

T4 CHANGEMENTS D'ETAT

Programme ATS

Enthalpie de changement d'état d'un corps pur	Connaître le vocabulaire des changements d'état et le diagramme (p, T). Comparer les ordres de grandeurs des variations d'enthalpie des systèmes monophasés avec celles des changements d'état d'un corps pur. Calculer l'énergie récupérable lors d'un changement d'état d'un corps pur à pression constante.
Enthalpie standard de réaction	Effectuer un bilan de matière lors d'une réaction chimique. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.
Système diphasé liquide-vapeur	Exploiter les diagrammes (T,s), (h,s) et (p,h).

I) DEFINITIONS ET EXPERIENCES

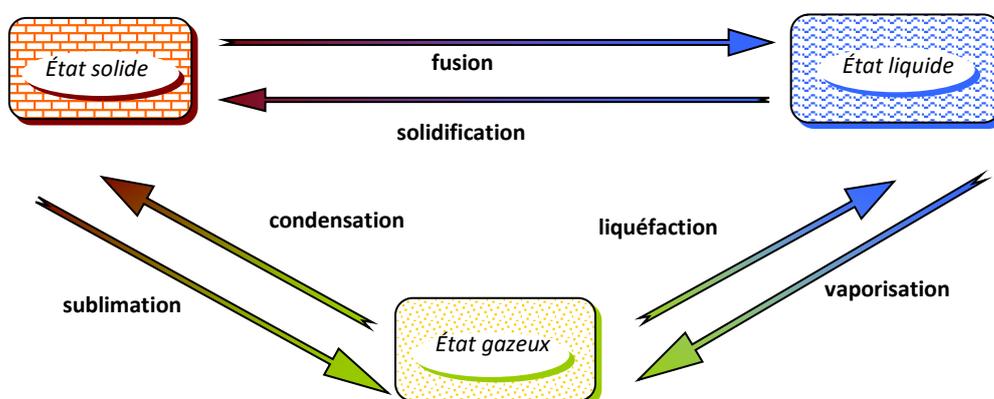
A) Les différents changements d'état du corps pur

1) Vocabulaire

■ Le corps pur

- **Constituant physico-chimique** : constituant chimique dans un état physique défini. Attention : $H_2O_{(l)}$ et $H_2O_{(g)}$ sont deux constituants physico-chimiques différents !
- **Corps pur** : corps ne comportant qu'une seule espèce chimique (par opposition aux **mélanges**).
- **Corps pur simple** : corps pur constitué d'un seul type d'atomes (Cu, H_2 , O_2) (par opposition au **corps pur composé** : ex. H_2O).

■ Les changements d'état ou transitions de phase : rappel



2) Interprétation microscopique et conséquences énergétiques

- **Modifications microscopiques** lors des transitions de phase : il y a **modification des liaisons entre molécules** (liaisons de Van Der Waals et liaisons hydrogène).

■ Aspect énergétique :

- × **Passage à une phase moins condensée** (par exemple lors d'une vaporisation)

Il y a diminution de ces interactions, donc nécessité d'un apport d'énergie pour rompre les liaisons entre molécules : énergie reçue > 0 (nous verrons qu'une telle transformation est dite endothermique).

- × **Passage à une phase plus condensée** (par exemple lors d'une liquéfaction)

Inversement, le passage à une phase plus condensée s'accompagne de la formation de liaisons entre molécules, soit d'une libération d'énergie : énergie reçue < 0 , (nous verrons qu'une telle transformation est dite exothermique).

Exemples : la vaporisation implique un refroidissement : chien qui tire la langue, marathonien, etc.

