $m^\alpha \uparrow$)

③ chauff. de A^α

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

⑤ chauff. de A^{liq}

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

⑦ chauff. de la vap

A: Apparition du 1^{er} cristal de A^α .

B: disparition du dernier cristal de A^β .

C: App. du 1^{er} gte de A^{liq} .

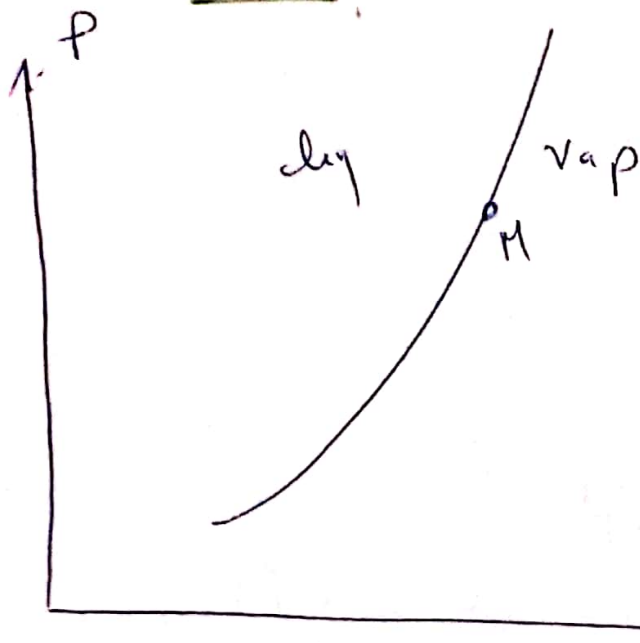
D: disp. du dernier cristal de A^α .

E: App de la 1^{re} 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 mol = 1 mole sachant que.

$$\begin{cases} V_m^{\text{liq}} = \\ V_m^{\text{vap}} = \dots \end{cases}$$

$$\begin{cases} V_t = V^{\text{liq}} + V^{\text{vap}} \\ n_t = n^{\text{liq}} + n^{\text{vap}} = 1 \end{cases}$$

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

$$\begin{cases} V_t = n^{\text{liq}} V_m^{\text{liq}} + n^{\text{vap}} V_m^{\text{vap}} \\ n_t = n^{\text{liq}} + n^{\text{vap}} \end{cases}$$

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

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

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

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

$$\Rightarrow \begin{cases} n^{\text{liq}} = 0,2 \text{ mol} \\ n^{\text{vap}} = 0,8 \text{ mol} \\ V^{\text{liq}} = n^{\text{liq}} V_m^{\text{liq}} \\ V^{\text{vap}} = n^{\text{vap}} V_m^{\text{vap}} \end{cases}$$

P-12

Ex 4 P 54

Partie A:

tension de vapeur = Pression
= Pression saturante

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

$$1) \begin{cases} \mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta} \\ d\mu_A^{\alpha} = d\mu_A^{\beta} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} H_m^{\alpha} - TS_m^{\alpha} = H_m^{\beta} - TS_m^{\beta} \\ V_m^{\alpha} dP - S_m^{\alpha} dT = V_m^{\beta} dP - S_m^{\beta} dT \end{cases}$$

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

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

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

$$V_m^{\text{vap}} = \frac{RT}{P}$$

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

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

b) $\Delta H_{\text{vap}} = a + b \times T$

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

SP-1-

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \frac{a}{R} \int_{T_{eb}^0}^T \frac{dT}{T^2} + \frac{b}{R} \int_{T_{eb}^0}^T \frac{dT}{T}$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{a}{RT_{eb}^0} - \frac{a}{R \times T} + \frac{b}{R} \ln \frac{T}{T_{eb}^0}$$

Partie B.

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

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

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

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

$$2) \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T(V_m^{vap} - V_m^{liq})} \rightarrow \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \int_{T_{eb}^0}^T \frac{dT}{T^2}$$

$\frac{RT}{p}$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT_{eb}^0} - \frac{\Delta_{vap} H}{R \times T}$$

↓

$$\log \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta_{vap} H}{2,3 RT_{eb}^0} - \frac{\Delta_{vap} H}{2,3 R \times T}$$

