

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



Mémoire de Fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Présenté par

MOKRANI FOUAD & GHERNAIA MASSINISSA

Thème

Détermination des propriétés thermodynamiques
du chloroforme

Soutenu le : 29 / 09 /2020

Devant le jury composé de :

KHENNICHE	Lamia	Présidente
AISSANI	Farida	Examinatrice
ZAMOUCHE	Abdelmalek	Encadreur
BERKANI	Madjid	Co-encadreur

Promotion 2019/2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Nous remercions en premier lieu, Allah de nous avoir donné la volonté et le courage pour mener à bien ce travail.

Tous nos remerciements vont à :

Messieurs ZAMOUCHE Abdelmalek et BERKANI Madjid, respectivement Maître de Conférences au Département de Génie des Procédés et Professeur au Département de Chimie, pour avoir accepté de nous encadrer et pour leurs aides et leurs conseils. Ce fut un grand plaisir de travailler avec eux.

Mesdames AISSANI Farida et KENNICHE Lamia respectivement Professeur et Maître de Conférences au Département de Génie des Procédés, pour le temps qu'elles ont consacré pour examiner ce travail.

Enfin nous remercions nos parents pour leur support.

Dédicaces

Nous avons l'honneur de dédier ce modeste travail à :

Mes parents,

Mes frères,

Mes sœurs,

Et à toute ma famille.

SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION.....	1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie I : Généralités sur le chloroforme

1) Définition du chloroforme.....	3
2) Répartition de la consommation mondiale de chloroforme:.....	4
3) Production et synthèse du chloroforme.....	5
4) Propriétés physiques et chimiques du chloroforme.....	5
5) Utilisation du chloroforme	6

Partie 2 : Grandeurs thermodynamiques du chloroforme

1) Grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K	7
2) Pression de vapeur saturante	8
3) Equation d'Antoine	9
4) Autre équation.....	9
5) Capacité calorifique à pression constante et enthalpie de vaporisation	10

Partie 3 : Théorie et rappels sur la thermodynamique

1) Fonctions thermodynamiques d'état	12
2) Pression de vapeur d'un liquide pur et enthalpie de vaporisation	12
2. 1) Pression de vapeur d'un liquide pur	13
2. 2) Relation de Clapeyron	14
2. 3) Détermination de $\Delta_{\text{vap}}H$ à partir de la courbe de pression de vapeur	15

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Partie 1 : Détermination de la pression de vapeur saturante des liquides à des températures inférieures à 100 °C

1) le dispositif expérimental.....	16
2) Mode opératoire	19
3) Détermination de $\Delta_{\text{vap}}H$ à partir de la courbe de pression de vapeur	21

Partie 2 : Détermination de la pression de vapeur saturante des liquides à haute température

1) le dispositif expérimental.....	22
2) Mode opératoire.....	24
3) Détermination de $\Delta_{\text{vap}}H$ à partir de la courbe de pression de vapeur	25

CHAPITRE III : DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU CHLOROFORME

1) Pression de vapeur saturante et enthalpie de vaporisation	27
2) Equation d'Antoine	34
3) Autre équation	34
4) Récapitulatifs des calculs de l'enthalpie molaire de vaporisation du chloroforme	35
5) Calcul des fonctions thermodynamiques	37
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	46
CONCLUSION.....	47

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Présentation stéréochimique du chloroforme.....	3
Figure I. 2 : Répartition de la consommation mondiale de chloroforme en 2011, d'après Vignes <i>et al.</i> [3].....	4
Figure I. 3 : Courbe de pression de vapeur $P = f(T)$	13
Figure II.1 : Montage expérimental pour mesurer la pression de vapeur saturante des liquides en fonction de la température (inférieure à 100 °C).....	17
Figure II. 2 : Variation de $\ln P$ en fonction de $1/T$	21
Figure II.3 : Montage expérimental pour mesurer la pression de vapeur saturante des liquides à haute température.....	23
Figure II. 4 : Variation de $\ln P$ en fonction de $1/T$	25
Figure III. 1: Diagramme d'équilibre liquide – vapeur du chloroforme.....	27
Figure III. 2: Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $P = f(T)$	28
Figure III. 3: Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $\ln P = f(T)$	29
Figure III. 4: Variation de l'enthalpie molaire de vaporisation en fonction de la température [5].....	30
Figure III. 5: Enthalpie de vaporisation du chloroforme ajustée à l'aide d'un modèle polynomial.....	31
Figure III. 6: Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $P = f(T)$	32
Figure III. 7: Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $\ln P = f(T)$	32
Figure III. 8: Variation de l'enthalpie molaire de vaporisation en fonction de la température [6].....	33
Figure III. 9 : Représentation graphique des valeurs calculées de l'enthalpie molaire de vaporisation (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) du chloroforme.....	36
Figure III. 10 : Capacité calorifique à pression constante du chloroforme liquide.....	38
Figure III. 11: Capacité calorifique à pression constante du gaz.....	39

Figure III. 12 : Incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0 = f(T)$	43
Figure III. 13 : L'entropie $S_T^0 = f(T)$	44
Figure III. 14 : Fonction d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T} = f(T)$	45

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Propriétés physiques et chimiques du CHCl_3	6
Tableau I. 2 : Grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K.....	7
Tableau I. 3 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température du chloroforme [5].....	8
Tableau I. 4 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température du chloroforme [6].....	8
Tableau I. 5 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température du chloroforme [6].....	9
Tableau I. 6 : Capacité calorifique à pression constante des liquides et enthalpie de vaporisation du chloroforme en fonction de la température [5].....	10
Tableau I. 7 : Capacité calorifique à pression constante du gaz en fonction de la température [9].....	11
Tableau III. 1 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température [5].....	28
Tableau III. 2 : Récapitulatifs des différentes valeurs calculées de l'enthalpie molaire de vaporisation (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) du chloroforme.....	35
Tableau III. 3 : Ecart relatifs (%) entre les valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation issues des calculs et la valeur numérique (donnée) rapportée dans la littérature par W. M. Haynes <i>et al.</i> [6]	37
Tableau III. 4 : Valeurs des paramètres a, b, c, d, e, f et g issus des équations (III. 1 -III. 4) dans le domaine de température 298,15 - 1500 K	41
Tableau III. 5 : Fonctions thermodynamiques de CHCl_3 dans le domaine 298.15 - 1500 K	42

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le chloroforme (ou Trichlorométhane) est un hydrocarbure halogéné ayant pour formule brute CHCl_3 . Il se présente comme un liquide incolore et très volatil avec une odeur éthérée caractéristique. Il a été découvert quasi simultanément par Samuel Guthrie (États-Unis), Justus von Liebig (Allemagne) et Eugène Soubeiran (France) en 1831[1]. Le chloroforme est un excellent solvant pour de nombreux matériaux organiques tels que graisses, huiles, résines, cires, etc. Il est complètement miscible avec de nombreux solvants organiques et dissout l'iode et le soufre. Néanmoins, le chloroforme tend à être remplacé actuellement par le dichlorométhane, aux propriétés similaires mais moins toxique. Le chloroforme a autrefois été utilisé comme anesthésique dans les blocs opératoires et comme conservateur pour la viande [2].

Le chloroforme peut-être produit par chloration directe du méthane. On obtient alors un mélange des 4 chlorométhane et de chlorure d'hydrogène. Ces différents composés sont ensuite séparés. Ce procédé est utilisé par le groupe Solvay dans son usine de Travaux en 2014. Le chloroforme peut également être produit à partir du méthanol. Kem One utilise ce procédé et synthétise l'ensemble des chlorométhane dans son usine de Lavéra. Sa capacité de production est de 130 000 tonnes/an [3]. Par ailleurs, le chloroforme et les trihalométhane se forment par action du chlore sur la matière organique présente essentiellement dans les eaux de surfaces. Ainsi, les principales sources anthropiques de chloroforme ont pu être, jusqu'à récemment, les divers traitements de l'eau (potabilisation, circuits de refroidissements) ou de désinfection industrielle au chlore [4].

Le chloroforme est utilisé actuellement dans la fabrication d'hydrocarbures chlorofluorés (Téflon par exemple), l'extraction d'huiles essentielles et d'alcaloïdes ; il est utilisé dans l'industrie des produits pharmaceutiques : extraction des antibiotiques, hormones, nicotine, quinine, vitamines, etc. En outre, le chloroforme est utilisé comme solvant et agent de purification dans l'industrie des matières plastiques [1].

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

Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques du chloroforme. Nous avons utilisé les données issues de la littérature [5, 6] pour représenter les diagrammes d'équilibre liquide – vapeur du chloroforme. L'utilisation de l'équation de Clapeyron nous permettra ensuite de calculer l'enthalpie molaire de vaporisation du chloroforme à partir de l'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température relevée dans la littérature [5-8].

En outre, les capacités calorifiques à pression constante du chloroforme relevées dans la littérature [5, 8] 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* est une synthèse bibliographique concernant les généralités sur le chloroforme, les grandeurs thermodynamiques du chloroforme, et des rappels sur la thermodynamique.
- Le *deuxième* chapitre est relatif à la description de deux dispositifs expérimentaux utilisés 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 chloroforme.

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 chloroforme

1) Définition du chloroforme :

Le chloroforme (ou trichlorométhane) est un hydrocarbure halogéné ayant pour formule brute CHCl_3 (Figure I. 1). Il se présente comme un liquide incolore et très volatil avec une odeur étherée caractéristique. Il a été découvert quasi simultanément par Samuel Guthrie (États-Unis), Justus von Liebig (Allemagne) et Eugène Soubeiran (France) en 1831[1]. Le chloroforme est un excellent solvant pour de nombreux matériaux organiques tels que graisses, huiles, résines, cires, etc. Il est complètement miscible avec de nombreux solvants organiques et dissout l'iode et le soufre. Néanmoins, le chloroforme tend à être remplacé actuellement par le dichlorométhane, aux propriétés similaires mais moins toxique. Le chloroforme a autrefois été utilisé comme anesthésique dans les blocs opératoires et comme conservateur pour la viande [2].

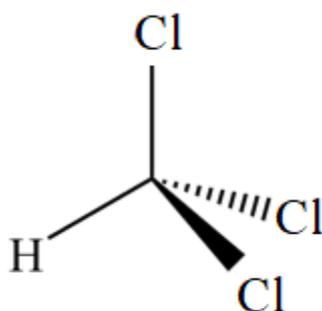


Figure I. 1 : Présentation stéréochimique du chloroforme.

2) Répartition de la consommation mondiale de chloroforme :

D'après Vignes *et al.* [3], en 2012, la production de chloroforme dans l'UE était de 184 063 tonnes contre 302 784 tonnes en 2002, soit une réduction de 60 % en dix ans. La Figure I. 2 ci-après montre la répartition de la consommation mondiale de chloroforme en 2011.

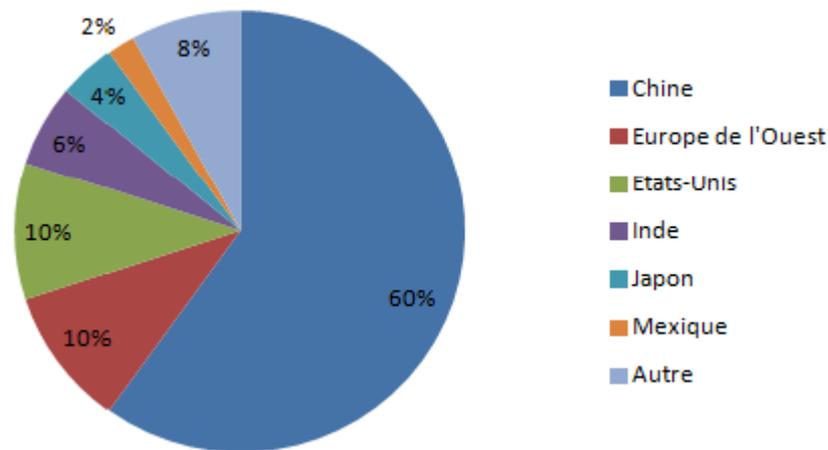


Figure I. 2 : Répartition de la consommation mondiale de chloroforme en 2011, d'après Vignes *et al.* [3].