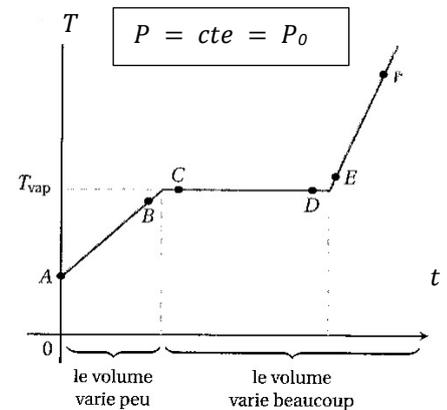
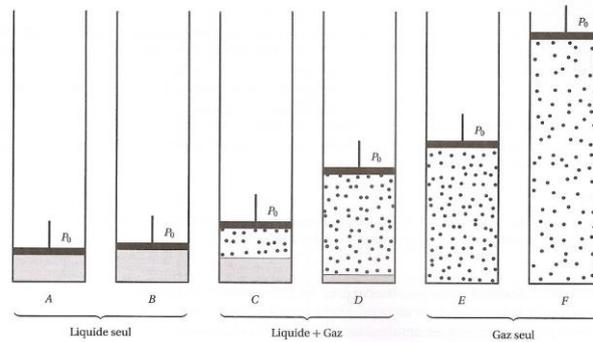
B) Paramètres d'état nécessaires à la description d'un mélange polyphasique

1) Résultats expérimentaux, courbes d'analyse thermique

Considérons un corps pur à l'état liquide (par exemple de l'eau) dans un cylindre surmonté par une paroi mobile. On chauffe ce liquide avec une puissance de chauffage constante, la transformation étant isobare à pression atmosphérique. A cette pression, la température minimale de l'eau vapeur est de 100°C, qui est aussi la température maximale de l'eau liquide.

Tout le temps de l'équilibre diphasique liquide / vapeur, la température est constante.

Le transfert d'énergie isobare dû au changement d'état ne s'accompagne d'aucune variation de la température.



2) Nécessité d'un paramètre de répartition pour les systèmes diphasiques

Pour les **corps purs diphasiques** : il existe une **relation pression / température** : $P = f(T)$ (souvent notée $P^*(T)$ et dite **pression d'équilibre** à la température T), et seuls les couples $\{T, P = P^*(T) = f(T)\}$ correspondent à des états d'équilibre diphasiques.

Un corps pur diphasique est défini par $\{T, P^*(T)\}$: un unique paramètre intensif suffit ; cependant, pour décrire complètement le système, il faut un paramètre décrivant la **répartition de matière** entre les 2 phases qui coexistent.

Soient m et n la masse et le nombre de moles du système, m_1 et m_2 et n_1 et n_2 les masses et nombres de moles du corps dans les phases 1 et 2.

Titre ou fraction	massique	molaire
Expression	$w_i =$	$x_i =$

⊕ **Remarque** : dans le cas d'un corps pur, ces deux titres sont confondus.

■ **Relation entre les titres :**

II) ÉTUDE DESCRIPTIVE DE L'ÉQUILIBRE D'UN CORPS PUR SOUS 2 PHASES

A) Equilibre liquide-gaz : notion de pression de vapeur saturante

1) Définitions

■ **Vapeur sèche (ou vapeur surchauffée)**
Gaz en absence de tt liquide (domaine monophasique)

■ **Vapeur saturante**
Vapeur en présence de liquide (état diphasique)
soit tant qu'il existe au moins une **goutte de liquide dans le gaz (rosée)** ou une **bulle de gaz dans le liquide**.

Pour une température T donnée, il existe une unique pression $P^*(T)$ pour laquelle l'équilibre diphasique est atteint (avec un titre en liquide variable).

■ **Pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$**
La pression de vapeur saturante est la Pression **maximale d'existence de la vapeur sèche**, ou encore la pression **d'équilibre de l'état diphasique liquide / gaz à température T fixée**

Remarque : La pression de vapeur saturante constitue un cas particulier de pression $P^*(T)$ pour l'équilibre liquide / vapeur.

2) Evolution de la pression de vapeur saturante avec la température

- **Pression de vapeur saturante : fonction croissante de la température T** indépendante des volumes respectifs des phases liquide L et vapeur V.

