

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. Mira – Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Matériaux

Présenté par

CHADLI Nihad et MADANI Nouria

Thème

Détermination des propriétés thermodynamiques du benzène

Soutenu le 03 /07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
GUESSOUM Khadoudj	Maitre de conférences	Université de Bejaia	Présidente
HAROUNE Salima	Maitre de conférences	Université de Bejaia	Examinatrice
ZAMOUCHE Abdelmalek	Professeur	Université de Bejaia	Encadrant
BERKANI Madjid	Professeur	Université de Bejaia	Co-Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENTS

Nous remercions tout d'abord Allah le tout puissant pour tous les bienfaits qu'il nous a accordé, pour le courage qu'il nous a attribué afin de compléter ce mémoire de master et pour la force qu'il nous a donné afin de passer devant tous les obstacles que nous rencontrons .

Nous voudrions remercier, Messieurs ZAMOUCHE Abdelmalek et BERKANI Madjid, Professeurs respectivement au département de Génie des Procédés et au département de Chimie ; pour leurs patience, leurs disponibilité et surtout pour leurs conseils judicieux, qui nous a contribué à alimenter notre réflexion. Ce fut un grand plaisir de travailler avec eux.

Nous remercions les membres de jury pour leurs temps consacré et leurs compétences afin d'examiner ce memoire de master.

Enfin nous remercions nos parents, qui ont été toujours là pour nous et pour leurs supports.

Nihad et Nouria

Dédicaces

Nous dédions ce mémoire à :

A mes chers parents, source de vie, d'amour et d'affection,

A mes chers frères, source de joie et de bonheur,

A toute ma famille, source de l'espoir,

A tous mes amis

Nihad et Nouria

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Introduction 1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie I : Généralités sur le benzène..... 3

1) Définition du benzène 3

2) Production et synthèse du benzène 3

3) Répartition de la consommation mondiale de benzène 4

4) Propriétés physiques et chimiques du benzène 6

5) Utilisation du benzène 7

Partie 2 : Grandeurs thermodynamiques du benzène 8

1) Grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K..... 8

2) Pression de vapeur saturante..... 9

3) Equation d'Antoine..... 10

4) Equation de Majer et Svoboda 11

5) Capacité calorifique à pression constante et enthalpie de vaporisation 11

Partie 3 : Théorie et rappels sur la thermodynamique..... 13

1) Fonctions thermodynamiques d'état..... 13

2) Pression de vapeur d'un liquide pur et enthalpie de vaporisation 13

2. 1) Pression de vapeur d'un liquide pur 14

2. 2) Relation de Clapeyron 15

2. 3) Détermination de $\Delta_{\text{vap}}H$ à partir de la courbe de pression de vapeur..... 16

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

1) le dispositif expérimental.....	17
2) Mode opératoire	19
3) Détermination de $\Delta_{\text{vap}}H$ à partir de la courbe de pression de vapeur	20

CHAPITRE III : DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU BENZÈNE

1) Pression de vapeur saturante et enthalpie de vaporisation	21
2) Equation d'Antoine	29
3) Equation de Majer et Svoboda	29
4) Récapitulatifs des calculs de l'enthalpie molaire de vaporisation du benzène	30
5) Calcul des fonctions thermodynamiques	32
CONCLUSION.....	39
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	40

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le benzène de formule brute C_6H_6 se présente sous forme d'un liquide incolore, volatil et d'odeur caractéristique très pénétrante. Il a été découvert en 1825 pour la première fois par le scientifique britannique Michael Faraday qui l'isola du pétrole et le baptisa « bicarburet of hydrogen » [1]. Le benzène est un constituant naturel du pétrole brut, mais il est généralement synthétisé à partir d'autres composés organiques présents dans le pétrole. Il est produit par l'industrie pétrochimique essentiellement par reformage catalytique, hydrodésalkylation du toluène et vapocraquage [1].

Le benzène un solvant utilisé pour le dégraissage, la préparation des vernis l'industrie des matières colorantes, des parfums, etc. Il est facilement inflammable et toxique. Il a été utilisé comme additif dans l'essence sans plomb à une concentration inférieure à 1 % [2]. C'est un précurseur important pour la synthèse chimique de médicaments, de plastiques, de caoutchouc synthétique [3]. Aussi, le benzène est utilisé dans un large éventail de secteurs en aval, notamment la construction, l'automobile, l'électronique et les appareils électroménagers, ainsi que divers autres biens durables et consommables [3].

Le spectre étendu des applications du benzène nécessite la connaissance fondamentale de ses propriétés physico-chimiques et thermodynamiques.

Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques du benzène. Nous avons utilisé les données issues de la littérature pour représenter les diagrammes d'équilibre liquide – vapeur du benzène. L'utilisation de l'équation de Clapeyron nous permettra ensuite de calculer l'enthalpie molaire de vaporisation du benzène à partir de l'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température relevée dans la littérature.

En outre, les capacités calorifiques à pression constante du benzène relevées dans la littérature sont utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$, l'entropie S_T^0 et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Le *premier* chapitre est une synthèse bibliographique concernant les généralités sur le benzène, les grandeurs thermodynamiques du benzène, et des rappels sur la thermodynamique.
- Le *deuxième* chapitre est relatif à la description du dispositif expérimental utilisé pour déterminer l'évolution de la pression de vapeur saturante des liquides en fonction de la température.
- Le *troisième* chapitre est consacré à la détermination des propriétés thermodynamique du benzène.

Enfin, nous terminons par une conclusion résumant l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

SYNTESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1 : Généralités sur le benzène

1) Définition du benzène :

Le benzène C_6H_6 a été découvert en 1825 par le scientifique britannique Michael Faraday qui l'isola du pétrole et le baptisa « bicarburet of hydrogen ». Dans les conditions usuelles, le benzène est un liquide incolore, d'odeur caractéristique, volatil et très inflammable.

C'est un précurseur important pour la synthèse de nombreux composés organiques, matières plastiques, caoutchoucs synthétiques, solvants, parfums, médicaments, additifs alimentaire,...etc.

Il est également utilisé comme solvant dans différentes industries, et comme additif antidétonant dans l'essence. Il est produit par l'industrie pétrochimique essentiellement par reformage catalytique, hydrodésalkylation du toluène et vapocraquage [1].

2) Production et synthèse du benzène

La première synthèse du benzène revient au chimiste allemand Eilhard Mitscherlich qui le produit en 1833 par réaction de l'acide benzoïque et de la chaux. Mitscherlich baptise ce composé « *benzin* » en référence à la gomme, dont il a extrait l'acide benzoïque, mais l'éditeur Liebig lui préfère le nom « *benzol* » faisant référence à l'huile (*Öle* en allemand) ; le composé sera finalement dénommé « *Benzol* » en allemand, mais « *benzène* » en français et « *benzene* » en anglais.

La demande croissante de benzène, notamment dans l'industrie du plastique, a entraîné la nécessité de produire du benzène à partir de pétrole. A l'heure actuelle, la majeure partie du benzène est produite par l'industrie pétrochimique essentiellement par reformage catalytique, hydrodésalkylation du toluène et vapocraquage [4] :

• **Le reformage catalytique** : est une opération chimique servant à valoriser une fraction du pétrole en essence tel que la déshydrogénation des cyclohexanes.

Un mélange d'hydrocarbures, issu de la distillation du pétrole, est porté à haute température (entre 450 °C et 550 °C), sous pression de 15 à 70 bar, en présence d'un catalyseur à base de platine, pour provoquer des réactions d'isomérisation, de cyclisation et d'aromatisation par déshydrogénation.



• **Hydrodésalkylation** : l'hydrodésalkylation du toluène permet de convertir le toluène en benzène selon l'équation : $C_6H_5CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$

Le mélange de toluène et de dihydrogène passe sur un catalyseur (oxyde de chrome, ou de platine) à une température comprise entre 500 °C et 600 °C et une pression comprise entre 40 et 60 atm. Le rendement de cette réaction est supérieur à 95 %.

• **Vapocraquage** : est un procédé pétrochimique qui consiste à obtenir, à partir d'une coupe pétrolière telle que le naphta, ou d'alcane légers, des alcènes mieux valorisés. Suivant le composé de départ utilisé dans le procédé, le vapocraquage peut également produire un produit secondaire liquide riche en benzène.

En 2017, les capacités mondiales de production sont de 61 millions de tonnes par année. En 2018, la capacité de production chinoise est de 21 millions de tonne/an 62,8 % extraite à partir de pétrole et 37,2 % de charbon. L'Union Européenne a produit 6,18 millions de tonnes en 2020.

3) Répartition de la consommation mondiale de benzène

Jusqu'à présent l'Asie a pris la tête du marché mondial du benzène, avec plus de la moitié du volume mondial de production de benzène. En 2012, les cinq principaux pays producteurs de benzène sont la Chine, États-Unis, Corée du Sud, Japon et Allemagne. La [Figure I. 1](#) ci-après montre la répartition de la production mondiale de benzène en 2012 [5].

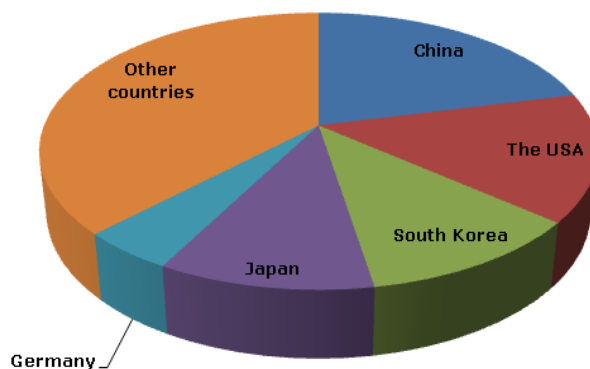


Figure I.1 : Production mondiale de benzène ventilée par pays en 2012 [5].

Au cours de la dernière décennie, la consommation de benzène s'est déplacée de l'Ouest (Europe de l'Ouest, Amérique du Nord) vers l'Est (Asie du Nord-Est, Moyen-Orient, Asie du Sud-Est), et la Chine continentale est devenue une influence de plus en plus importante sur le marché mondial du benzène.