Sachant que 184 063 tonnes de chloroforme sont produites en Europe en 2011 et que l'Europe de l'Ouest représente un dixième de la consommation mondiale, une estimation grossière de la production mondiale peut ainsi être proposée à près de 2 000 000 tonnes par an. En France, la production de chloroforme reste constante à 90 000 t/an et est issue des usines du groupe Solvay à Tavaux et Arkema à Lavéra. Par ailleurs, le chloroforme et les trihalométhanes se forment par action du chlore sur la matière organique présente essentiellement dans les eaux de surfaces. Ainsi, les principales sources anthropiques de chloroforme ont pu être, jusqu'à récemment, les divers traitements de l'eau (potabilisation, circuits de refroidissements) ou de désinfection industrielle au chlore [4].

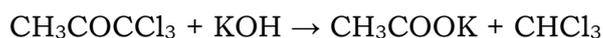
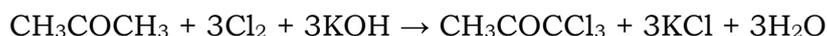
La Chine consomme plus de la moitié du chloroforme mondial, avec une consommation de 60 %, tandis que les États-Unis et l'Europe de l'Ouest (UE, Norvège, Suisse et Turquie) représentent chacun 10 % de la consommation mondiale.

3) Production et synthèse du chloroforme :

La production de chloroforme est liée à celle d'autres chlorocarbones. En effet, le chloroforme est produit par chlorations successives du méthane ou de l'éthanol.

Un autre procédé utilise le méthanol comme réactif au lieu du méthane. Il s'agit d'un mélange de chloration/hydrochloration qui permet d'éviter la séparation de l'acide chlorhydrique du méthane lors du recyclage du réactif non utilisé. Il peut être obtenu industriellement par réaction du fer et d'acide sur le tétrachlorométhane [2].

On peut aussi obtenir du chloroforme plus simplement en traitant l'acétone par le dichlore en présence d'une base. Il se forme par l'intermédiaire de la trichloracétone, substance que la base scinde facilement en chloroforme et en sel acétique :



Néanmoins, cette dernière synthèse peut être assez dangereuse. En effet, il y a un risque de former du phosgène, un gaz très toxique voire mortel qui a été utilisé comme gaz de combat lors de la première guerre mondiale.

4) Propriétés physiques et chimiques du chloroforme :

Dans le [tableau I. 1](#), nous avons regroupé les propriétés physiques et chimiques de CHCl_3 relevées dans la littérature [5, 6].

Tableau I. 1 : Propriétés physiques et chimiques du CHCl_3 .

Masse molaire	119,378 g/mol
Masse volumique (1,013 bar et 25 °C)	1,4890 g /cm ³
Point de fusion	-63,3 °C
Point d'ébullition	61,2 °C
Couleur liquide	liquide incolore
Odeur	éthérée caractéristique
Classe d'inflammabilité	inflammable
Toxicité	très toxique et cancérigène
Moment dipolaire	1,04 D
Température critique	536,0 K
Pression critique	5,5 MPa
Volume critique	237 cm ³ .mol ⁻¹
Tension superficielle	26,65 mN .m ⁻¹ à 25 °C

5) Utilisation du chloroforme :

Pendant plus d'un siècle (de 1847 avec Pierre Flourens, à 1940), le chloroforme a été utilisé comme anesthésiant pour soulager la douleur et endormir les blessés. Après cela, le chloroforme a essentiellement été employé pour la synthèse de chlorodifluorométhane, ou HCFC-22, comme fluide réfrigérant. Cette substance a été interdite en Europe en 2004 dans les appareils électroménagers, puis en 2015 pour tous les usages [1]. Les usages actuels du chloroforme sont :

- Fabrication d'hydrocarbures chlorofluorés (Téflon par exemple) ;
- Extraction d'huiles essentielles et d'alcaloïdes ;
- Extraction des antibiotiques, hormones, nicotine, quinine, vitamines... dans l'industrie des produits pharmaceutiques ;
- Solvant et agent de purification dans l'industrie des matières plastiques.

Partie 2 : Grandeurs thermodynamiques du chloroforme**1) Grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K :**

Nous avons relevé dans la littérature [6] toutes les grandeurs thermodynamiques de référence du chloroforme (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 chloroforme.

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

$\Delta_f H^0$ (CHCl ₃ , liq) en kJ.mol ⁻¹	-134,1
$\Delta_f G^0$ (CHCl ₃ , liq) en kJ.mol ⁻¹	-73,7
S^0 (CHCl ₃ , liq) en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	201,7
C_p^0 (CHCl ₃ , liq) en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	114,2
$\Delta_f H^0$ (CHCl ₃ , gaz) en kJ.mol ⁻¹	-102,7
$\Delta_f G^0$ (CHCl ₃ , gaz) en kJ.mol ⁻¹	6,0
S^0 (CHCl ₃ , gaz) en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	295,7
C_p^0 (CHCl ₃ , gaz) en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	65,7

Enthalpie molaire de vaporisation du chloroforme :

$$\Delta_{vap} H^0(CHCl_3) = 29,24 \text{ kJ. mol}^{-1} \text{ à } T_{vap} = 334,35 \text{ K}$$

$$\Delta_{vap} H^0(CHCl_3) = 31,28 \text{ kJ. mol}^{-1} \text{ à } T_{vap} = 298,15 \text{ K}$$

Enthalpie molaire de fusion du chloroforme :

$$\Delta_{fus} H^0(CHCl_3) = 9,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } T_{fus} = 209,85 \text{ K}$$

2) Pression de vapeur saturante :

Nous avons relevé dans la littérature [5, 6] les pressions de vapeurs saturantes en fonction de la température du chloroforme (tableau I. 3, I. 4 et I. 5). 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 du chloroforme.

Tableau I. 3 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température du chloroforme [5].

t / °C	P / mmHg	t / °C	P / mmHg
10	100,5	83,9	1520,0
20	159,6	120,0	3800,0
30	246,0	152,3	7600,0
40	366,4	191,8	15200,0
50	526,0	216,5	22800,0
61,3	760,0	237,5	30400,0

Tableau I. 4 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température du chloroforme [6].

T / K	P / kPa	T / K	P / kPa
215	0,1	260	3,7
220	0,2	265	5,0
225	0,3	270	6,6
230	0,4	275	8,7
235	0,7	280	11,3
240	1,0	285	14,4
245	1,4	290	18,3
250	2,0	295	22,9
255	2,7	300	28,5

Tableau I. 5 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température du chloroforme [6].

t / °C	P / Pa	t / °C	P / Pa
-61	100	4,3	10000
-34	1000	60,8	100000

3) Equation d'Antoine :

La pression de vapeur du chloroforme est représentée à l'aide de l'équation d'ANTOINE dans le domaine (-10 < t < 60 °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 [7] sont :

$$A = 6,95465$$

$$B = 1170,965$$

$$C = 226,232$$

4) Autre équation :

D'après Seshadri *et al.* [8], les données de pression de vapeur du chloroforme dans le domaine de température 275 – 340 K, qui couvre un domaine de pression jusqu'à 1,2 atmosphère, ont été ajustées par la méthode des moindres carrés avec l'équation :

$$\log P = A + \frac{B}{T} + C \log T + DT$$

Où :

$$A = -29,593966$$

$$B = -1025,8492$$

$$C = 14,831037$$

$$D = -1,4702661 \cdot 10^{-2}$$

Cette équation prédit des pressions de vapeur avec des écarts absolus moyens et maximum de 0,75 % et 1,43 % respectivement [8].

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 [5]. D'autre part, les capacités calorifiques à pression constante du gaz en fonction de la température ont été relevées dans les références [8, 9]. 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. mo l⁻¹) du chloroforme.

Tableau I. 6 : Capacité calorifique à pression constante des liquides et enthalpie de vaporisation du chloroforme en fonction de la température [5].

t / °C	C _P (kJ. kg ⁻¹ .K ⁻¹)	t / °C	L _{vap} / kJ.kg ⁻¹
0	0,9293	0	271,5
15	0,9460	20	264,0
20	0,9670	40	256,6
30	0,9795	60	249,1
40	0,9963	61,27	248,6
50	1,0172	100	231,0

La capacité calorifique du gaz supposé parfait a été évaluée par Vold [10] jusqu'à une température de 500 K et par Gelles et Pitzer [11] jusqu'à une température de 1500 K. Les données de Vold [10] sont déclarées exactes à 97%. Les données de Gelles et Pitzer [11] sont plus récentes et s'étendent à une large gamme de températures.

Par conséquent, les données de Gelles et Pitzer ont été utilisées par Seshadri *et al.* [8], pour être ajustées par la méthode des moindres carrés avec l'équation :

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

Où :

$$a = 7,1083$$

$$b = 3,6969 \cdot 10^{-2}$$

$$c = -2,9613 \cdot 10^{-5}$$

$$d = 8,4214 \cdot 10^{-9}$$

dans le domaine (50 K < T < 1500 K)

L'équation précédente ajuste les données avec des écarts absolus moyens et maximum de 0,43 % et 1,1 % respectivement.

Rodgers, A. S., *et al.* [9] ont présenté les capacités calorifiques à pression constante du gaz sous forme de table numérique (tableau I. 7).

Tableau I. 7 : Capacité calorifique à pression constante du gaz en fonction de la température [9].

T (K)	C_p^0 (cal. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	T (K)	C_p^0 (cal. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	T (K)	C_p^0 (cal. mol ⁻¹ . K ⁻¹)
0	0,000	400,00	17,747	1100,00	23,191
100,00	9,637	500,00	19,266	1200,00	23,494
150,00	11,414	600,00	20,378	1300,00	23,751
200,00	12,978	700,00	21,217	1400,00	23,971
273,15	15,007	800,00	21,872	1500,00	24,160
298,15	15,627	900,00	22,398		
300,00	15,671	1000,00	22,831		

Partie 3 : Théorie et rappels sur la thermodynamique**1) Fonctions thermodynamiques d'état :**

Un système thermodynamique est décrit par les fonctions d'état suivantes :

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 [12].

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. 5](#). 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 .

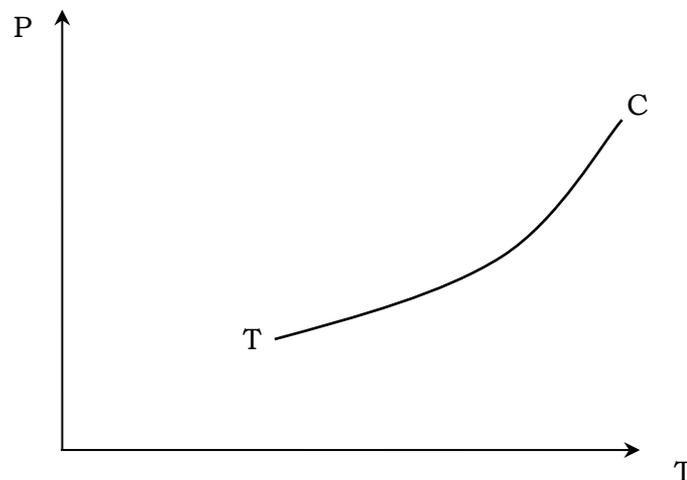


Figure I. 5 : Courbe de pression de vapeur $P = f(T)$

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**MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES**

Dans ce chapitre, nous présenterons les deux dispositifs expérimentaux, commercialisés par PHYWE system, utilisés pour déterminer l'évolution de la pression de vapeur saturante des liquides en fonction de la température.