Exemples : ébullition de l'eau dans une cocotte-minute

3) Vapeur sèche et vapeur saturante

- **La vapeur saturante est généralement assimilée à un gaz parfait**

Dans un état diphasique liquide vapeur L/V donné,

Approximation usuelle : étant donné la différence de masses volumiques entre les liquides et les gaz, hormis cas extrêmes,

Attention ! au cours d'une **compression isotherme de vapeur saturante**, la pression $P = cte = P_{sat}(T)$ et c'est n_{vap} qui diminue !!

■ Méthode de détermination de la nature d'une vapeur (sèche ou saturante) + Exercices 1, 2

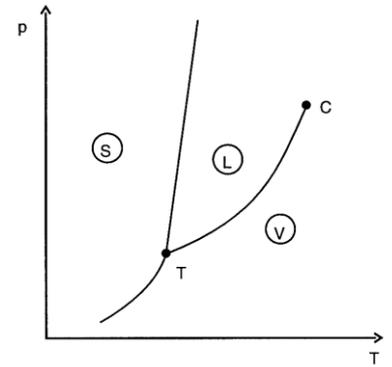
Hypothèse	Grandeur connue	Grandeur calculée (dans le cadre de l'hypothèse)	Validation de l'hypothèse
Vapeur sèche (et parfaite)	$x_{vap} = 1, x_{liq} = 0$ $n_{vap} = n_{tot}$	pression p de la vapeur sèche (hypothèse G.P. avec $n_{vap} = n_{tot}$)	Hypothèse cohérente si $p < p_{sat}$ Hypothèse incohérente si $p > p_{sat}$: en réalité le titre en liquide est non nul
Vapeur saturante	$p = p_{sat}$	Nombre de moles de vapeur saturante n_{vap} (hypothèse G.P. avec $p = p_{sat}$)	Hypothèse cohérente si $n_{vap} < n_{tot}$ Hypothèse incohérente si $n_{vap} > n_{tot}$: en réalité le titre en liquide est nul

B) Diagramme d'équilibre (P, T)

1) Allure générale du diagramme

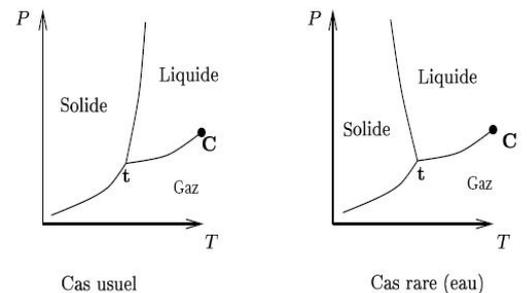
Les courbes d'analyse thermique effectuées à différentes températures permettent, par exemple, d'obtenir des couples de points $\{T, P^*(T)\}$, ce qui permet le tracé du diagramme ci-contre, constitué de **3 courbes séparant 3 domaines**.

- **Courbes** : équilibre monovariant du corps pur diphasique (elles traduisent l'existence d'une relation $\{T, P^*(T)\}$).
- **Domaines plans entre les courbes** : domaines d'existence de l'équilibre divariant du corps pur monophasique.



2) Point triple et point critique

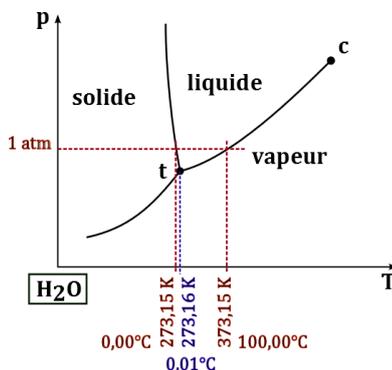
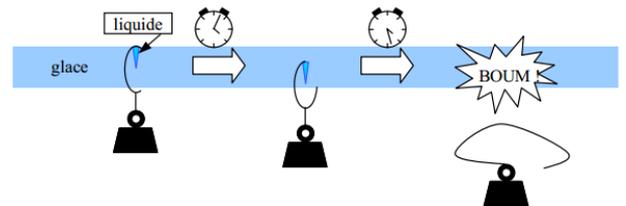
- **Point triple** : limitation vers le bas de la courbe de vaporisation, correspondant au domaine triphasique (point unique où les 3 phases coexistent) ; point d'intersection des 3 courbes d'équilibre diphasique.
- **Point critique C** d'un corps pur : constitue la fin de la courbe d'équilibre liquide / vapeur (contrairement à la courbe d'équilibre liquide / solide qui n'est pas limitée dans les hautes pressions). Il est caractérisé par une température T_C dite **température critique** et une pression P_C dite pression critique.
- **Etat critique** (ou **fluide super** ou **hypercritique**) : Etat au-delà du point C ($P > P_C$ ou $T > T_C$) : a des propriétés qui varient continûment de celles de l'état liquide à celles de l'état gazeux, sans que le changement d'état ne soit observable ; système homogène à tout instant.