La consommation de benzène en Chine a augmenté beaucoup plus que dans toute autre région au cours de la dernière décennie. La demande mondiale de benzène a considérablement augmenté entre 2016 et 2018, mais a commencé à ralentir en 2019, puis a fortement chuté en 2020 en raison de la pandémie de COVID-19. La Figure I. 2 ci-après montre la répartition de la consommation mondiale de benzène en 2021 [6].

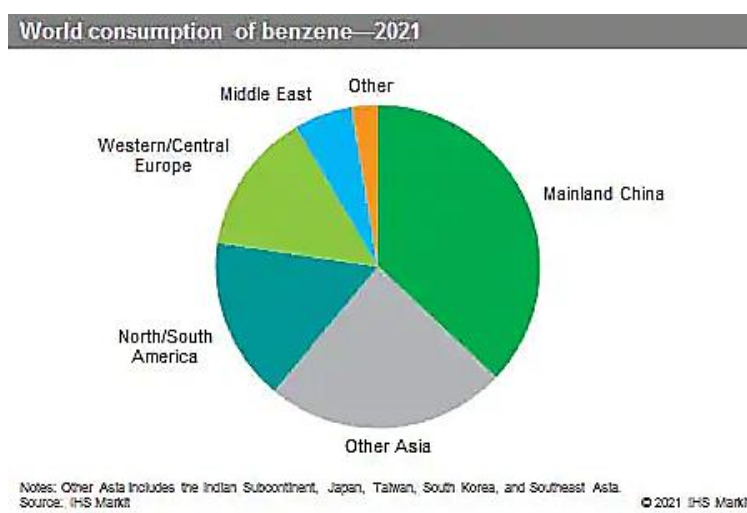


Figure I. 2 : Répartition de la consommation de benzène en 2021 [6].

4) Propriétés physiques et chimiques du benzène

Le benzène est un liquide incolore, dont l'indice de réfraction est 1,50. Sa viscosité est plus faible que celle de l'eau. Il est très soluble dans les solvants organiques polaires, mais sa solubilité dans l'eau est assez faible. La réactivité chimique du benzène est fortement dépendante de son caractère aromatique qui lui procure une grande stabilité.

Dans le [Tableau I.1](#), nous avons regroupé les propriétés physiques et chimiques de C₆H₆ relevées dans la littérature [7].

Tableau I. 1 : Propriétés physiques et chimiques du C₆H₆ [7].

Masse molaire	78,11 g.mol ⁻¹
Masse volumique à 20 °C	0,879 g/cm ³
Température de fusion	5,5 °C
Température d'ébullition	80,1 °C
Couleur liquide	liquide incolore
Odeur	Caractéristique
Classe d'inflammabilité	inflammable
Toxicité	toxique
Moment dipolaire	0 D
Température critique	288,5 °C
Pression critique	4 ,83 MPa
Solubilité dans l'eau à 25 °C	0,18 g pour 100 g d'eau

5) Utilisation du benzène

Au début du XXe siècle, le benzène était fréquemment utilisé comme solvant dans les colles, peintures, encres, pour le nettoyage à sec et le dégraissage des métaux. Lorsque sa toxicité devint évidente, il fut remplacé par d'autres solvants pour les applications nécessitant une exposition directe de l'utilisateur.

En tant qu'additif à l'essence, le benzène permet d'augmenter l'indice d'octane, agissant donc comme antidétonant. Puis il fut remplacé par le tétraéthylplomb dans les additifs antidétonants les plus utilisés ; la haute toxicité et l'interdiction progressive du tétraéthylplomb (depuis la fin des années 1970 aux États-Unis) ont conduit à un retour du benzène, mais réglementée dans la plupart des pays occidentaux.

Le benzène est utilisé en majeure partie comme composé intermédiaire dans la synthèse d'autres composés chimiques. Les dérivés du benzène produits en grandes quantités sont le styrène, utilisé pour fabriquer des polymères et des plastiques, le phénol, utilisé pour fabriquer des résines et des adhésifs, et le cyclohexane, utilisé pour fabriquer le nylon.

Les industries de l'éthylbenzène et du cumène étaient les principaux utilisateurs finaux de benzène, représentant respectivement environ 51 % et 20 % de la production annuelle mondiale de benzène. En fin de compte, le benzène est utilisé dans un large éventail de secteurs en aval, notamment la construction, l'automobile, l'électronique et les appareils électroménagers, ainsi que divers autres biens durables et consommables [3].

Partie 2 : Grandeurs thermodynamiques du benzène

1) Grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K :

Nous avons relevé dans la littérature [8] toutes les grandeurs thermodynamiques de référence du benzène (tableau I. 2). Certaines grandeurs seront utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$ (en kJ.mol⁻¹), l'entropie S_T^0 (en J. K⁻¹. mol⁻¹) et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$ (en J. K⁻¹. mol⁻¹) du benzène.

Tableau I. 2 : Grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K.

$\Delta_f H^0$ (C ₆ H ₆ , liq) en kJ.mol ⁻¹	49,1
$\Delta_f H^0$ (C ₆ H ₆ , gaz) en kJ.mol ⁻¹	82,9
S^0 (C ₆ H ₆ , gaz) en J k ⁻¹ mol ⁻¹	269,2
S^0 (C ₆ H ₆ , Liq) en Jk ⁻¹ mol ⁻¹	173,45
$\Delta_f G^0$ (C ₆ H ₆ , Liq) en kJ. mol ⁻¹	124,5
$\Delta_f G^0$ (C ₆ H ₆ , gaz) en kJ. mol ⁻¹	129,7
C_p^0 (C ₆ H ₆ , Liq) en k ⁻¹ J. mol ⁻¹	136,0
C_p^0 (C ₆ H ₆ , gaz) en k ⁻¹ J. mol ⁻¹	82,4

Enthalpie molaire de vaporisation du benzène :

$$\Delta_{vap} H^0(C_6H_6) = 30,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } T_{vap} = 353,2 \text{ K}$$

Enthalpie molaire de vaporisation du benzène :

$$\Delta_{vap} H^0(C_6H_6) = 33,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } T_{vap} = 298,15 \text{ K}$$

2) Pression de vapeur saturante :

Nous avons relevé dans la littérature [8, 9] les pressions de vapeurs saturantes en fonction de la température du benzène (tableau I. 3). Ces données seront utilisées d'une part pour représenter le diagramme d'équilibre liquide – vapeur et d'autre part pour calculer l'enthalpie molaire de vaporisation de benzène.

Tableau I. 3 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température du benzène [9].

t / °C	P / mmHg	t / °C	P / mmHg
5,4	35	57	350
6,75	39	60	392,5
7,8	40	61	400
10,1	45	64,4	450
12,1	50	65	466,2
16,94	65,5	67,4	500
20	75	70	550,6
24,97	96	73	600
26,4	100	75,6	650
30,02	120,6	77,9	700
35,02	149,3	80,3	760
35,4	150	81,8	798
41,0	191,3	90	1012
42,1	200	100	1342
45	224	110	1746
47,9	250	120	2238
49,91	272	130	2827
52,6	300	140	3424
55	327,8	178,8	7600

Tableau I. 4 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température du benzène [8].

T / K	P / kPa	T / K	P / kPa
280	5,139	430	668
290	8,602	440	809,2
300	13,82	450	971,5
310	21,4	460	1156
320	32,07	470	1366
330	46,68	480	1603
340	66,19	490	1868
350	91,67	500	2165
360	124,3	510	2495
370	165,3	520	2863
380	216,1	530	3270
390	278	540	3721
400	352,6	550	4223
410	441,3	560	4784
420	545,9		

3) Equation d'Antoine :

La pression de vapeur du benzène est représentée à l'aide de l'équation d'ANTOINE dans le domaine ($8 < t < 80$ °C) :

$$\log P = A - \frac{B}{C+t} \quad (P / \text{mmHg}, t / ^\circ\text{C})$$

Les paramètres A, B et C relevés de la littérature [10] sont :

$$A = 6,87987$$

$$B = 1196,760$$

$$C = 219,161$$

4) Equation de Majer et Svoboda :

L'équation de l'enthalpie de vaporisation proposée par Majer et Svoboda [11] s'écrit :

$$\Delta_{\text{vap}}H = A \exp(-\alpha T_r) (1 - T_r)^\beta \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} : \text{température réduite}$$

Les paramètres A, α , β et T_c relevés de la littérature [11] sont donnés dans le (tableau I.5)

Tableau I. 5 : paramètres A, α , β et T_c

Température (K)	293 – 469
A (kJ.mol ⁻¹)	47,41
α	0,1231
β	0,3602
T_c (K)	562,1

5) Capacité calorifique à pression constante et enthalpie de vaporisation :

Les capacités calorifiques à pression constante des liquides en fonction de la température et l'enthalpie de vaporisation (tableau I. 6) ont été relevées dans la littérature [9]. D'autre part, les capacités calorifiques à pression constante du gaz en fonction de la température ont été relevées dans les références [8]. Ces données seront utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$ (en kJ.mol⁻¹), l'entropie S_T^0 (en J. K⁻¹. mol⁻¹) et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$ (en J. K⁻¹. mol⁻¹) du benzène.

Tableau I. 6 : Capacité calorifique molaire à pression constante des liquides et enthalpie de vaporisation du benzène en fonction de la température [9].

t / °C	L_{vap} / kJ.kg ⁻¹	C_P (kJ. kg ⁻¹ .K ⁻¹)	t / °C	L_{vap} / kJ.kg ⁻¹	C_P (kJ. kg ⁻¹ .K ⁻¹)
10	440,4	1,7330	70	401,4	1,8024
20	435,3	1,7414	80	393,9	1,8167
30	429,1	1,7539	100	378,4	1,8460
40	422,4	1,7623	120	362,1	1,8753
50	415,7	1,7749	130	353,3	1,8921
60	408,6	1,7916			

Tableau I. 7 : Capacité calorifique molaire à pression constante des gaz en fonction de la température du benzène [8].