P-2-

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

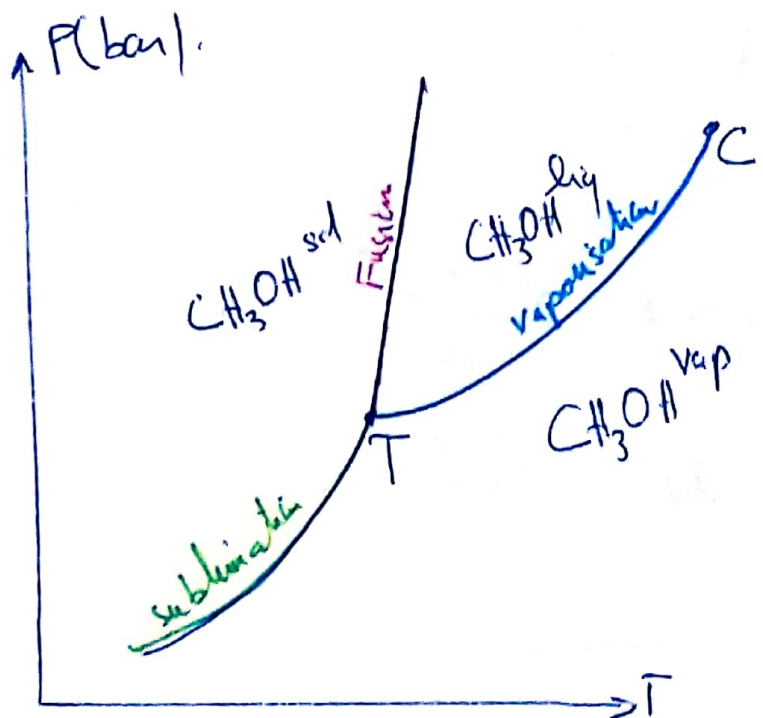
$$\Delta H_{\text{vap}} = 37,429 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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) $F = 3 - f$ sur les courbes $f = 2$.

$$F = 1$$

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

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

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

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

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

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

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

Partie D.

1) $P_c \text{ (ex p)} = 81 \text{ bar} \neq P_c \text{ (théor)}$ 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-

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

E_{x5}

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \downarrow \frac{dP}{P} &= \left(\frac{5520}{T^2} - \frac{5,45}{T} \right) dT \\ &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{RT^2} dT \end{aligned}$$

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

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

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

P.5-

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

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

$$P = \text{mm Hg.}$$

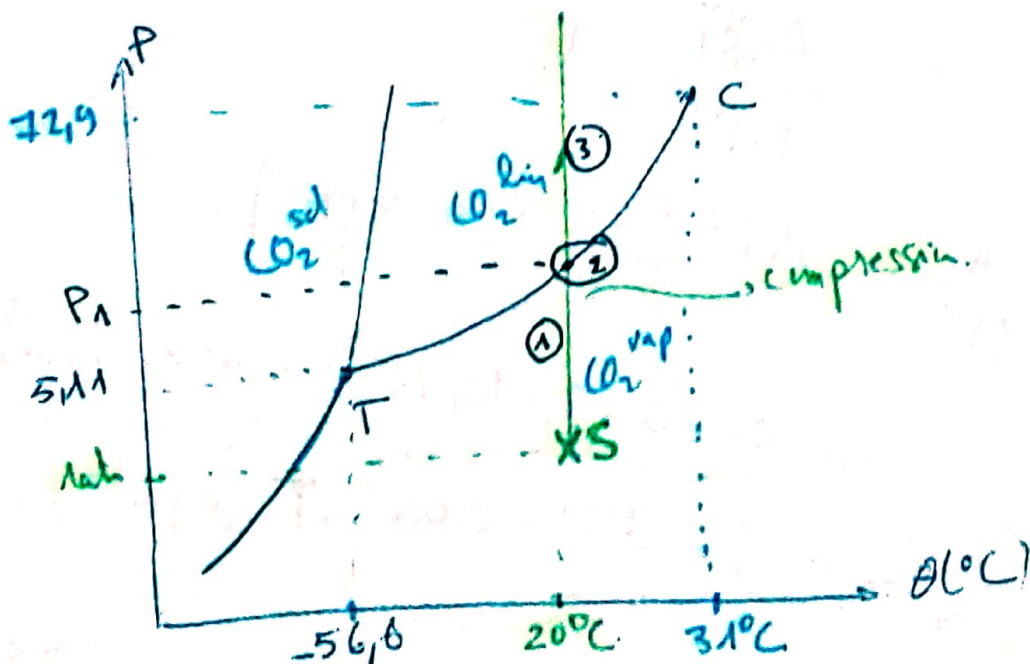
$$3) \log p^{\circ} = 23,6 - \frac{2400}{T_{eh}} - 5,45 \log T_{eh}$$

$$\Rightarrow \underbrace{\log p^{\circ} + \frac{2400}{T_{eh}}}_{f(T)} = \underbrace{23,6 - 5,45 \log T_{eh}}_{g(T)}$$

on représente $f(T)$ et $g(T)$, l'intersection donne T_{eh}° .

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

$$\text{Pour la Fusion } \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_f}{T(V_m^{liq} - V_m^{sol})} > 0$$



P-6-

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

$\text{CO}_2^{\text{sol}} \rightleftharpoons \text{CO}_2^{\text{liq}}$: Fusion

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

4) Dans chaque domaine, on a un équilibre statique.