Partie 1 : Détermination de la pression de vapeur saturante des liquides à des températures inférieures à 100 °C**1) le dispositif expérimental :**

Le montage pour la détermination de la pression de vapeur saturante des liquides à des températures inférieures à 100 °C est présenté sur la [Figure II. 1](#). Les parties principales du dispositif expérimental, sont :

- 1- Le manomètre 0 – 1,6 bar
- 2- Le thermomètre -10 à +110 °C
- 3- Le ballon rond de 100 ml
- 4- la pompe à vide
- 5- L'agitateur magnétique
- 6- Le bécher en verre de 600 ml

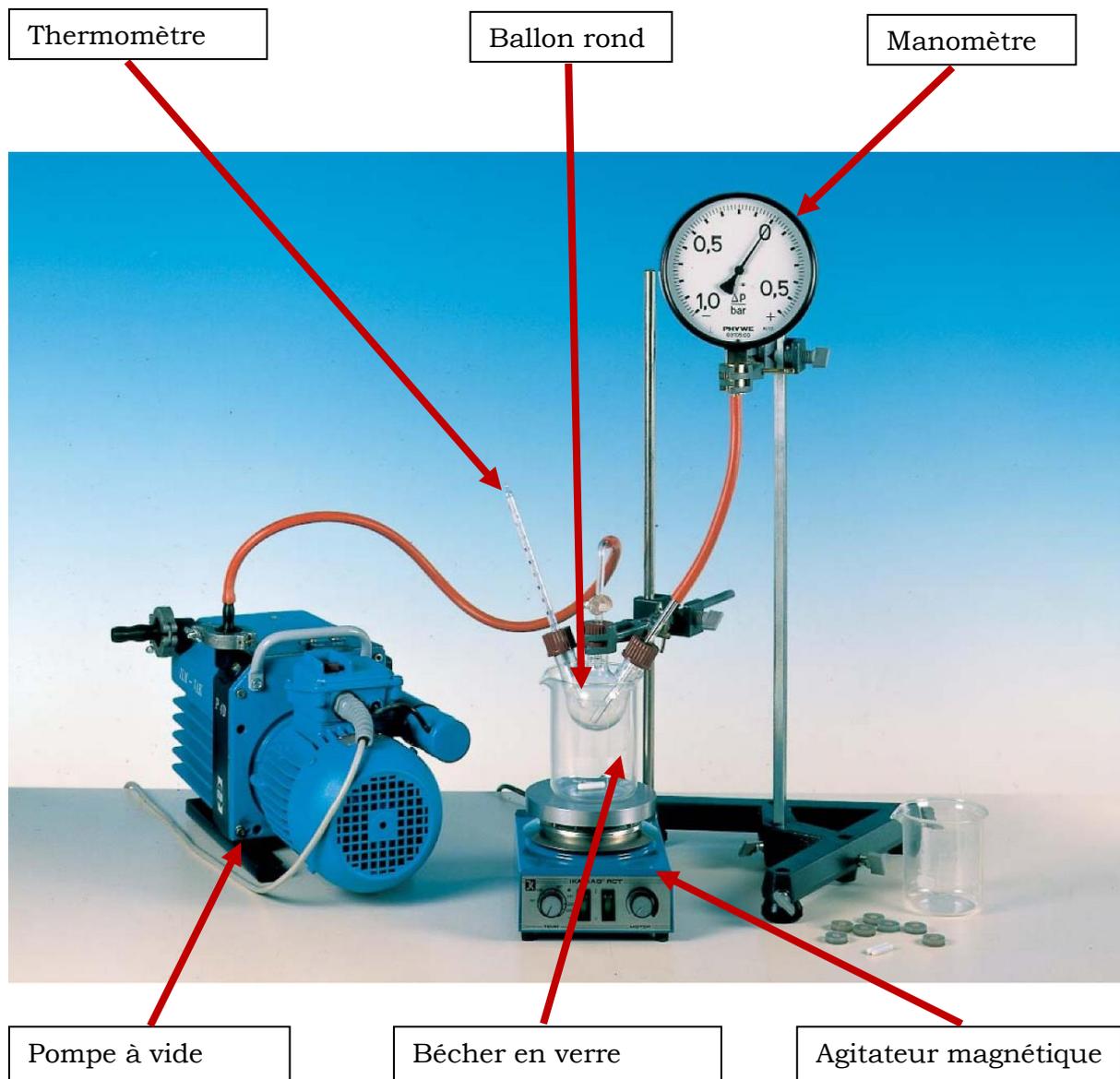


Figure II.1 : Montage expérimental pour mesurer la pression de vapeur saturante des liquides en fonction de la température (inférieure à 100 °C)

➤ **Le manomètre**

C'est un instrument permettant de mesurer la pression au sein d'un fluide. Celle-ci est toujours relative et s'exprime en bar, en effet une pression mesurée ne peut être appréhendée qu'en fonction d'une pression référence. Le plus souvent cette référence est la pression atmosphérique. Le manomètre est connecté au ballon rond au moyen d'un tube en verre droit de 200 mm de long. La deuxième ouverture du ballon rond tient le thermomètre tandis que l'ouverture centrale est reliée à la pompe à vide au moyen d'un robinet d'arrêt unidirectionnel à angle droit. Le contenu du ballon rond peut être complètement isolé de l'atmosphère extérieure par des joints.

➤ **Le thermomètre**

Le thermomètre utilisé permet mesurer des températures sur une plage de -10 à +110 °C. Au fil des siècles, différentes propriétés physiques des matériaux ont été exploitées afin de concevoir des thermomètres de plus en plus performants. Le thermomètre se trouve dans la partie inférieure du ballon rond.

➤ **Le ballon rond**

Le ballon est utilisé lorsqu'il est nécessaire de chauffer le milieu réactionnel pendant une durée de plusieurs minutes. Pour résister à la chaleur, le ballon du chimiste est généralement fait de verre borosilicaté. Le ballon rond de 100 ml est rempli aux trois quarts environ avec le liquide (sans gaz) à étudier et scellé.

➤ **La pompe à vide**

La pompe à vide provoque une dépression dans le ballon permettant ainsi de dégazer sous vide le liquide à étudier. La pompe à membrane utilisée permet un vide assez poussé de $4 \cdot 10^{-4}$ mbar.

➤ **L'agitateur magnétique**

C'est un appareil d'agitation possédant une fonction de chauffage. Il permet de mettre en équilibre thermique des substances placées dans des récipients positionnés sur le dessus de la plaque chauffante. L'entraînement d'agitation intégré agite les substances à l'aide d'un agitateur magnétique se trouvant dans le récipient. La force de l'agitation dépend de la vitesse du moteur et de la taille de l'agitateur magnétique.

➤ **Le bécber en verre**

Le bécber en verre de 600 ml rempli d'eau de robinet ordinaire agit comme bain thermique pour le ballon rond. Le thermomètre se trouvant dans la partie inférieure du ballon rond.

2) Mode opératoire :

Le dispositif expérimental permet de mesurer la pression de vapeur saturante des liquides à des températures inférieures à 100 °C. Le mode opératoire décrit dans le cas de l'évolution la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température est le suivant :

- Préalablement, on laisse bouillir environ 250 ml d'eau déminéralisée pendant environ 10 minutes pour éliminer toute trace de gaz dissous. L'eau est ensuite refroidie à température ambiante.
- On fixe le manomètre à environ 40 cm au-dessus du ballon rond. Le manomètre est connecté au ballon rond au moyen d'un tube en verre droit de 200 mm de long. La deuxième ouverture du ballon rond tient le thermomètre tandis que l'ouverture centrale est reliée à la pompe à vide au moyen d'un robinet d'arrêt unidirectionnel à angle droit.
- On remplit le bécber de 600 ml d'eau de robinet ordinaire qui sert de bain thermique pour le ballon rond.
- On remplit le ballon rond aux trois quarts environ avec de l'eau sans gaz et scellé. Le thermomètre se trouve dans la partie inférieure du ballon rond.

- Initialement, on déplace l'extrémité inférieure du tube de verre droit vers le haut de sorte qu'elle se trouve au-dessus de la surface de l'eau sans gaz. L'espace au-dessus de l'eau est désormais évacué.
- On abaisse le tube en verre droit jusqu'à ce que son extrémité inférieure pénètre dans l'eau sans gaz. La pression atmosphérique à l'intérieur du ballon rond est alors établie et le manomètre et le tube se remplissent automatiquement d'eau. Cette procédure évite la création de « volume mort » dans le manomètre. La lecture initiale du manomètre - principalement due à la présence de la colonne d'eau - est :

$$P_{lue} = P_{initiale}$$

- La pression dans le ballon rond est maintenant P_0
- P_0 est la pression atmosphérique. Elle peut être lue à partir d'un baromètre standard.
- On chauffe l'eau dans le ballon. A une température de $35\text{ }^\circ\text{C}$, l'espace au-dessus de l'eau sans gaz est évacué.
- On ferme ensuite le robinet d'arrêt. Le ballon est complètement scellé pendant que le chauffage se poursuit. A $t = 40\text{ }^\circ\text{C}$, puis par incréments de $5\text{ }^\circ\text{C}$, la température et la pression sont enregistrées.
- On doit effectuer toutes les lectures pendant environ 15 minutes pour éviter la falsification des résultats par fuite.
- On arrête l'expérience une fois la température maximale $t = 85\text{ }^\circ\text{C}$ est atteinte.

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 :

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

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 :

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT} + \text{constante} \quad (\text{I. 6})$$

Dans la présente expérience, P est donné par l'expression :

$$P = P_0 - P_{\text{lue}} + P_{\text{initiale}}$$

La courbe représentant la variation de $\ln P$ en fonction de $1/T$ est une droite (Figure II. 2). La pente de la droite détermine l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H$.

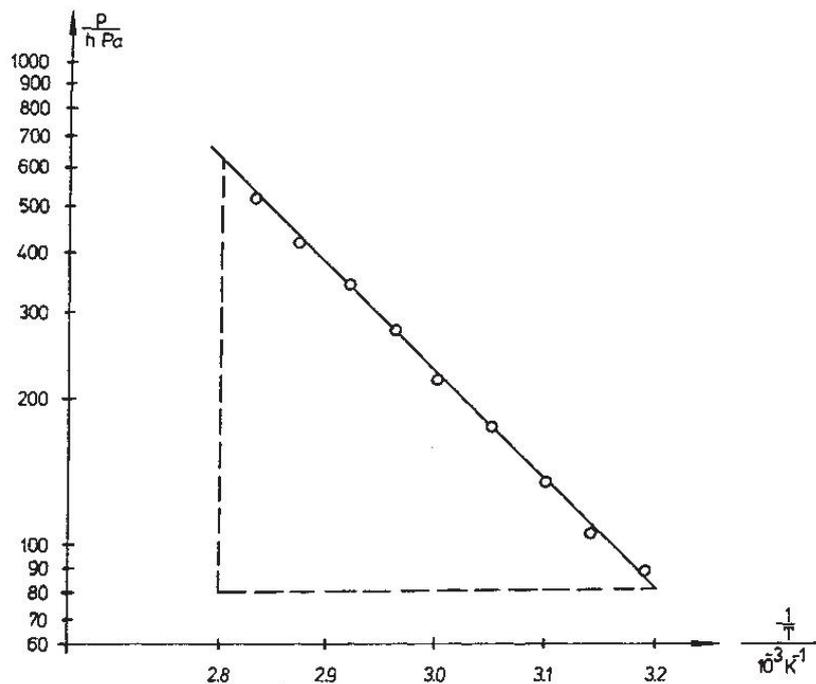


Figure II. 2 : Variation de $\ln P$ en fonction de $1/T$.