T / K	C_P / J,K ⁻¹ ,mol ⁻¹	T / K	C_P / J,K ⁻¹ ,mol ⁻¹
298,15	82,430	900	201,840
300	83,020	1000	211,430
400	113,510	1100	219,580
500	139,340	1200	226,540
600	160,090	1300	232,520
700	176,790	1400	237,680
800	190,460	1500	242,140

Partie 3 : Théorie et rappels sur la thermodynamique

1) Fonctions thermodynamiques d'état :

Un système thermodynamique est décrit par les fonctions d'état suivantes [12,13] :

Energie interne : U

Enthalpie : $H = U + PV$

Entropie : S

Energie libre : $F = U - TS$

Enthalpie libre : $G = H - TS$

Pour un système ouvert réversible :

$$U = U(S, V, n) : \quad dU = -P dV + T dS + \mu dn$$

$$F = F(T, V, n) : \quad dF = -P dV - S dT + \mu dn$$

$$H = H(S, P, n) : \quad dH = V dP + T dS + \mu dn$$

$$G = G(T, P, n) : \quad dG = V dP - S dT + \mu dn$$

Le potentiel chimique d'un corps pur est donc donné par :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$$

2) Pression de vapeur d'un liquide pur et enthalpie de vaporisation :

Considérons un liquide pur placé dans un ballon sous vide ; des molécules de liquides se vaporisent et un équilibre s'établit entre les phases liquides et vapeur, pour une pression déterminée par la nature du liquide et de la température, Cette pression est appelée pression de vapeur saturante du liquide à la température considérée,

L'équilibre entre les phases, donc de la pression de vapeur sont indépendants de la quantité de liquide et de vapeur aussi longtemps que les deux phases coexistent. Quand la température T augmente, la pression de vapeur saturante augmente jusqu'au point critique (T_c, P_c) , pour lequel les deux phases deviennent un fluide hypercritique homogène. Si la pression au-dessus du liquide est maintenue à une valeur fixe, le liquide se vaporise à une température pour laquelle la pression de vapeur est égale à la pression externe, Cette température est la température d'ébullition du liquide à la pression extérieure considérée. La température d'ébullition est une fonction de la pression extérieure, On montre que la variation de la température d'ébullition avec la pression extérieure est identique à la variation de la pression de vapeur avec la température.

2, 1) Pression de vapeur d'un liquide pur :

Le système étudié comporte un seul constituant, pouvant se répartir entre deux phases, une phase liquide et une phase vapeur, la variance du système est :
$$v = c + 2 - \phi = 1 + 2 - 2 = 1$$

Le système est donc MONOVARIANT : on ne peut choisir arbitrairement qu'un seul paramètre d'équilibre (T ou P par exemple) ; les autres sont alors déterminés, Le diagramme d'état prend l'allure schématisée sur la [Figure I. 3](#) , La courbe d'équilibre $P = f(T)$ des deux phases est la courbe de pression de vapeur limitée vers les hautes pressions au point critique C , vers les basses pressions au point triple T

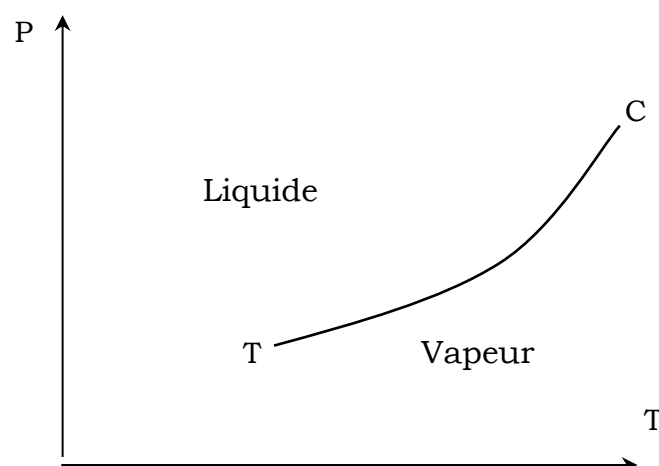


Figure I. 3 : Courbe de pression de vapeur $P = f(T)$ [12]

2, 2) Relation de Clapeyron :

Le corps pur est en équilibre, à la température T sous une pression P, sous deux phases : liquide \rightleftharpoons vapeur

A l'équilibre, les potentiels chimiques des deux phases sont identiques :

$$\mu_l(T, P) = \mu_v(T, P) \quad (\text{I, 1})$$

Toute perturbation du système le fait alors évoluer, S'il se trouve finalement dans un nouvel état d'équilibre, à T + dT et P + dP, alors :

$$\mu_l(T + dT, P + dP) = \mu_v(T + dT, P + dP) \quad (\text{I, 2})$$

La combinaison des relations (I, 1) et (I, 2) permet d'écrire :

$$d\mu_l(T, P) = d\mu_v(T, P) \quad (\text{I, 3})$$

Soit : $v_l dP - s_l dT = v_v dP - s_v dT$ qui peut s'écrire : $\frac{dP}{dT} = \frac{s_v - s_l}{v_v - v_l}$

A l'équilibre : $\Delta G = \mu_l - \mu_v$; on déduit que : $\Delta_{vap} S = \frac{\Delta_{vap} H}{T}$

D'où la relation de CLAPEYRON qui permet de tracer le diagramme $P = f(T)$ du corps pur :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta_{vap} H}{\Delta V} \quad (\text{I, 4})$$

$\Delta_{vap} H(T, P) = H_v - H_l$: est l'enthalpie molaire de vaporisation du liquide pur à la température T et sous une pression P.

$\Delta V(T, P) = v_v - v_l$ est la différence entre les volumes molaires de la vapeur et du liquide, appelée dilatation spécifique molaire.

2, 3) Détermination de $\Delta_{\text{vap}}H$ à partir de la courbe de pression de vapeur :

Deux hypothèses permettent de simplifier l'équation (I, 4) :

- On néglige le volume molaire du liquide v_l devant le volume molaire de la vapeur v_v , Cette hypothèse est d'autant plus valable que la pression est plus faible.

- On assimile la vapeur à un gaz parfait, soit : $v_v = \frac{RT}{P}$; la relation (I, 4) devient celle de CLAUSIUS - CLAPEYRON :

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} \quad (\text{I, 5})$$

Relation qui permet de déterminer l'enthalpie de vaporisation à partir de la courbe pression de vapeur saturante en fonction de la température.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous présenterons le dispositif expérimental, commercialisés par PHYWE system, utilisé pour déterminer l'évolution de la pression de vapeur saturante des liquides en fonction de la température.

1) le dispositif expérimental :

Le montage pour la détermination de la pression de vapeur saturante des liquides à haute température est présenté sur la [Figure II. 1](#). Les parties principales du dispositif expérimental, sont :

- 1- L'unité de vapeur haute pression
- 2- Le manomètre
- 3- Le thermomètre
- 4- Bec bunsen

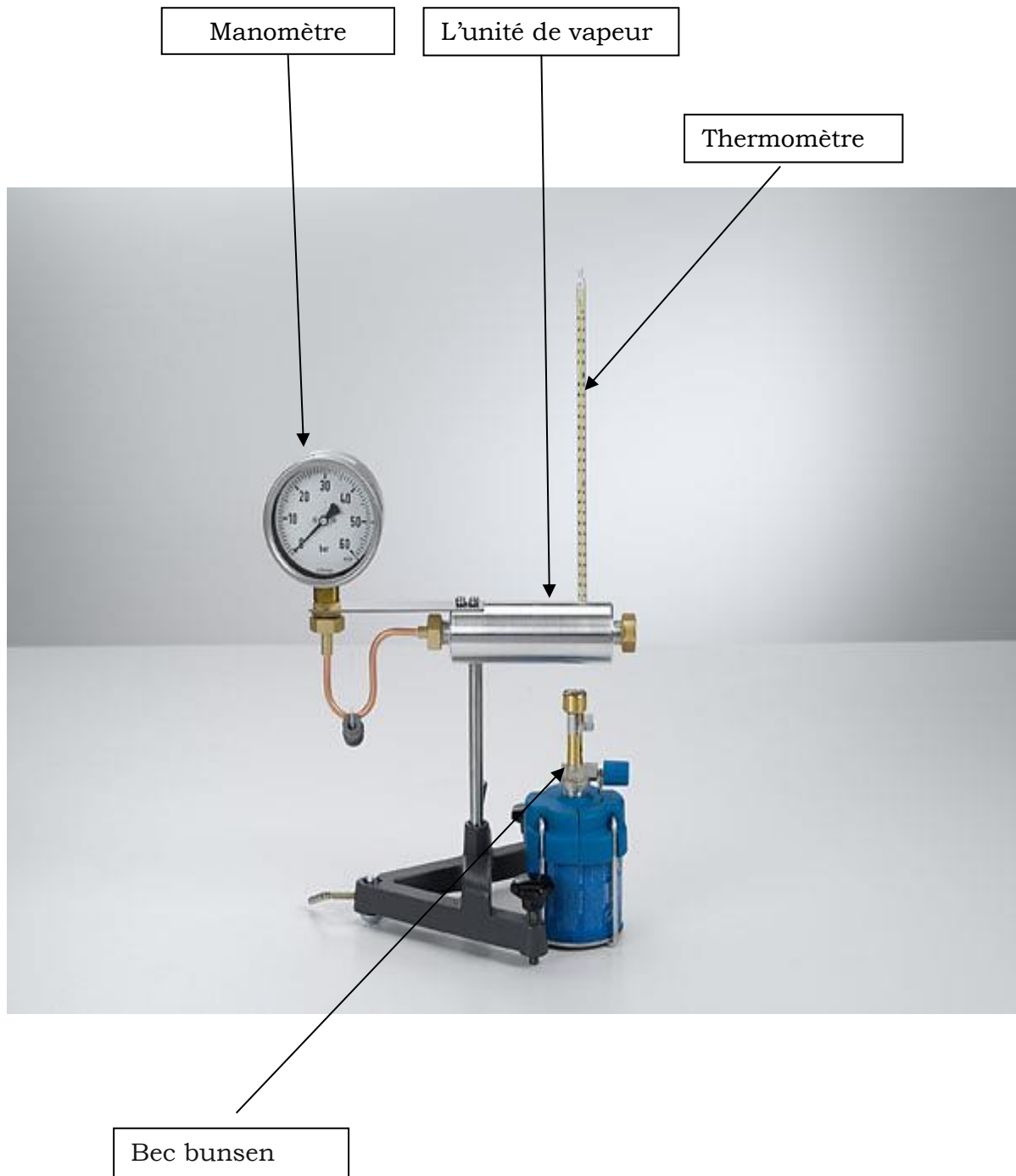


Figure II. 1 : Montage expérimental pour mesurer la pression de vapeur saturante des liquides à haute température.

