

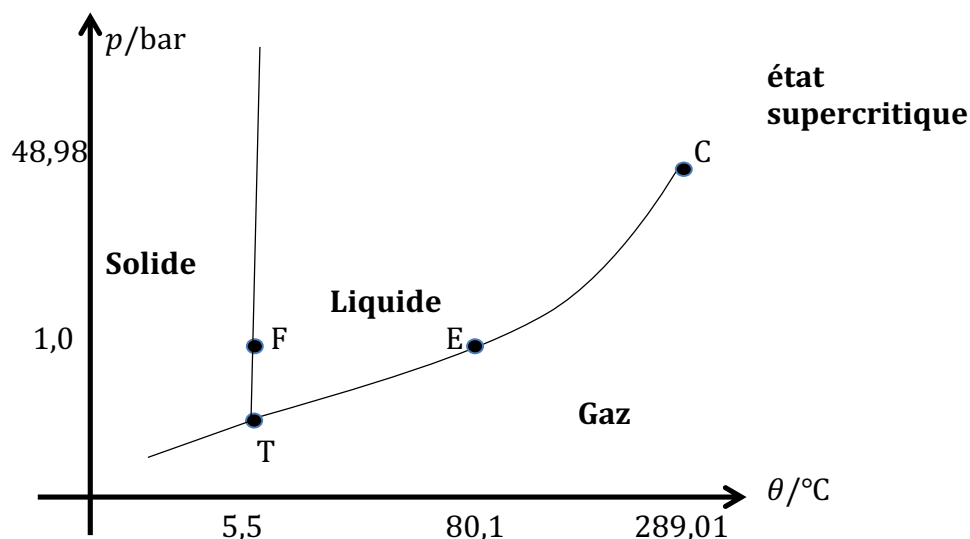
Interrogation écrite de chimie Corrigé

Vendredi
16 septembre 2016

Le benzène

1) Diagramme de phases

a) Allure du diagramme de phases du benzène :



Note : on ne cherche pas à respecter précisément l'échelle ; l'énoncé ne demande que « l'allure » du diagramme.

b) Les températures de fusion et d'ébullition d'un corps pur sont données a priori à la pression standard de $p^\circ = 1$ bar exactement (parfois à $p_{atm} = 1,01325$ bar, mais cela ne change rien aux valeurs données au dixième de degré près). Dans le doute, que ce soit p° ou p_{atm} , on peut donner la valeur 1,0 bar.

Coordonnées des points de fusion F et d'ébullition E :

F : (5,5°C; 1,0 bar) ; E : (80,1°C; 1,0 bar)

Pour le point critique :

- on doit convertir la pression critique en bar, sachant que $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$:

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

- on doit convertir la température critique en °C, sachant que $\frac{\theta}{^\circ\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273,15$ (précision au centième de degré nécessaire d'après la précision sur T_C de l'énoncé) :

$$\theta_C = 289,01^\circ\text{C}$$

C : (289,01°C; 48,98 bar)

c) Le point triple 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 (θ, p) , 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°C.

La valeur étant demandée à 1 degré près, on conclut :

$$\theta_T = (5 \pm 1)^\circ\text{C}$$

d) L'information peut se lire directement dans la fiche de l'inrs (« État physique : liquide »). On peut aussi dire que les conditions usuelles (25°C; 1,0 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.

La pression de vapeur du benzène liquide à 25°C est de 12,6 kPa = 0,126 bar, ce qui représente plus du dixième de la pression atmosphérique. Ceci nous montre que **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 (le benzène peut provoquer le cancer, induire des anomalies génétiques...).

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

a) On observe la présence des phases liquide et gazeuse pures à l'équilibre. 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) La masse volumique d'un corps est le rapport entre la masse et le volume d'une quantité donnée de ce corps.

Ici, on sait qu'une mole de benzène a une masse égale à la masse molaire M , et qu'elle occupe un volume égal au volume molaire critique V_C lorsque le benzène atteint le point critique.

Donc :

$$\rho_C = \frac{M}{V_C} = 0,302 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

d) Le point initial est le point de coordonnées (20°C; 9,97 kPa) 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.

À 20°C, la masse volumique **de la phase liquide** est de $\rho = 0,8765 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Elle atteint la valeur $\rho_C = 0,302 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ au point critique : elle a donc **diminué** pendant l'expérience, d'un facteur 3 environ. La pression 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).

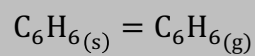
À 20°C sous 1 bar, la masse volumique d'un gaz est environ 10^3 fois plus faible que celle d'un liquide. On peut l'estimer, avec la loi des gaz parfaits, à :

$\rho_g = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{p_{vap}M}{RT} \approx 0,32 \cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Au point critique, elle atteint la valeur $\rho_C = 0,302 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$: elle a donc **très fortement augmenté**, d'un facteur 1000 environ ! La quantité de molécules en phase gazeuse a fortement augmenté à cause de l'ébullition, dans un volume presque inchangé. La forte augmentation de pression est liée à cette augmentation de la densité moléculaire.

Au point critique, les masses volumique des phases liquide et gazeuse se sont rejointes à la valeur $\rho_C = 0,302 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$: 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 **sublimier**, selon la transformation physique d'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 $P_{vap} = 425 \text{ Pa}$ (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 benzène solide apportée initialement :

$$n_0 = \frac{m_0}{M} = 0,019 \text{ mol}$$

Quantité de benzène **qu'il faudrait dans la phase gazeuse pour que celle-ci soit saturée**, d'après la loi des gaz parfaits à $T = 248 \text{ K}$:

$$n_{g,sat} = \frac{P_{sat}V}{RT} = 0,103 \text{ mol}$$

La quantité de benzène apportée initialement est donc insuffisante pour saturer l'atmosphère.

On en déduit que la quantité n_0 va **totalemment** se sublimer et passer dans l'air du congélateur. La pression partielle sera alors :

$$p_{B,fin} = \frac{n_0RT}{V} = 78 \text{ Pa}$$

Dans l'état final, il n'y aura plus du tout de benzène solide dans la coupelle. L'air du congélateur contiendra une pression partielle $p_{B,fin} = 78 \text{ Pa}$ de benzène.