Partie 2 : Détermination de la pression de vapeur saturante des liquides à haute 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. 3](#). Les parties principales du dispositif expérimental, sont :

- 1- L'unité de vapeur haute pression
- 2- Le manomètre
- 3- Le thermomètre
- 4- Radiateur électrique

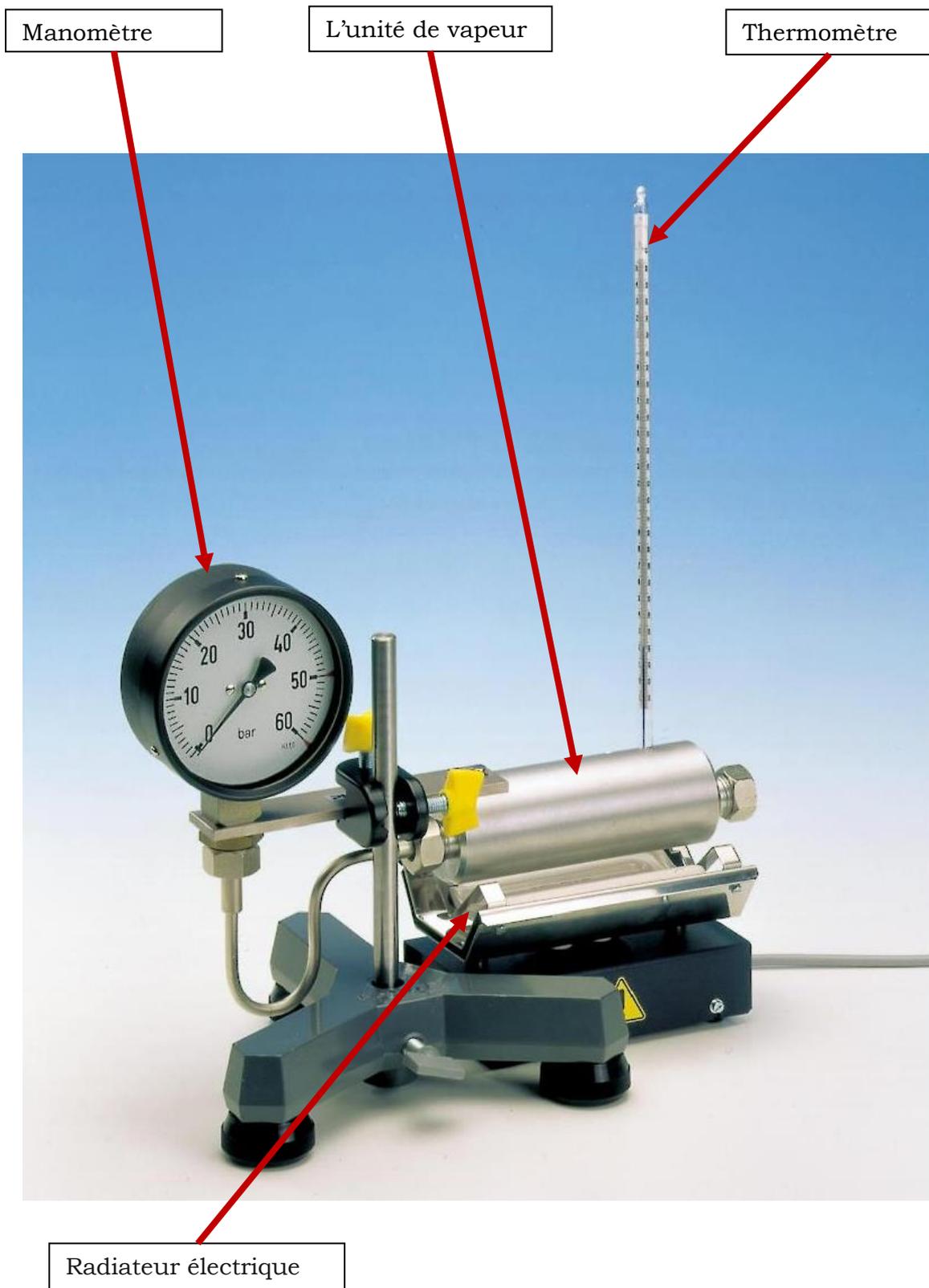


Figure II. 3 : Montage expérimental pour mesurer la pression de vapeur saturante des liquides à haute température.

2) Mode opératoire :

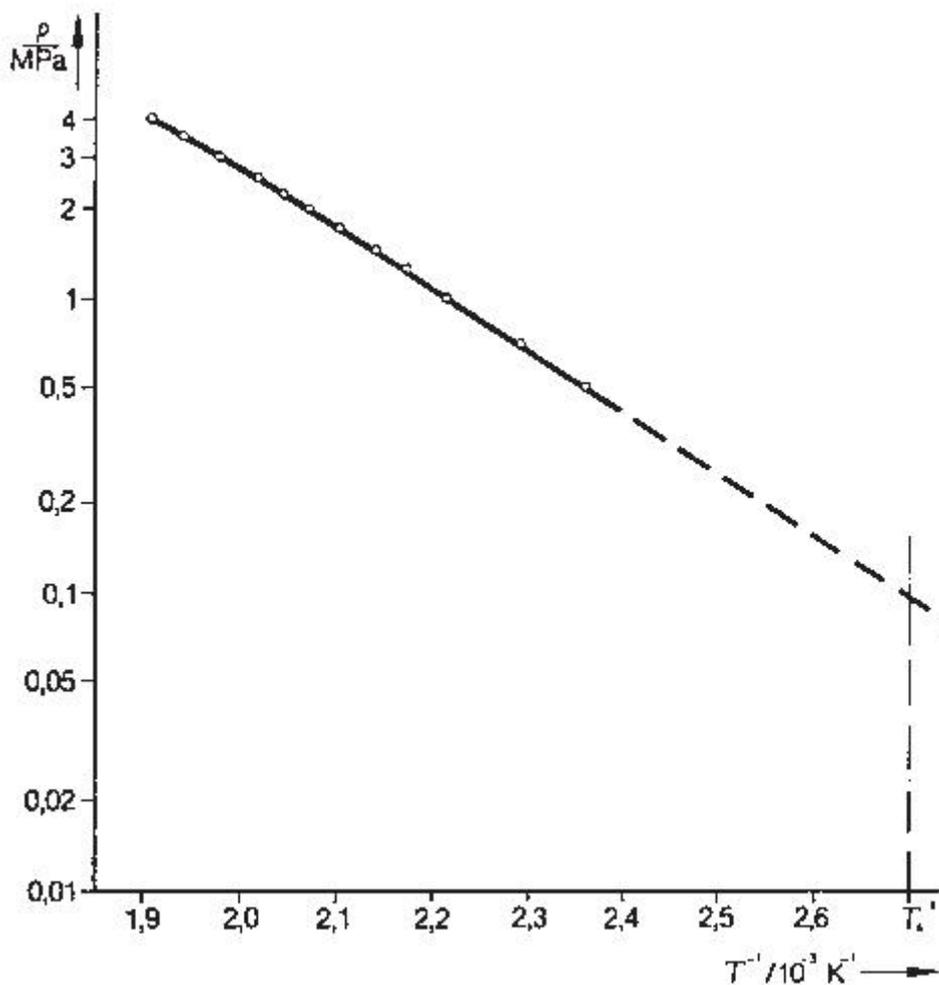
Le dispositif expérimental permet de mesurer la pression de vapeur saturante des liquides à haute température. Le principe consiste à chauffer un liquide dans la chambre de pression (ou unité de vapeur) fermée ; autant de liquide se vaporise que pour faire correspondre la pression dans la chambre à la pression de vapeur à la température à tout moment. 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 la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température est le suivant :

- On configure l'expérience comme indiqué sur la [Figure II. 3](#).
- On remplit l'unité de vapeur haute pression avec de l'eau distillée, 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 le radiateur électrique.
- 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 à 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 courbe représentant la variation de $\ln P$ en fonction de $1/T$ (Figure II. 4) 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 ° - 250 ° C et 50 ° - 190 ° 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 de l'eau à pression normale, T_b .

**Figure II. 4** : Variation de $\ln P$ en fonction de $1/T$.

CHAPITRE III

DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU CHLOROFORME

CHAPITRE III**DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU
CHLOROFORME**

Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques du chloroforme. Nous avons utilisé les données issues de la littérature [5, 6] pour représenter les diagrammes d'équilibre liquide – vapeur du chloroforme. L'utilisation de l'équation de Clapeyron nous permettra ensuite de calculer l'enthalpie molaire de vaporisation du chloroforme à partir de l'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température relevée dans la littérature [5-8].

En outre, les capacités calorifiques à pression constante du chloroforme relevées dans la littérature [5, 8] 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 [5], nous avons représenté le diagramme d'équilibre liquide – vapeur du chloroforme (Figure III. 1). Un modèle polynomial de troisième degré a été utilisé pour ajuster ces données.

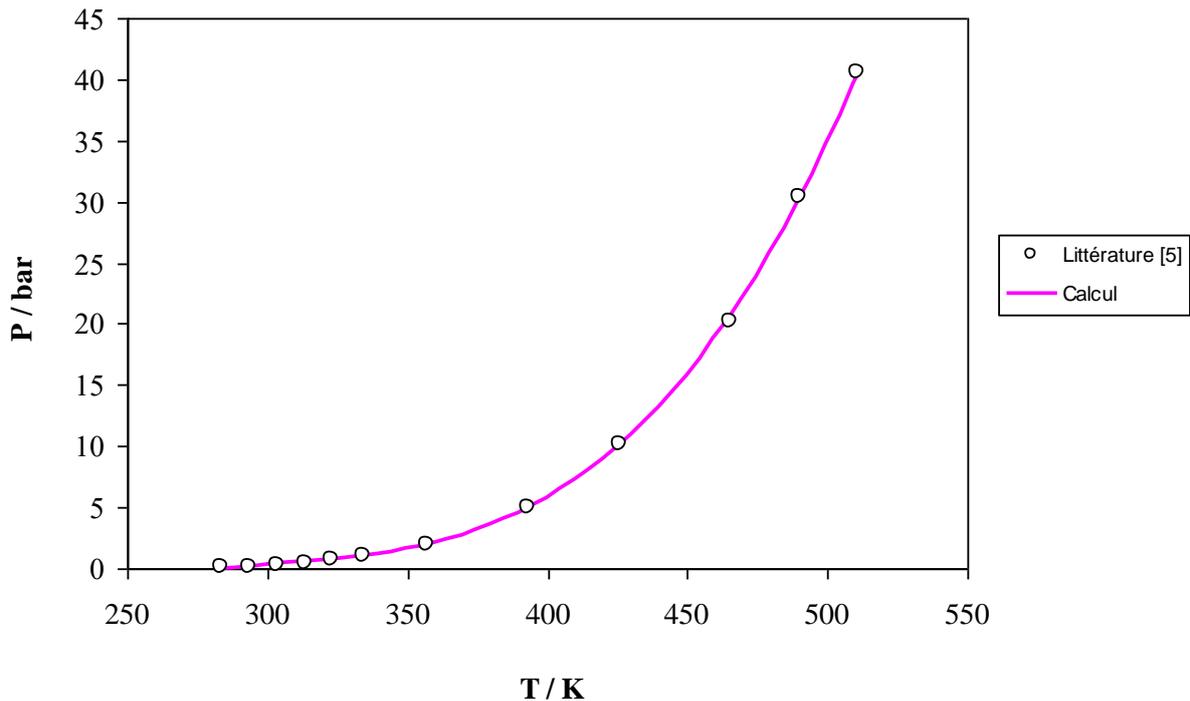


Figure III. 1 : Diagramme d'équilibre liquide – vapeur du chloroforme.