2) Mode opératoire :

Le dispositif expérimental permet de mesurer la pression de vapeur saturante des liquides à haute température. Le principe consiste à chauffer un liquide dans la chambre de pression (ou unité de vapeur) fermée. La chaleur de vaporisation est déterminée à différentes températures à partir de la mesure de la pression de vapeur en fonction de la température.

Le mode opératoire décrit dans le cas de l'évolution de pression de vapeur saturante de liquide en fonction de la température est le suivant :

- On configure l'expérience comme indiqué sur la [Figure II. 1](#).
- On remplit l'unité de vapeur haute pression avec un liquide, à l'aide d'une pipette, en s'assurant qu'il n'y a pas de bulles d'air dans la conduite menant au manomètre.
- Puis, on visse soigneusement le récipient (les joints en plomb peuvent avoir besoin d'être remplacés). L'unité est fixée avec une tête de bossage et repose sur un support de chauffage (Bec bunsen).
- On place le thermomètre dans le trou prévu à cet effet, qui doit être rempli de pâte conductrice de chaleur.
- On chauffe le récipient sous pression jusqu'à ce que le manomètre indique 4 MPa ou 40 bars.
- On éteint ensuite le chauffage et on enregistre la pression et la température pendant que l'équipement refroidit.
- On vérifie les vis de verrouillage de temps en temps pendant le chauffage et le refroidissement de l'équipement et les serrer si nécessaire.

3) Détermination de $\Delta_{\text{vap}}H$ à partir de la courbe de pression de vapeur :

La relation de CLAUSIUS - CLAPEYRON décrivant la relation entre la température et la pression et présentée dans le chapitre I s'écrit :

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \quad (\text{II. 1})$$

L'intégration de cette équation, lorsque l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H$ est constante dans le domaine de température et de pression considérées conduit à :

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT} + \text{constante} \quad (\text{II. 2})$$

La courbe représentant la variation de $\ln P$ en fonction de $1/T$ (Figure II. 2) est légèrement convexe car l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H$ varie avec la température. Une régression linéaire dans un domaine limité en température $190^\circ - 250^\circ \text{C}$ et $50^\circ - 190^\circ \text{C}$, par exemple, permet d'obtenir l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H$ à 220°C et 170°C . L'extrapolant la ligne droite dans la plage de températures basses, permet d'atteindre le point d'ébullition du liquide à pression normale, T_{eb} .

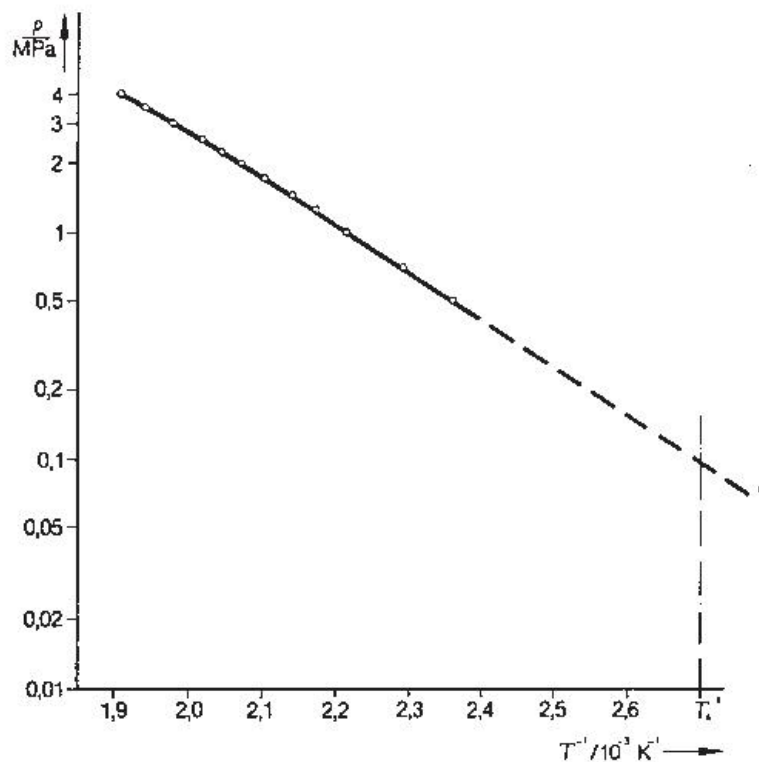


Figure II. 2 : Variation de $\ln P$ en fonction de $1/T$.

CHAPITRE III

DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU BENZENE

CHAPITRE III

DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU BENZENE

Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques du benzène. Nous avons utilisé les données issues de la littérature [8, 9] pour représenter les diagrammes d'équilibre liquide – vapeur du benzène. L'utilisation de l'équation de Clapeyron nous permettra ensuite de calculer l'enthalpie molaire de vaporisation du benzène à partir de l'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température relevée dans la littérature [8-11].

En outre, les capacités calorifiques à pression constante du benzène relevées dans la littérature [8, 9] sont utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$, l'entropie S_T^0 et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$.

1) Pression de vapeur saturante et enthalpie de vaporisation :

En utilisant les données issues de la littérature [9], nous avons représenté le diagramme d'équilibre liquide – vapeur du benzène (Figure III. 1). Un modèle polynomial de troisième degré a été utilisé pour ajuster ces données.

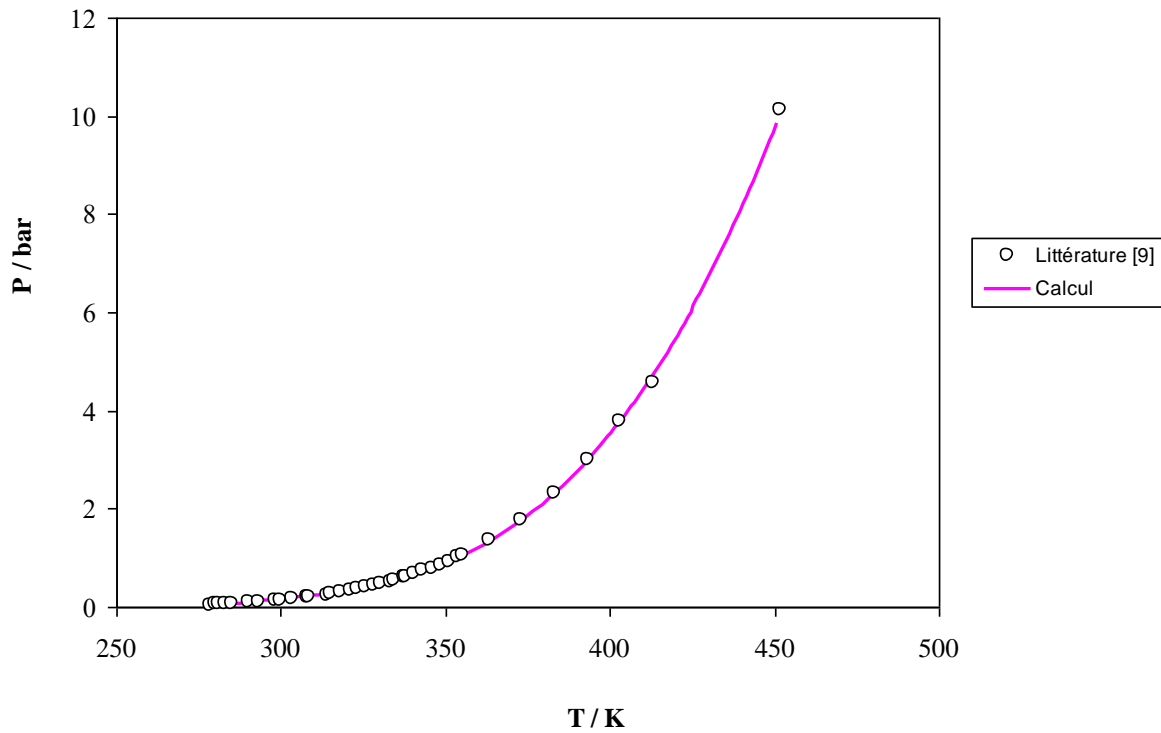


Figure III. 1 : Diagramme d'équilibre liquide – vapeur du benzène

L'utilisation d'un domaine modéré en pression nous permet de supposer que le gaz est parfait. Par suite, nous avons représenté l'évolution de la pression de vapeur saturante du benzène en fonction de la température (Figure III. 2) et [tableau III.1](#).

Tableau III. 1 : Evolution de la pression de vapeur saturante du benzène en fonction de la température [9].

T / K	P / bar	LnP
279	0.047	-3.06
280	0.052	-2.96
281	0.053	-2.93
283	0.060	-2.81
285	0.067	-2.71
290	0.087	-2.44
293	0.100	-2.30
298	0.128	-2.06
300	0.133	-2.01
303	0.161	-1.83
308	0.199	-1.61
309	0.200	-1.61
314	0.255	-1.37
315	0.267	-1.32
318	0.299	-1.21
321	0.333	-1.10
323	0.363	-1.01
326	0.400	-0.92
328	0.437	-0.83
330	0.467	-0.76
333	0.523	-0.65
334	0.533	-0.63
338	0.600	-0.51
338	0.622	-0.48
341	0.667	-0.41
343	0.734	-0.31
346	0.800	-0.22
349	0.867	-0.14
351	0.933	-0.07
353	1.013	0.01