5) a) $F = 3 - \varphi$ $\varphi = 2$

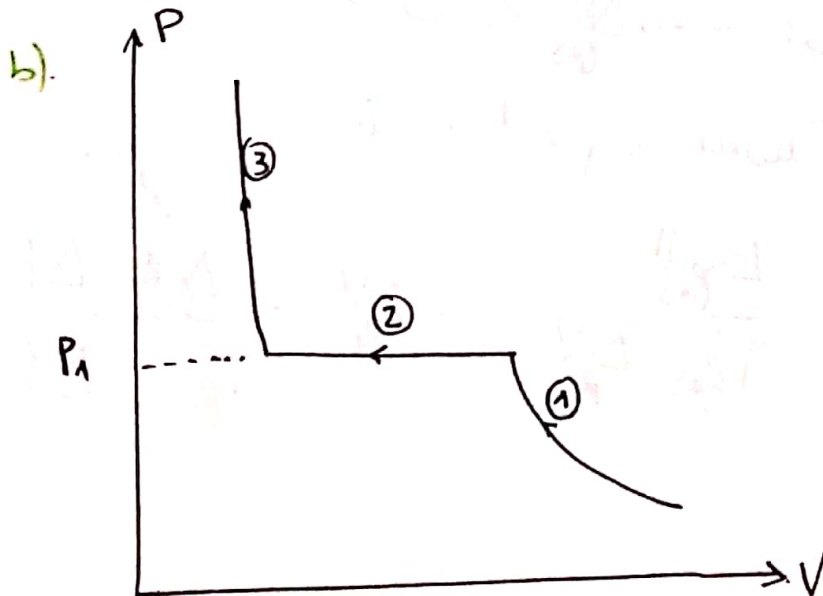
$F = 1$

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

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

6) a) $\text{S}_1 (20^\circ\text{C}, 1\text{atm}) \rightarrow \text{Vap. liq.}$

état : vapeur.



① Compression $\rightarrow$ la phase vapeur.

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

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

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

③ Compression $\rightarrow$ la phase la liq.

car P n'influence pas sur la V de la phase condensée.

Ex 4

Pour une T 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.

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

AN

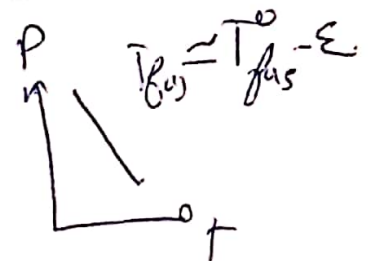
$$\Delta V_{fus} = \frac{11,3 \cdot 10^3 \times (-3,5 \cdot 10^{-3})}{(271 + 273) \times 10^5 \uparrow Pa}$$

$$\Delta V_{fus} = -7,27 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$3) \int_{p_0}^p dp = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \int_{T_{fus}^0}^{T_{fus}} \frac{dT}{T}$$

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

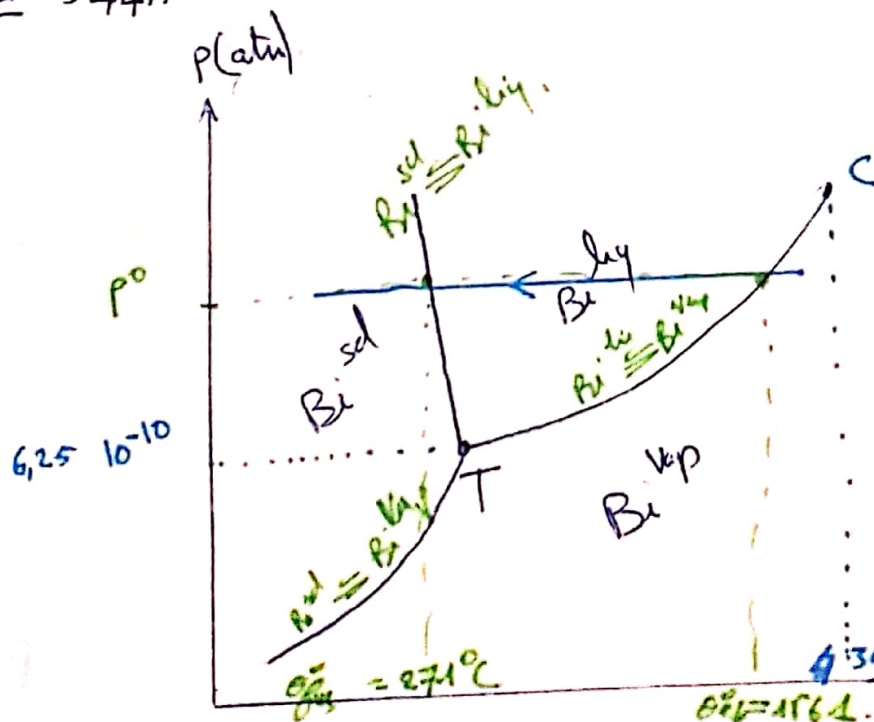
$$T_{fus} = T_{fus}^0 \exp \left[\frac{\Delta p \Delta V_{fus}}{\Delta H_{fus}} \right]$$

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


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

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

4)



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