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 en fonction de la température (Figure III. 2 et III. 3) et tableau III.1.

Tableau III. 1 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température [5].

T / K	P / bar	LnP
283,15	0,13	-2,01
293,15	0,21	-1,55
303,15	0,33	-1,11
313,15	0,49	-0,72
323,15	0,70	-0,35
334,45	1,01	0,01
357,05	2,03	0,71
393,15	5,07	1,62

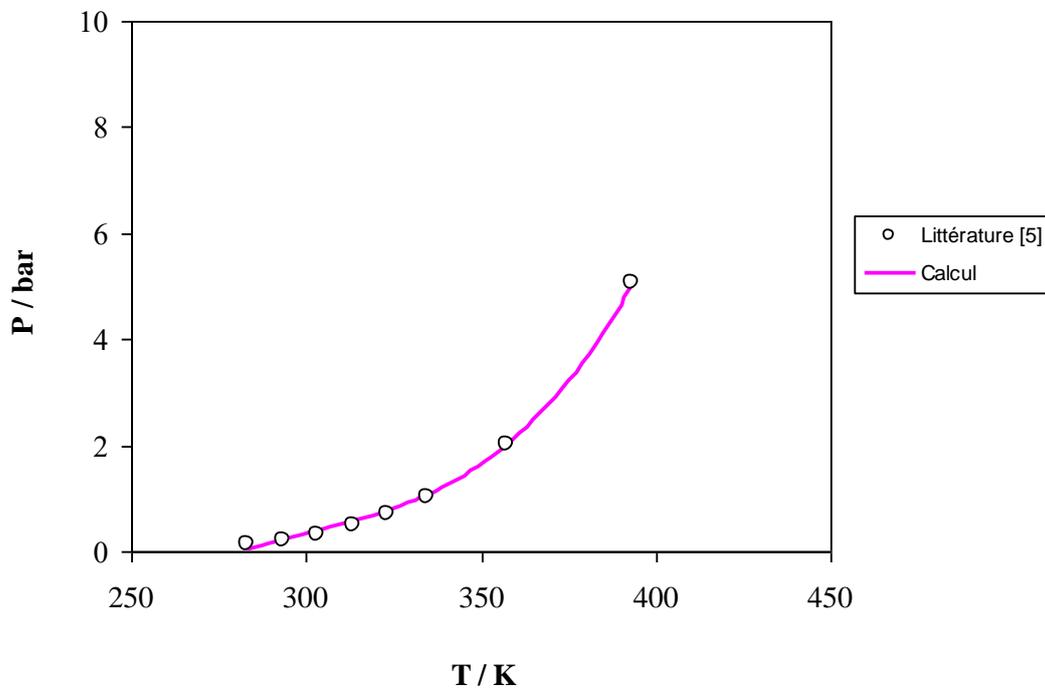


Figure III. 2 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $P = f(T)$.

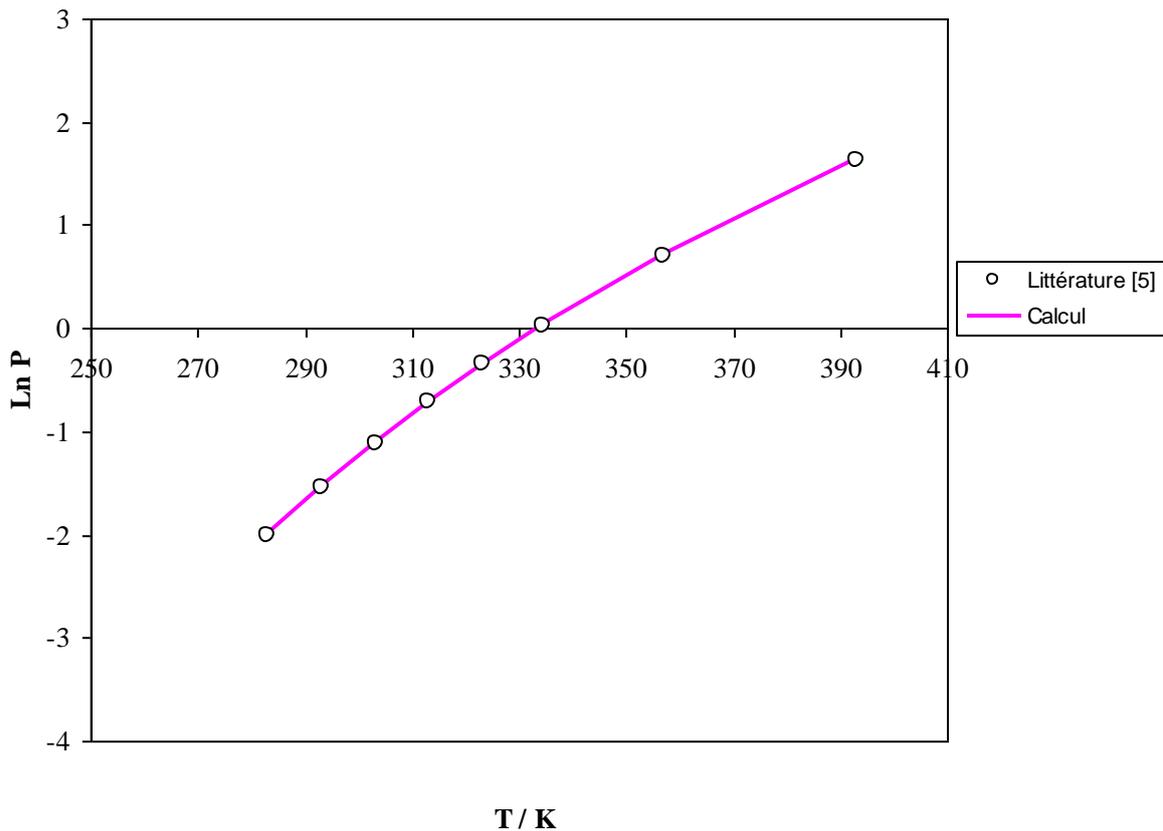


Figure III. 3 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $\text{Ln } P = f(T)$.

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

$$\text{Ln}P = 5,0757 \cdot 10^{-7} T^3 - 6,27252 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,281603 T - 42,9649 \quad \text{avec : } R^2 = 0,99999$$

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

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

$$\Delta_{\text{vap}}H = (1,52271 \cdot 10^{-6} T^2 - 12,545 \cdot 10^{-4} T + 0,281603) RT^2$$

Cette équation permet de représenter graphiquement la variation de l'enthalpie molaire de vaporisation en fonction de la température (Figure III. 4).

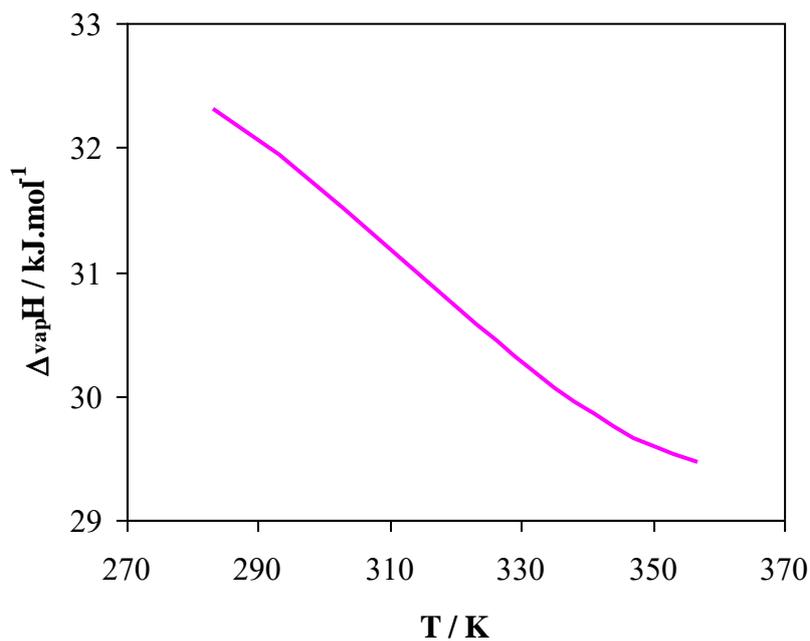


Figure III. 4 : Variation de l'enthalpie molaire de vaporisation en fonction de la température [5].

En outre, nous avons représenté graphiquement (Figure III. 5) les données numériques de l'enthalpie de vaporisation du chloroforme issues de la littérature [5]. Un modèle polynomial de troisième degré a été utilisé pour ajuster ces données.

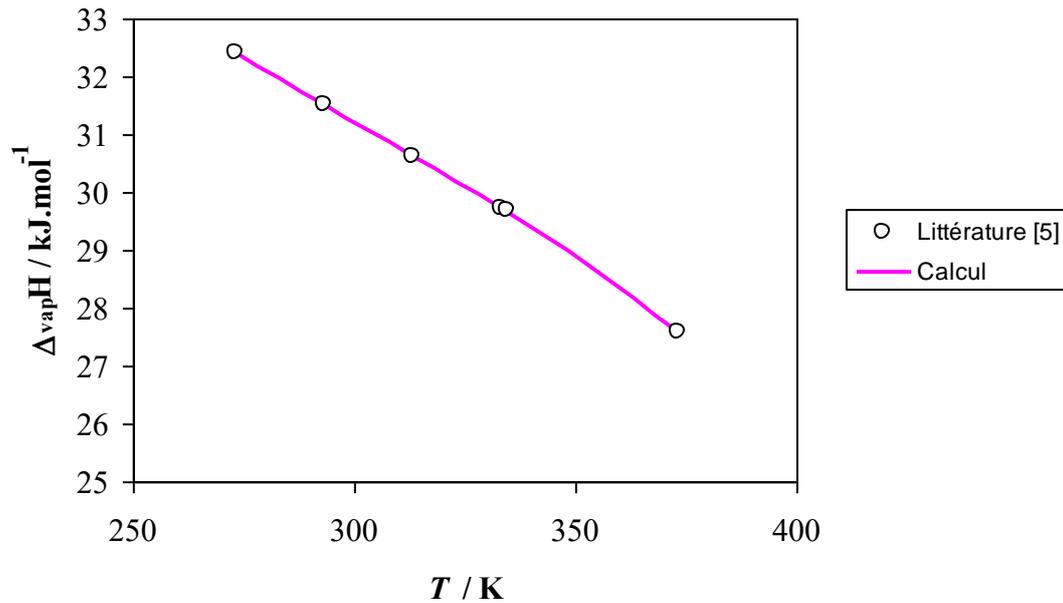


Figure III. 5 : Enthalpie de vaporisation du chloroforme ajustée à l'aide d'un modèle polynomial.