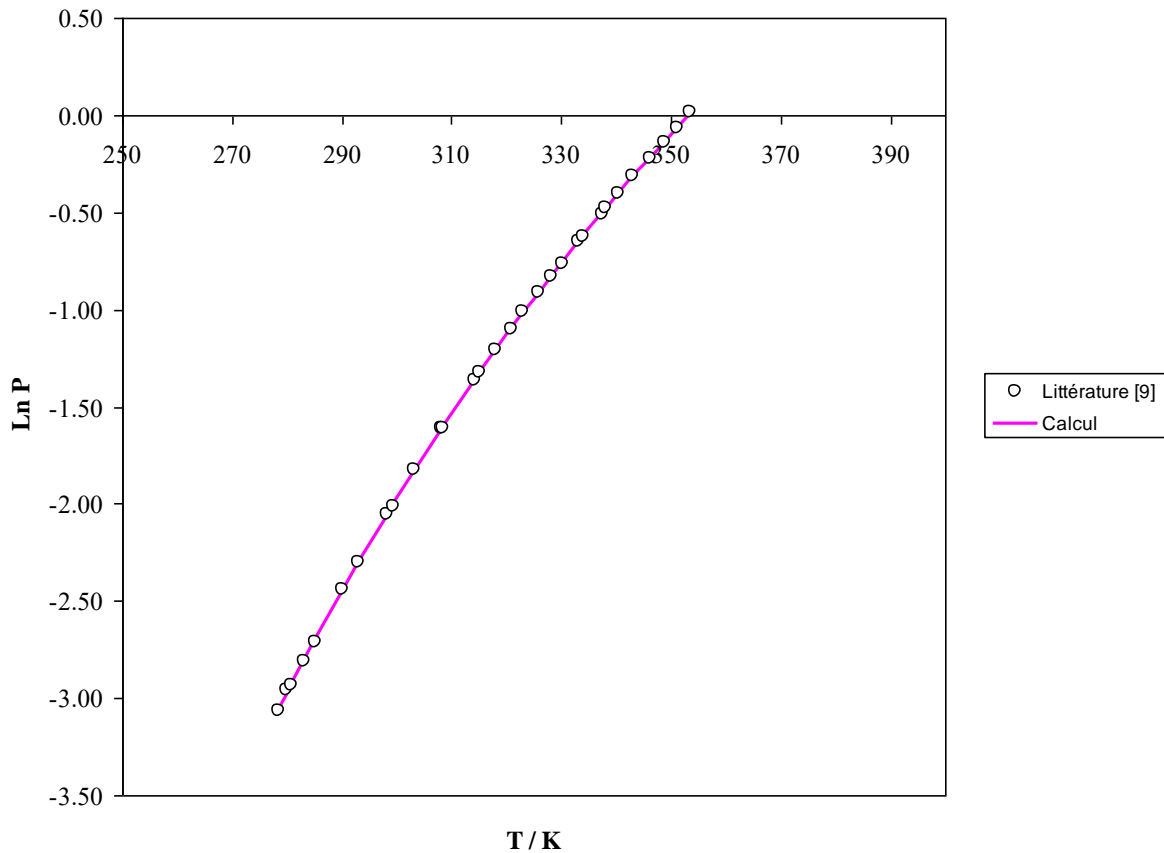


Figure III. 2 : Evolution de la pression de vapeur saturante du benzène en fonction de la température $\text{Ln } P = f(T)$

Le modèle polynomial de troisième degré utilisé s'exprime par l'équation :

$$\text{Ln}P = 6,7594 \cdot 10^{-7} T^3 - 8,055 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,3465 T - 51,6947 \quad \text{avec : } R^2 = 0,99999$$

Par suite, nous pouvons calculer l'enthalpie molaire de vaporisation d'après l'équation CLAUSIUS - CLAPEYRON :

$$\frac{d\text{Ln}P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = \left(2,0278 \cdot 10^{-6} T^2 - 16,11 \cdot 10^{-4} T + 0,3465 \right) RT^2$$

Cette équation permet de représenter graphiquement la variation de l'enthalpie molaire de vaporisation du benzène en fonction de la température (Figure III. 3).

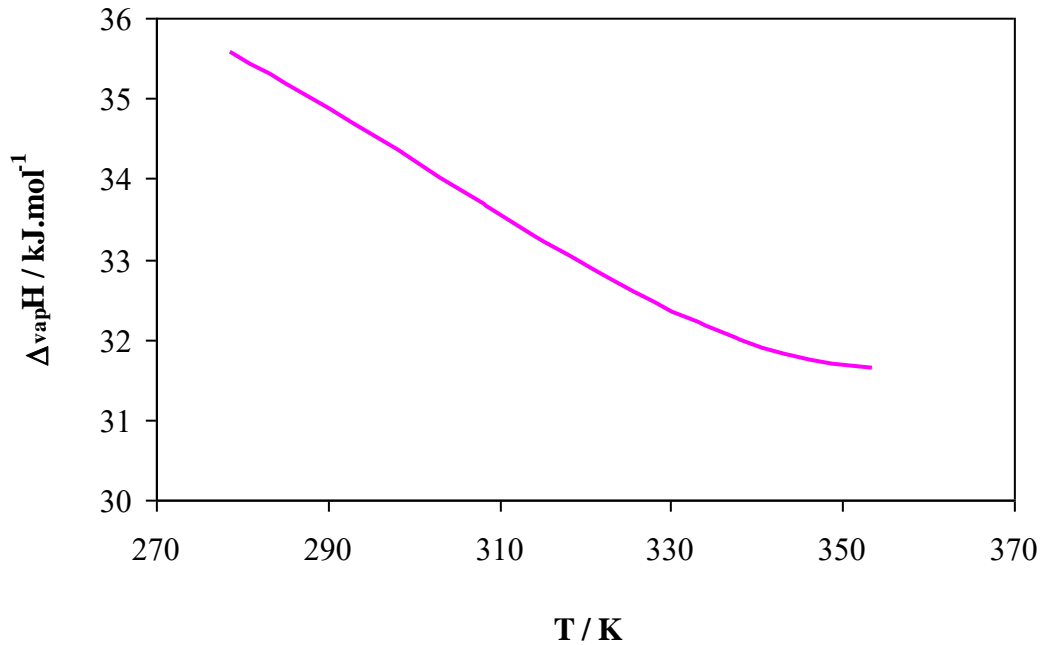


Figure III. 3 : Variation de l'enthalpie molaire de vaporisation du benzène en fonction de la température [9].

En outre, nous avons représenté graphiquement (Figure III. 4) les données numériques de l'enthalpie de vaporisation du benzène issues de la littérature [9]. Un modèle polynomial de troisième degré a été utilisé pour ajuster ces données.

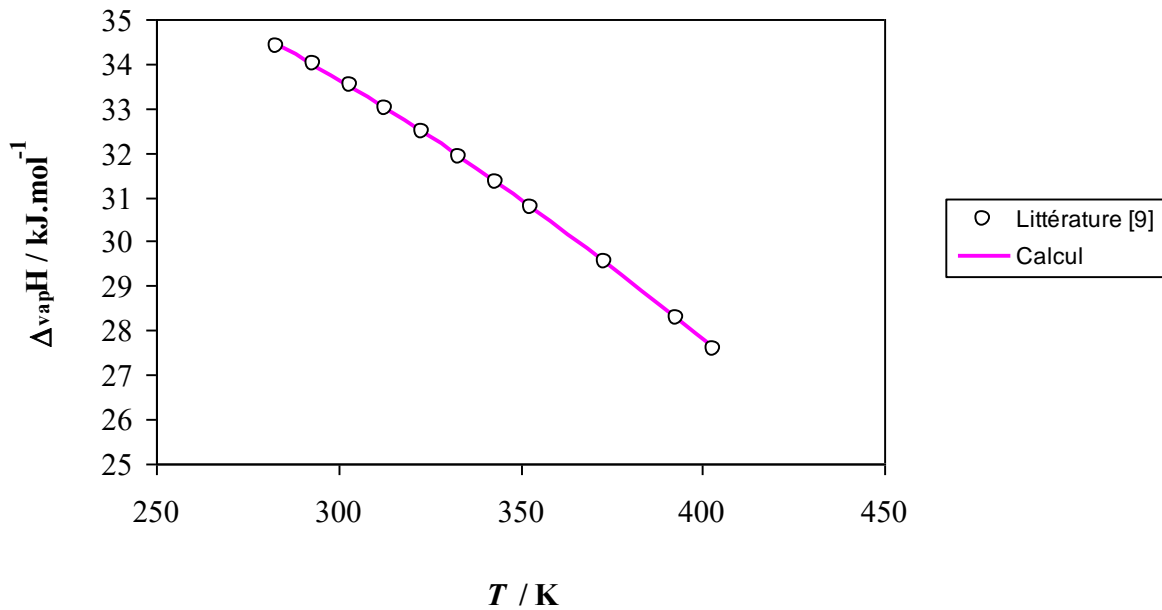


Figure III. 4 : Enthalpie de vaporisation du benzène ajustée à l'aide d'un modèle polynomial.

Le modèle polynomial de troisième degré utilisé s'exprime par l'équation :

$$\Delta_{\text{vap}}H = 2,9039 \cdot 10^{-7}T^3 - 3,9398 \cdot 10^{-4}T^2 + 1,0997 \cdot 10^{-1}T + 28,2725$$

avec : $R^2 = 0.99996$

Les mêmes calculs réalisés précédemment ont été effectués en utilisant les données issues de la référence [8]. Les résultats de calculs sont représentés graphiquement (Figure III. 5 et III. 6).

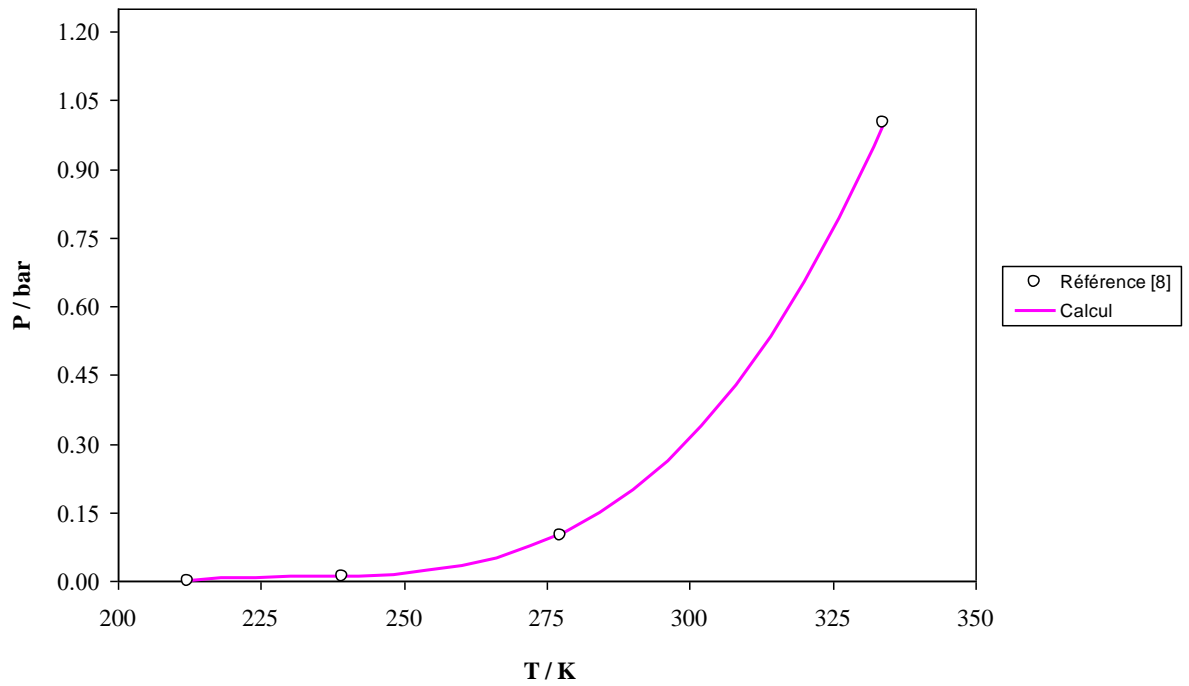


Figure III. 5 : Evolution de la pression de vapeur saturante du benzène en fonction de la température $P = f(T)$

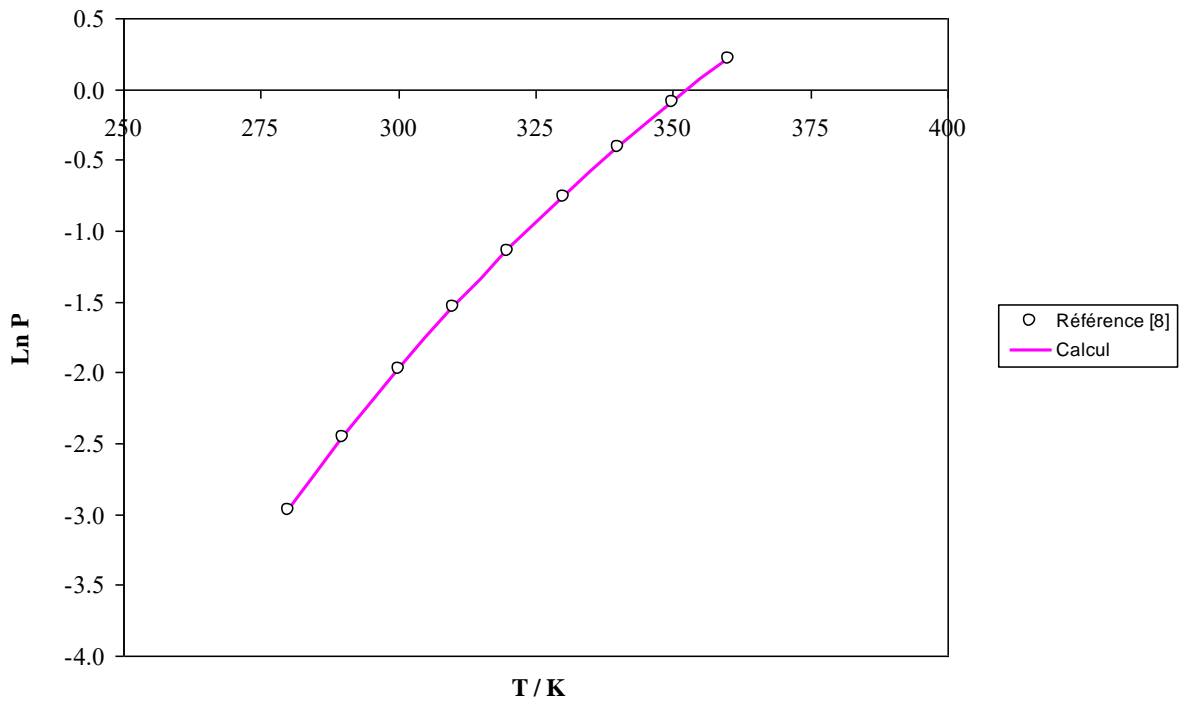


Figure III. 6 : Evolution de la pression de vapeur saturante du benzène en fonction de la température $\text{Ln } P = f(T)$.

Le modèle polynomial de troisième degré utilisé s'exprime par l'équation :

$$\ln P = 5,9764 \cdot 10^{-7} T^3 - 7,2266 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,3178 T - 48,4154 \quad \text{avec : } R^2 = 0,99905$$

Par suite, nous pouvons calculer l'enthalpie molaire de vaporisation d'après l'équation CLAUSIUS - CLAPEYRON :

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H = (1,79 \cdot 10^{-7} T^2 - 1,4453 \cdot 10^{-3} T + 0,3178) RT^2$$

Cette équation permet de représenter graphiquement la variation de l'enthalpie molaire de vaporisation du benzène en fonction de la température (Figure III. 7).

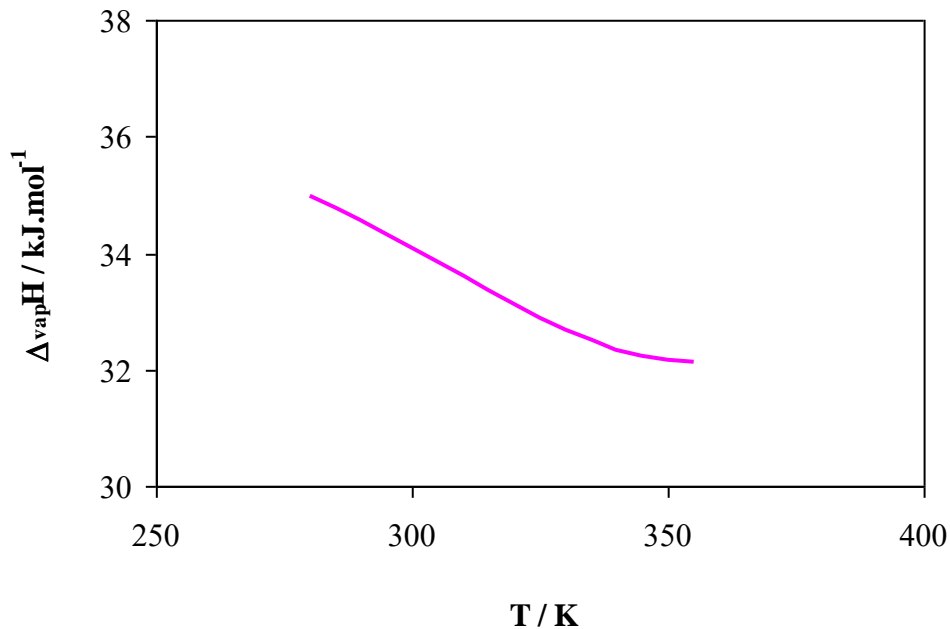


Figure III. 7 : Variation de l'enthalpie molaire de vaporisation du benzène en fonction de la température [8].

2) Equation d'Antoine :

La pression de vapeur du benzène représentée à l'aide de l'équation d'ANTOINE peut s'écrire sous la forme :

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C - 273,15 + T} = \frac{\ln P}{2,3} \quad (T / K)$$

L'équation de CLAUSIUS - CLAPEYRON donne :

$$\Delta_{vap} H = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} = 2,3 RT^2 \frac{B}{(C - 273,15 + T)^2}$$

$$\text{Soit : } \Delta_{vap} H = 2,3 RT^2 \frac{B}{(C - 273,15 + T)^2}$$

3) Equation de Majer et Svoboda :

L'équation de l'enthalpie de vaporisation proposée par Majer et Svoboda [11] s'écrit :

$$\Delta_{vap} H = A \exp(-\alpha T_r) (1 - T_r)^\beta \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} : \text{température réduite}$$

Température (K)	293 - 469
A (kJ.mol ⁻¹)	47.41
α	0.1231
β	0.3602
T _c (K)	562.1

4) Récapitulatifs des calculs de l'enthalpie molaire de vaporisation du benzène

Dans le [tableau III. 2](#), nous avons rassemblé les différentes valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation du benzène issues des différents calculs thermodynamiques.

Tableau III. 2 : Récapitulatifs des différentes valeurs calculées de l'enthalpie molaire de vaporisation (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) du benzène.

Température (K)	Référence [9]		Référence [8]		Référence [10]	Référence [11]
	Pression de vapeur	Enthalpie de vaporisation	Pression de vapeur	Donnée $\Delta_{\text{vap}}H$	Equation d'Antoine	Equation de Majer et Svoboda
298,15	34,35	33,73	34,19	33,83	34,12	33,83
353,23	31,64	30,76	32,13	30,72	31,89	30,72

La [Figure III. 8](#) donne une représentation graphique des valeurs calculées de l'enthalpie molaire de vaporisation (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) du benzène en utilisant les différentes références bibliographiques.

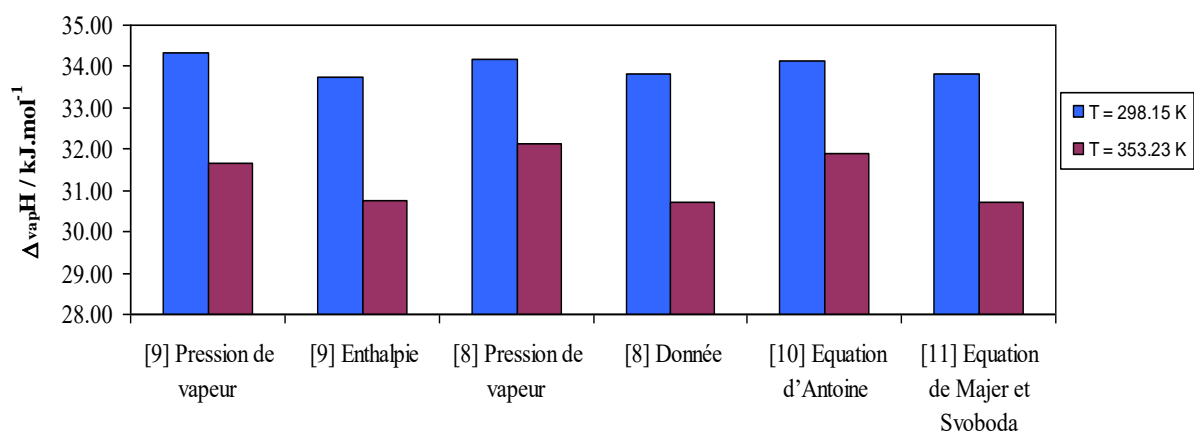


Figure III. 8 : Représentation graphique des valeurs calculées de l'enthalpie molaire de vaporisation (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) du benzène.