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

$$\Delta_{\text{vap}}H = -1,21641 \cdot 10^{-6}T^3 + 1,09988 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,75076 \cdot 10^{-1}T + 77,5841$$

avec : $R^2 = 0.99998$

Les mêmes calculs réalisés précédemment ont été effectués en utilisant les données issues de la référence [6]. Les résultats de calculs sont représentés graphiquement (Figure III. 6 et III. 7).

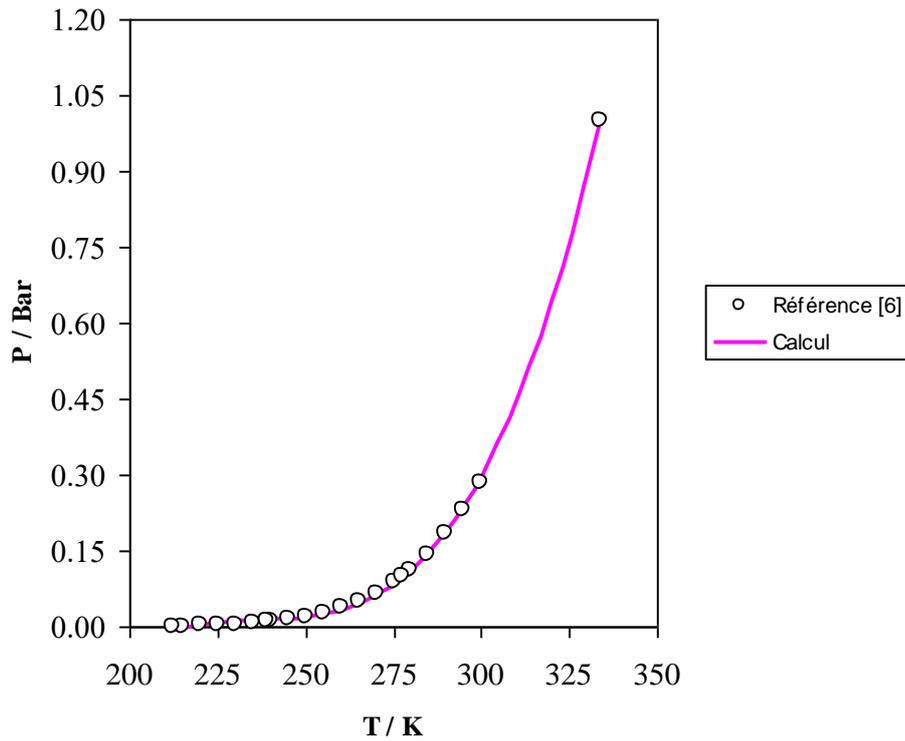


Figure III. 6 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $P = f(T)$.

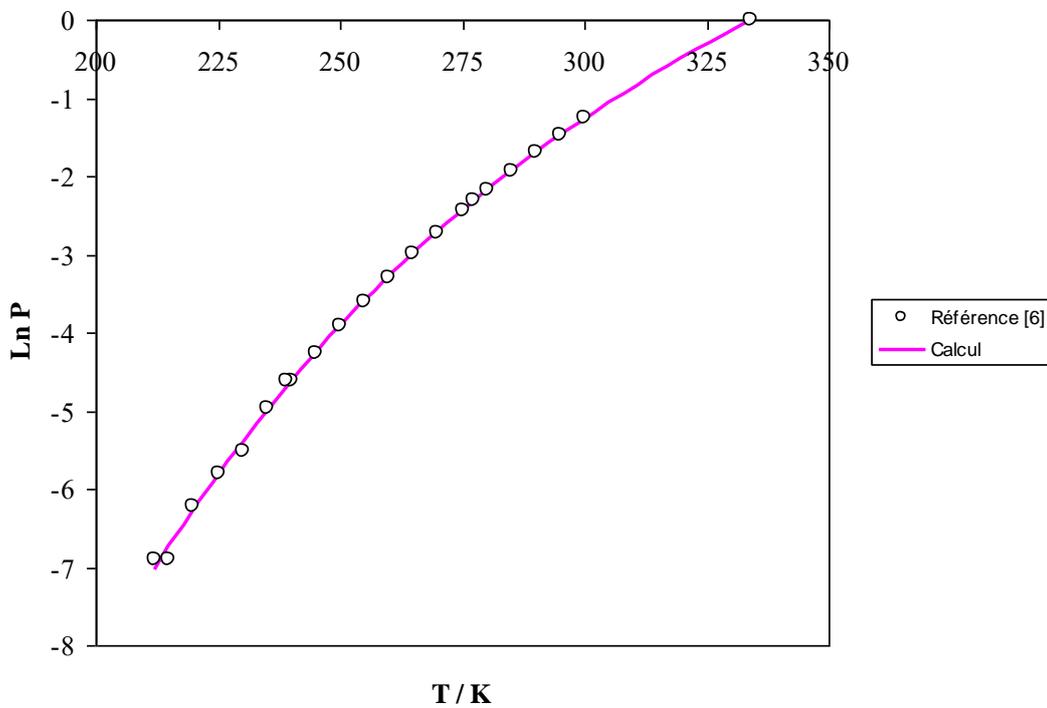


Figure III. 7 : Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température $\text{Ln } P = f(T)$.

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

$$\ln P = 1,14045 \cdot 10^{-6} T^3 - 1,19529 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,450987 T - 59,7786 \quad \text{avec : } R^2 = 0,99905$$

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

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

$$\Delta_{\text{vap}} H = (3,42 \cdot 10^{-6} T^2 - 23,9058 \cdot 10^{-4} T + 0,450987) RT^2$$

Cette équation permet de représenter graphiquement la variation de l'enthalpie molaire de vaporisation en fonction de la température (Figure III. 8).

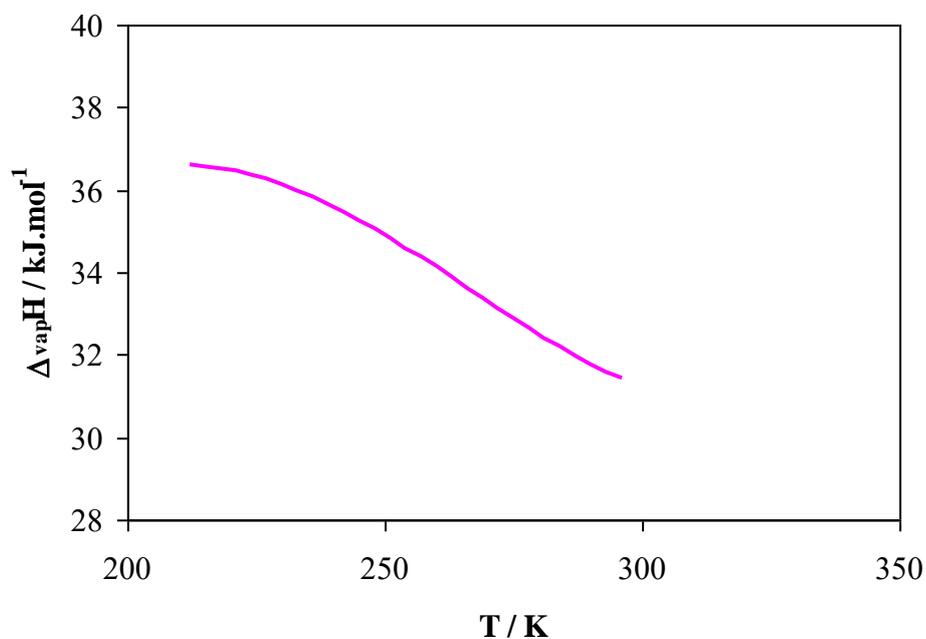


Figure III. 8 : Variation de l'enthalpie molaire de vaporisation en fonction de la température [6].

2) Equation d'Antoine :

La pression de vapeur du chloroforme est représentée à l'aide de l'équation d'ANTOINE dans le domaine $(-10 < t < 60 \text{ °C})$:

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

Les paramètres A, B et C relevés de la littérature [7] sont :

$$A = 6,95465 \quad B = 1170,965 \quad C = 226,232$$

L'équation précédente s'écrit sous la forme :

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

L'équation de CLAUSIUS - CLAPEYRON donne :

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

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

3) Autre équation :

L'équation proposée par Seshadri *et al.* [8] s'écrit sous la forme :

$$\log P = A + \frac{B}{T} + C \log T + DT \quad (P / \text{atm}) \quad 275 \text{ K} < T < 340 \text{ K}$$

Où :

$$A = -29,593966$$

$$B = -1025,8492$$

$$C = -14,831037$$

$$D = -1,4702661 \cdot 10^{-2}$$

Cette équation peut s'écrire sous la forme : $\ln P = 2,3A + 2,3\frac{B}{T} + C\ln T + 2,3DT$

L'équation de CLAUSIUS - CLAPEYRON donne :

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

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

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

Tableau III. 2 : Récapitulatifs des différentes valeurs calculées de l'enthalpie molaire de vaporisation (en kJ.mol⁻¹) du chloroforme.

Température (K)	Référence [5]		Référence [6]		Référence [7]	Référence [8]
	Pression de vapeur	Enthalpie	Pression de vapeur	Donnée	Equation d'Antoine	Equation de Seshadri
298,15	31,73	31,29	31,31	31,28	31,54	31,39
334,35	30,10	29,51	31,76	29,24	30,30	29,41

La [Figure III. 9](#) donne une représentation graphique des valeurs calculées de l'enthalpie molaire de vaporisation (en kJ.mol⁻¹) du chloroforme en utilisant les différentes références bibliographiques.

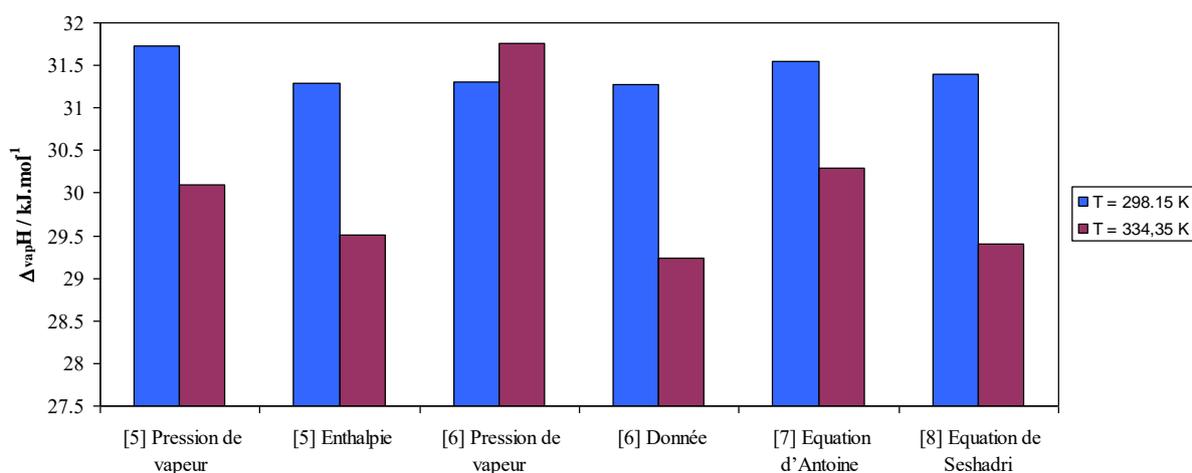


Figure III. 9 : Représentation graphique des valeurs calculées de l'enthalpie molaire de vaporisation (en kJ.mol⁻¹) du chloroforme.