Les valeurs calculées de l'enthalpie molaire de vaporisation du benzène sont toutes comparables à température ambiante ($T = 298,15$) et aussi à la température de vaporisation ($T = 353,23$ K) du benzène.

Nous pouvons calculer l'écart relatif (%) entre les valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation issues des calculs thermodynamiques et la valeur numérique (donnée) sélectionnée dans la littérature par W. M. Haynes *et al.* [8] :

$$\frac{\Delta_{vap}H_{cal} - \Delta_{vap}H_{litt}}{\Delta_{vap}H_{cal}} \cdot 100 \quad (\%)$$

Les résultats sont rassemblés dans le [tableau III. 3](#).

Tableau III. 3 : Ecarts relatifs (%) entre les valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation du benzène issues des calculs et la valeur numérique (donnée) sélectionnée dans la littérature par W. M. Haynes *et al.* [8] :

Température (K)	Référence [9]		Référence [8]	Référence [10]	Référence [11]
	Pression de vapeur	Enthalpie de vaporisation	Pression de vapeur	Equation d'Antoine	Equation de Majer et Svoboda
298,15	1,52	0,28	1,04	0,86	0,00
353,23	2,90	0,12	4,39	3,66	0,00

Nous constatons que l'écart relatif maximal entre les valeurs calculées et la valeur numérique (donnée) sélectionnée dans la littérature [8] n'excède pas 1,52 % à $T = 298,15$ K et 4,39 % à $T = 353,23$ K.

3) Calcul des fonctions thermodynamiques :

Les capacités calorifiques à pression constante du benzène relevées dans la littérature [8, 9] ont été représentées à l'aide d'une expression polynomiale de la forme :

$$C_p^0 = AT^2 + BT + C \quad (\text{J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (\text{III. 1})$$

La Figure III. 9 donne une représentation analytique de la capacité calorifique à pression constante.

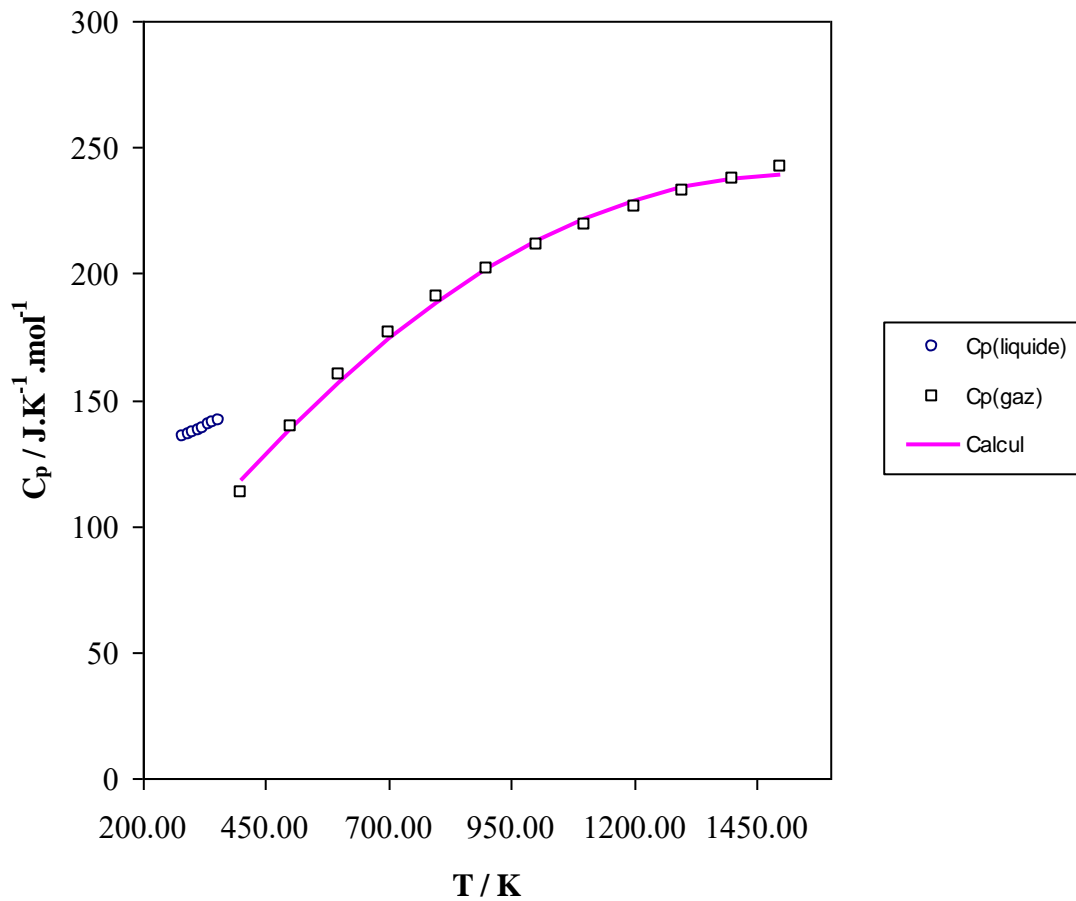


Figure III. 9 : Capacité calorifique molaire du benzène.

L'expression analytique de $C_p^0 = f(T)$ (en J. K⁻¹. mol⁻¹) est utilisée alors pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$ (en kJ.mol⁻¹), l'entropie S_T^0 (en J. K⁻¹. mol⁻¹) et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$ (en J. K⁻¹. mol⁻¹) du benzène. Les fonctions thermodynamiques du benzène ont été calculées jusqu'à 1500 K à l'aide des équations suivantes :

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p^0 dT \quad \text{Soit : } H_T^0 - H_{298}^0 = \frac{1}{3}AT^3 + \frac{1}{2}BT^2 + CT + D \quad (\text{III. 2})$$

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT \quad \text{Soit : } S_T^0 = \frac{1}{2}AT^2 + BT + C \ln T + E \quad (\text{III. 3})$$

$$-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T} = \frac{1}{6}AT^2 + \frac{1}{2}BT + C \ln T - DT^{-1} + F \quad (\text{III. 4})$$

Les paramètres A, B, C, D, E et F sont ainsi tabulés dans le domaine de température 298.15 - 1500 K (tableau III. 4). Les constantes D, E et F sont calculées à 298,15 K.

Tableau III. 4 : Valeurs des paramètres A, B, C, D, E et F issus des équations (1 - 4) dans le domaine de température 298.15 - 1500 K

Etat physique	C ₆ H ₆ (liquide)	C ₆ H ₆ (gaz)
Domaine de température en K	298,15 – 353	353 – 1500
A. 10 ⁵ (J. K ⁻³ . mol ⁻¹)	31,905	-9,57383
B. 10 ³ (J. K ⁻² . mol ⁻¹)	-108,439	292,137
C (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	140,451	16,2758
D (J. mol ⁻¹)	-39874	15811
E (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	-608,6327	91,2681
F (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	749,0837	74,9923

L'enthalpie molaire de vaporisation du benzène, à la température de vaporisation, relevée dans la littérature [8] et les données des capacités calorifiques à pression constante ont été employées dans ce calcul. L'entropie standard S^0 (298.15 K) et également nécessaire dans ce calcul a été prise de la littérature [8].

Les fonctions thermodynamiques de C_6H_6 sont tabulées dans le domaine de température 298.15 - 1500 K (tableau III. 5) mais également représentées dans les Figures III. 10, III. 11 et III. 12.

Tableau III. 5 : Fonctions thermodynamiques de C₆H₆ dans le domaine 298.15 -1500 K

$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p^0(T)}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$\frac{H_T^0 - H_{298}^0}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_T^0}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
298.15	136.481	0.000	173.450	173.450
300	136.634	0.253	174.295	173.453
353	141.955	7.659	197.010	175.327
353	107.522	38.379	283.979	175.327
400	117.812	43.650	297.980	188.854
500	138.410	56.477	326.517	213.562
600	157.092	71.268	353.433	234.652
700	173.860	87.832	378.932	253.458
800	188.713	105.977	403.139	270.668
900	201.651	125.511	426.132	286.675
1000	212.675	146.243	447.965	301.722
1100	221.783	167.982	468.678	315.967
1200	228.977	190.536	488.298	329.518
1300	234.256	213.713	506.847	342.452
1400	237.621	237.323	524.342	354.825
1500	239.070	261.174	540.797	366.681

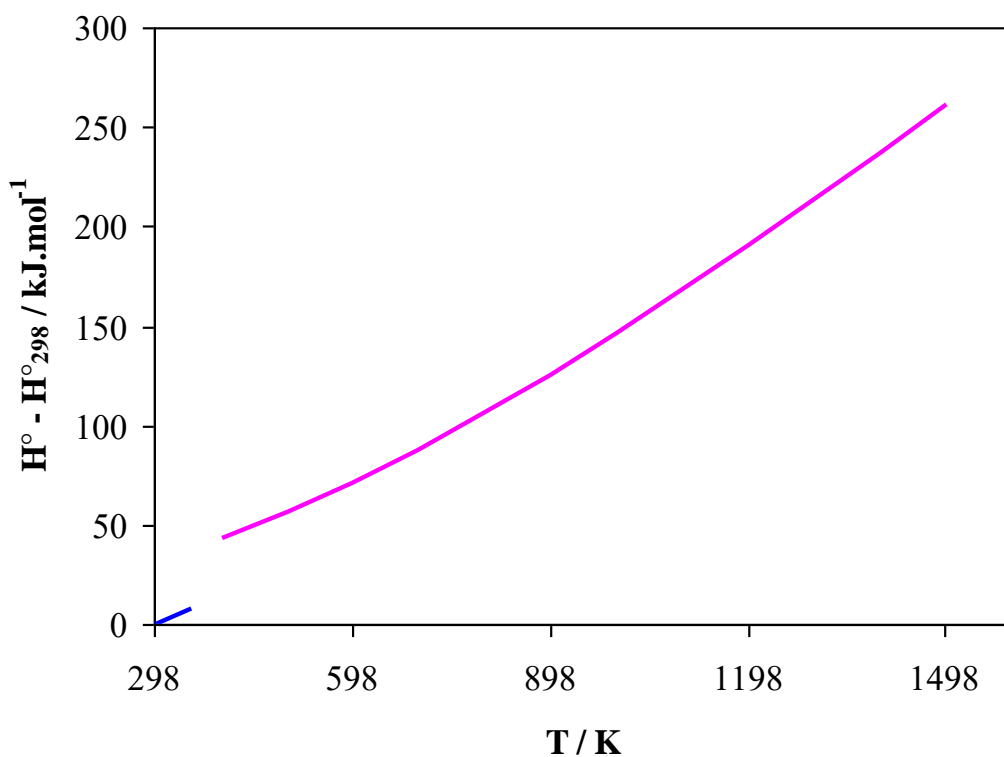


Figure III. 10 : Incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0 = f(T)$