Les valeurs calculées de l'enthalpie molaire de vaporisation du chloroforme sont toutes comparables à température ambiante $T = 298,15$ K. Néanmoins, la valeur l'enthalpie molaire de vaporisation calculée à partir de la pression de vapeur saturante issue de la référence [6] à la température de vaporisation $T = 334,35$ K est élevée ($\Delta_{vap}H = 31,76$ kJ.mol⁻¹ à $T = 334,35$ K). Ceci est dû à l'expression analytique de l'enthalpie de vaporisation déduite de l'évolution de la pression de vapeurs en fonction de la température [6]. Contrairement au domaine de température 215 – 300 K, il n'y a qu'un seul point expérimental donné dans le domaine 300 – 334,35 K. De ce fait, cette équation ne peut être utilisée correctement pour calculer l'enthalpie de vaporisation au-delà de la température ambiante.

Nous pouvons calculer l'écart relatif (%) entre les valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation issues des calculs et la valeur numérique (donnée) rapportée dans la littérature par W. M. Haynes *et al.* [6] :

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

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

Tableau III. 3 : Ecart relatif (%) entre les valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation issues des calculs et la valeur numérique (donnée) rapportée dans la littérature par W. M. Haynes *et al.* [6] :

Température (K)	Référence [5]		Référence [6]	Référence [7]	Référence [8]
	Pression de vapeur	Enthalpie	Pression de vapeur	Equation d'Antoine	Equation de Seshadri
298,15	1,42	0,03	0,10	0,82	0,35
334,35	2,86	0,91	7,93	3,50	0,58

Nous constatons que l'écart relatif maximal entre les valeurs calculées et celle donnée dans la littérature [6] n'excède pas 1,42 % à $T = 298,15$ K et 3,5 % à $T = 334,35$ K.

Par contre, l'écart relatif (7,93 %) concernant la valeur calculée à partir de la pression de vapeur saturante issue de la référence [6] reste élevé à $T = 334,35$ K. Comme nous l'avons signalé précédemment, l'équation utilisée ne donne pas de bons résultats au-delà de la température ambiante.

5) Calcul des fonctions thermodynamiques :

Les capacités calorifiques à pression constante du chloroforme liquide relevées dans la littérature [5] ont été ajustées par la méthode des moindres carrés avec l'équation :

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (\text{III. 1})$$

Où :

$$a = 1,77164 \cdot 10^3$$

$$b = -17,0527$$

$$c = 5,77028 \cdot 10^{-2}$$

$$d = -6,41802 \cdot 10^{-5}$$

dans le domaine ($273 \text{ K} < T < 323 \text{ K}$)

avec : $R^2 = 0,99377$

La [Figure III. 10](#) donne une représentation graphique de la capacité calorifique à pression constante du chloroforme liquide.

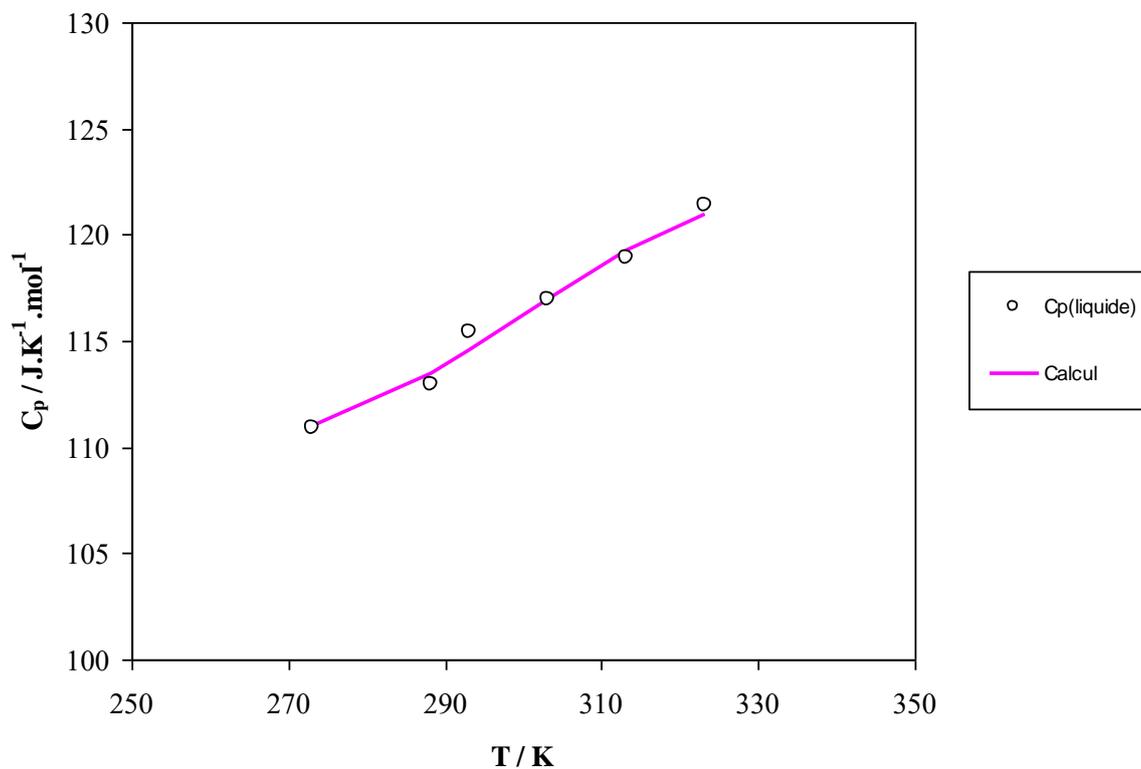


Figure III. 10 : Capacité calorifique à pression constante du chloroforme liquide.

D'autre part, nous avons représenté sur le même graphe (Figure III. 11) les capacités calorifiques à pression constante du gaz en fonction de la température relevées dans les références [8, 9].

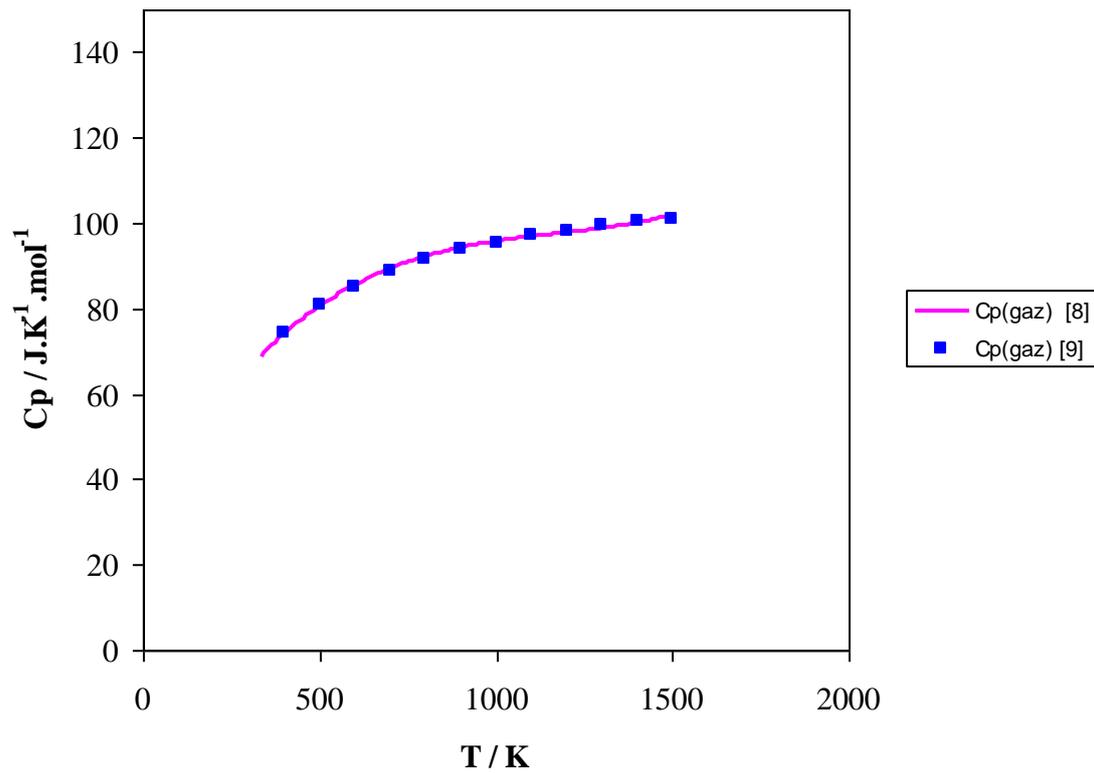


Figure III. 11 : Capacité calorifique à pression constante du gaz.

Les capacités calorifiques à pression constante du gaz en fonction de la température relevées dans les références [8, 9] sont reproductibles. Nous utiliserons par la suite, dans les calculs des fonctions thermodynamiques, l'équation du C_p (gaz) présentée par Seshadri *et al.* [8].

L'expression analytique de $C_p^0 = f(T)$ (en J. K⁻¹. mol⁻¹) est utilisée 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 chloroforme.

Les fonctions thermodynamiques du chloroforme ont été calculées jusqu'à 1500 K à l'aide des équations suivantes :

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p^0 dT \quad \text{Soit : } H_T^0 - H_{298}^0 = aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \frac{1}{4}dT^4 + e \quad (\text{III. 2})$$

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT \quad \text{Soit : } S_T^0 = a \ln T + bT + \frac{1}{2}cT^2 + \frac{1}{3}dT^3 + f \quad (\text{III. 3})$$

$$-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T} = a \ln T + \frac{1}{2}bT + \frac{1}{6}cT^2 + \frac{1}{12}dT^3 - \frac{e}{T} + g \quad (\text{III. 4})$$

Les paramètres a, b, c, d, e, f et g sont ainsi tabulés dans le domaine de température 298,15 - 1500 K ([tableau III. 4](#)). Les constantes e, f et g sont calculées à 298,15 K.

Tableau III. 4 : Valeurs des paramètres a , b , c , d , e , f et g issus des équations (III. 1 – III. 4) dans le domaine de température 298,15 - 1500 K

Etat physique	CHCl ₃ (liquide)	CHCl ₃ (gaz)
Domaine de température en K	298,15 – 334,35	334,35 – 1500
a (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	1771,64	29,7411272
b (J. K ⁻² . mol ⁻¹)	-17,0527	0,154678296
$c \cdot 10^5$ (J. K ⁻³ . mol ⁻¹)	5770,28	-12,3901
$d \cdot 10^8$ (J. K ⁻⁴ . mol ⁻¹)	-6420	3,52351
e (J. mol ⁻¹)	-153266,2055	16409,184
f (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	-6805,825872	84,74673242
g (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	-8577,465872	55,00560522

L'enthalpie molaire de vaporisation, à la température de vaporisation, relevée dans la littérature [6] et les données des capacités calorifiques à pression constante ont été employées dans ce calcul.

L'entropie standard S^0 (298,15 K) également nécessaire dans ce calcul a été prise de la littérature [6].

Les valeurs des fonctions thermodynamiques calculées aux températures choisies sont présentées dans le [tableau III. 5](#).

Les fonctions thermodynamiques de CHCl₃ sont tabulées dans le domaine de température 298.15 - 1500 K ([tableau III. 5](#)) mais également représentées dans les [Figures III. 12](#), [III. 13](#) et [III. 14](#).

Tableau III. 5 : Fonctions thermodynamiques de CHCl₃ dans le domaine 298.15 - 1500 K

$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p^0(T)}{J \cdot K^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{H_T^0 - H_{298}^0}{kJ \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_T^0}{J \cdot K^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$ $J \cdot K^{-1} \text{mol}^{-1}$
298.15	115.772	0.000	201.700	201.700
300	116.217	0.215	202.418	201.702
334.35	121.800	4.325	215.385	202.448
334.35	68.924	33.565	302.838	202.448
400	74.043	38.262	315.651	219.995
500	80.509	46.003	332.896	240.891
600	85.555	54.317	348.040	257.513
700	89.390	63.073	361.531	271.426
800	92.228	72.161	373.662	283.461
900	94.278	81.492	384.650	294.103
1000	95.754	90.998	394.664	303.666
1100	96.865	100.631	403.845	312.362
1200	97.824	110.366	412.314	320.343
1300	98.842	120.198	420.184	327.724
1400	100.130	130.143	427.553	334.594
1500	101.900	140.240	434.519	341.025

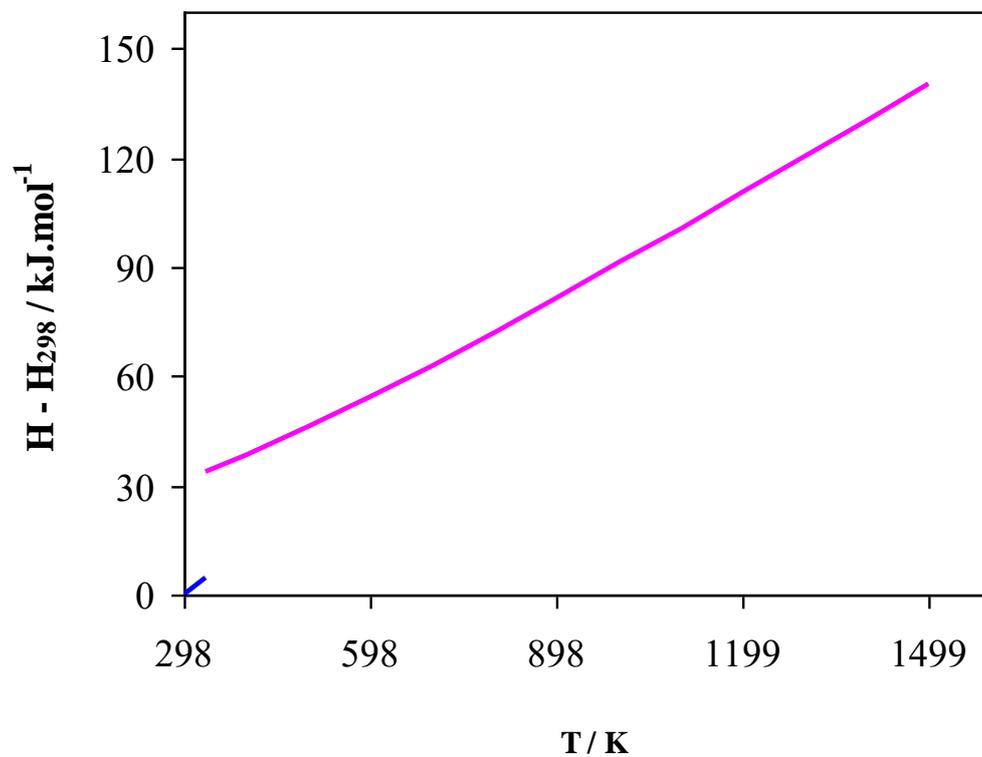


Figure III. 12 : Incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0 = f(T)$

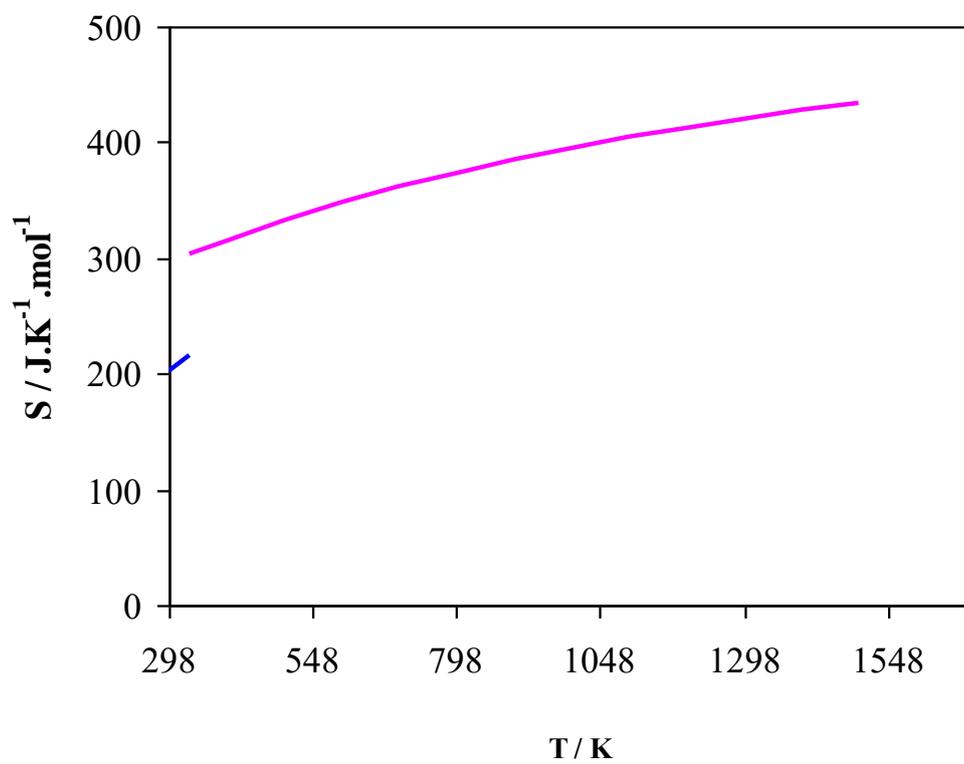


Figure III. 13 : L'entropie $S_T^0 = f(T)$

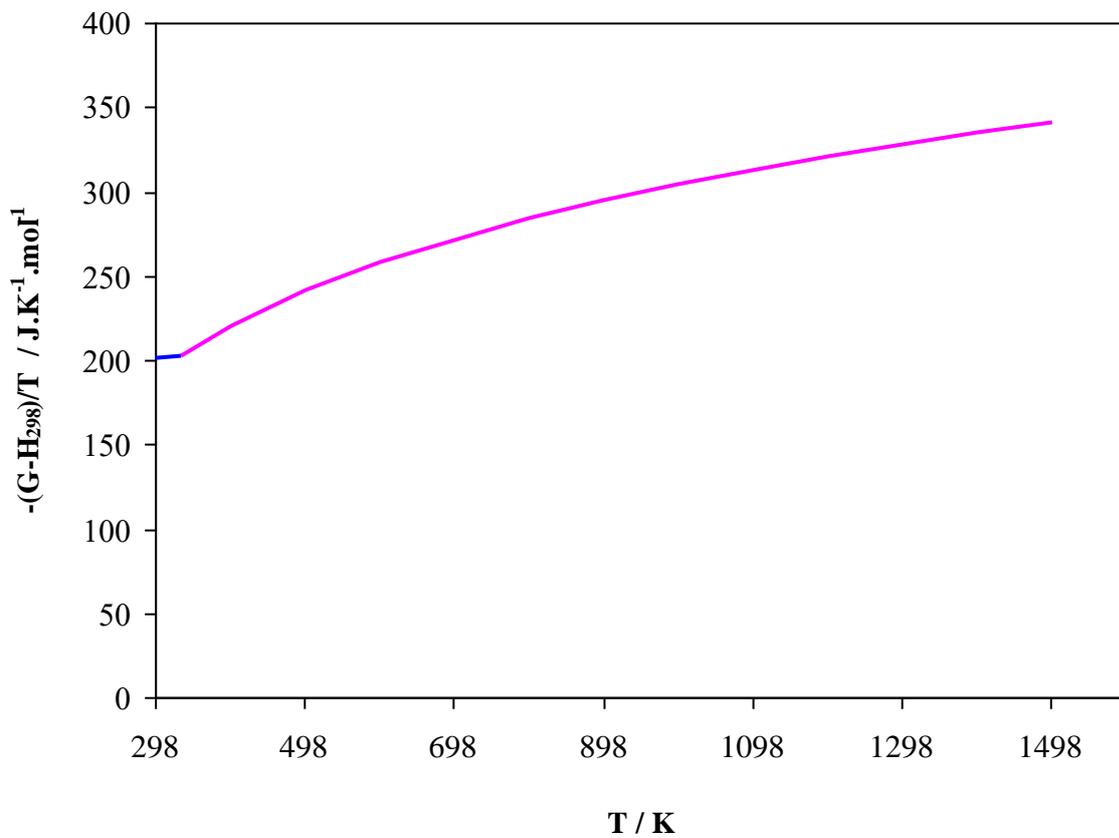


Figure III. 14 : Fonction d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T} = f(T)$

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques du chloroforme. En utilisant les données issues de la littérature nous avons représenté les diagrammes d'équilibre liquide – vapeur du chloroforme. L'utilisation de l'équation de Clapeyron nous a permis ensuite de calculer l'enthalpie molaire de vaporisation du chloroforme 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 chloroforme issues 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) rapportée dans la littérature n'excède pas 1,42 % à $T = 298,15 \text{ K}$ et 3,5 % à $T = 334,35 \text{ K}$.

En outre, les capacités calorifiques à pression constante du chloroforme 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://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-chloroforme-18573/>
- [2] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Chloroforme>
- [3] Vignes, J.L., André, G., Kapala, F. et al (2014). Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux ; Solvants chlorés, Société française de chimie, 9^{ème} édition, 2013-2014.
- [4] INERIS, 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : chloroforme, DRC-14-136877-04843A, 41 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)
- [5] M. Jacek Amanowicz, Tableaux de valeurs pour les calculs des procédés de transfert de matière, OPU, Alger (1994).
- [6] 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).
- [7] Gmehling and Onken, vapor-liquid Equilibriume data Collection, DECHEMA Chemisty Data ser. Vol 1 (perts 1-10), Frunkfurt (1977).
- [8] Seshadri, D. N., D. S. Viswanath, and N. R. Kuloor. "Thermodynamic properties of chloroform." *Journal of the Indian Institute of Science* 50.3 (1968): 179.
- [9] Rodgers, A. S., et al. "Ideal gas thermodynamic properties of eight chloro-and fluoromethanes." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 3.1 (1974): 117-140.
- [10] Vold, R. D, J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 1192.
- [11] Gelles, E. and Pitzer, K.S., J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 5259.
- [12] Madjid Berkani et Abdelmalek Zamouche, Polycopié de travaux pratiques de thermodynamique, 2^{ème} année (N5), 3^{ème} années (N6) et Licence en Génie des Procédés, Université de Bejaia, Algérie (2013).

Résumé : Dans ce travail nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques du chloroforme. En utilisant les données issues de la littérature nous avons représenté les diagrammes d'équilibre liquide – vapeur du chloroforme. L'utilisation de l'équation de Clapeyron nous a permis ensuite de calculer l'enthalpie molaire de vaporisation du chloroforme 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 chloroforme 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) rapportée dans la littérature n'excède pas 1,42 % à $T = 298,15 \text{ K}$ et 3,5 % à $T = 334,35 \text{ K}$. En outre, les capacités calorifiques à pression constante du chloroforme 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 : Chloroforme, pression de vapeur, thermodynamique et enthalpie molaire de vaporisation.