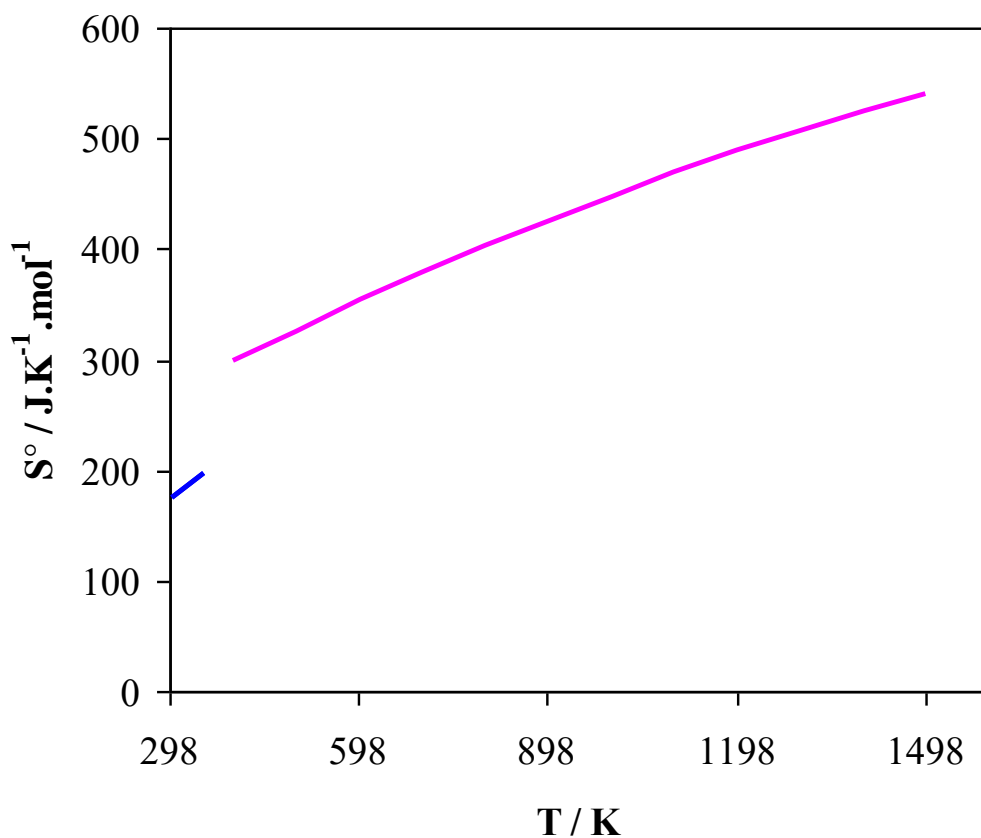


Figure III. 11 : L'entropie $S_T^0 = f(T)$

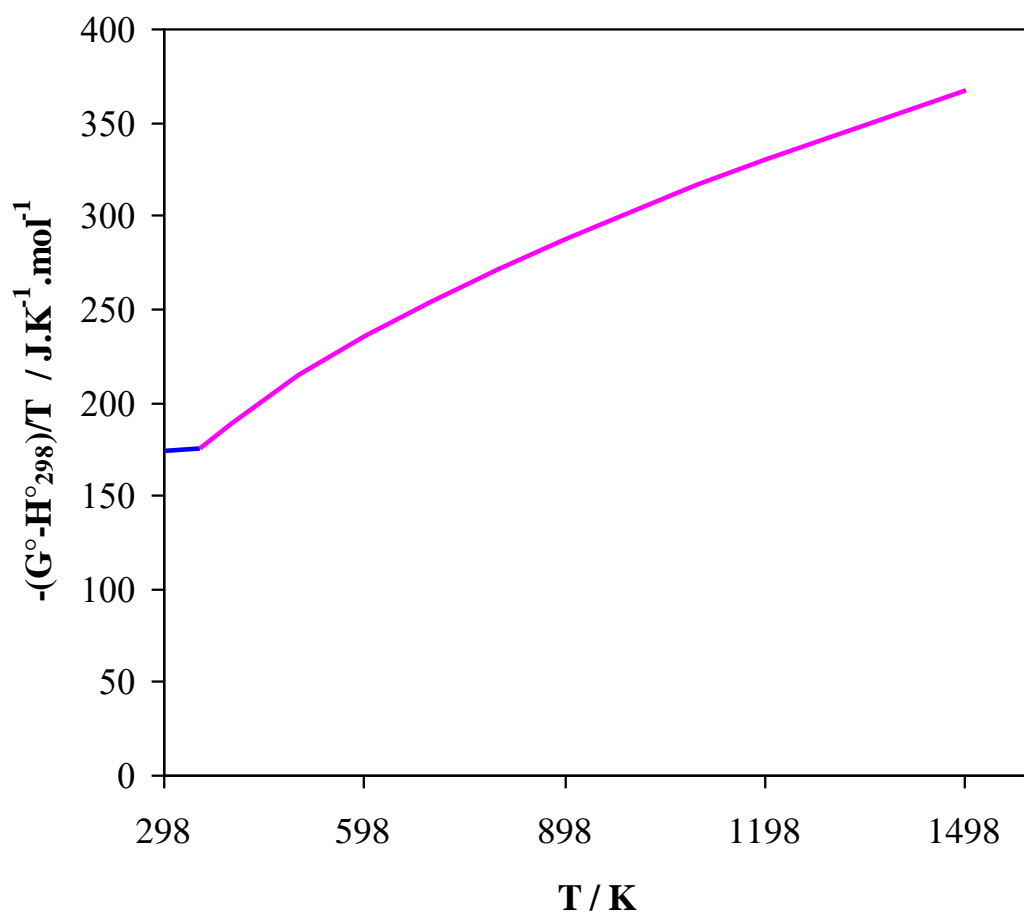


Figure III. 12 : Fonction d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T} = f(T)$

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques du benzène. En utilisant les données issues de la littérature nous avons représenté les diagrammes d'équilibre liquide – vapeur du benzène. L'utilisation de l'équation de Clapeyron nous a permis ensuite de calculer l'enthalpie molaire de vaporisation du benzène à partir de l'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température relevée dans la littérature.

Les valeurs calculées de l'enthalpie molaire de vaporisation (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) du benzène issues de différentes références bibliographiques sont toutes comparables.

L'écart relatif (%) maximal entre les valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation issues des calculs thermodynamiques et la valeur numérique (donnée) sélectionnée dans la littérature n'excède pas 1,52 % à $T = 298,15 \text{ K}$ et 4,39 % à $T = 353,23 \text{ K}$.

En outre, les capacités calorifiques à pression constante du benzène relevées dans la littérature ont été utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$, l'entropie S_T^0 et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Benzene>
- [2] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-benzene-5891/>
- [3] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Benzene-page-4.html>
- [4] <https://lelementarium.fr/product/benzene-toluene-xylenes/>
- [5] <https://mcgroup.co.uk/news/20140502/benzene-production-exceed-5095-mln-tonnes.html>
- [6] <https://ihsmarkit.com/products/benzene-chemical-economics-handbook.html>
- [7] Maud GAYRAL, Editions Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J6 175v2.
- [8] W. M. Haynes, David R. Lide, Thomas J. Bruno, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition, CRC Press (Taylor and Francis Group), USA (2017).
- [9] M. Jacek Amanowicz, Tableaux de valeurs pour les calculs des procédés de transfert de matière, OPU, Alger (1994).
- [10] Gmehling and Onken, vapor-liquid Equilibrisme data Collection, DECHEMA Chemistry Data ser. Vol 1 (parts 1-10), Frankfurt (1977).
- [11] Majer, V., Svoboda, V., Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985, 300.
- [12] Madjid Berkani et Abdelmalek Zamouche, Polycopié de travaux pratiques de thermodynamique, 2ème année (N5), 3ème années (N6) et Licence en Génie des Procédés, Université de Bejaia, Algérie (2013).
- [13] BERMAD-GUESSOUM Khadoudj, Polycopie de cours de Thermodynamique chimique et diagrammes d'équilibres de phases. Département de Génie des Procédés Faculté de Technologie, Université de Bejaia, Algérie (2018).

Résumé : Dans ce travail nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques du benzène. En utilisant les données issues de la littérature nous avons représenté les diagrammes d'équilibre liquide – vapeur du benzène. L'utilisation de l'équation de Clapeyron nous a permis ensuite de calculer l'enthalpie molaire de vaporisation du benzène. Les valeurs calculées de l'enthalpie molaire de vaporisation (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) du benzène issues des différentes références bibliographiques sont toutes comparables. L'écart relatif (%) maximal entre les valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation issues des calculs thermodynamiques et la valeur numérique (donnée) sélectionnée dans la littérature n'excède pas 1,52 % à $T = 298,15 \text{ K}$ et 4,39 % à $T = 353,23 \text{ K}$. En outre, les capacités calorifiques molaires à pression constante du benzène relevées dans la littérature ont été utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie, l'entropie et les fonctions d'énergie de Gibbs.

Mots-clés : Benzène, pression de vapeur, thermodynamique et enthalpie molaire de vaporisation.