3) Cas de l'eau

■ Expérience de Tyndall

Expérience : Un fil, lesté à ses 2 extrémités, placé sur un bloc de glace, le traverse sans le couper. Comment, pourquoi ?



La courbe solide / liquide a une **pente négative**, ceci est dû au fait que les volumes massiques $v_{solide} > v_{liq}$, contrairement à la majorité des corps.

Conséquence : une surpression isotherme implique la fusion de la glace.

Changements d'état de l'eau sous 1 atm (pression normale) :

fusion sous 1 atm	$\theta_{fus} = 0,00^\circ C$
vaporisation sous 1 atm	$\theta_{vap} = 100,00^\circ C$

point triple	$p_t = 610 Pa$	$T_t = 273,16 K$	$\theta_t = 0,01^\circ C$
point critique	$p_c = 221 bar$	$T_c = 647,3 K$	

C) Diagramme (P, V) pour l'équilibre liquide / vapeur (diagramme de Clapeyron)

1) Intérêt

Pour une quantité de matière donnée, un point du domaine monophasique caractérisé par le couple (P, T) correspond à un état unique, dont on peut évaluer le volume molaire ou massique par exemple par le biais de l'équation d'état du corps.

Dans le cas des domaines diphasiques et du point triple, ce n'est plus vrai : il existe une infinité d'états possibles selon les proportions des 2 ou 3 phases en présence. Il devient intéressant de disposer d'un diagramme (P, v) , avec v **volume massique**.

2) Caractéristiques du diagramme : rappel

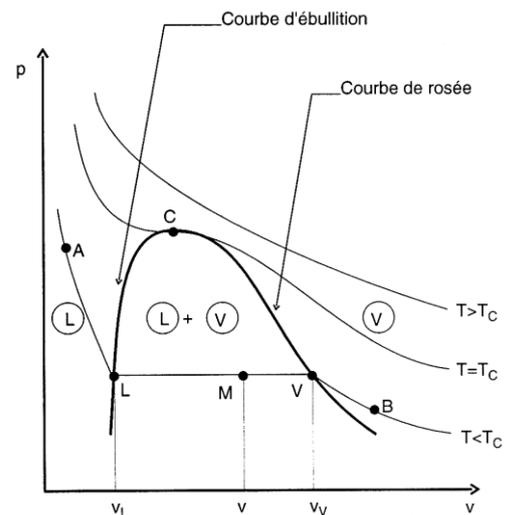
■ Obtention

On trace un réseau d'isothermes (appelées isothermes d'Andrews), dont l'allure va donner les limites du domaine diphasique.

(On se limite à la partie la plus utilisée, correspondant à l'équilibre liquide vapeur)

■ Courbes d'ébullition et de rosée

- **Point L** : Point d'apparition de la première bulle de vapeur en partant de l'équilibre (ou l'inverse).
- **Courbe d'ébullition** : Lieu de l'ensemble des points L à différentes températures
- **Point V** : Point de disparition de la dernière goutte de liquide en partant du liquide pur (ou inversement).
- **Courbe de rosée** : Lieu de l'ensemble des points V à différentes températures.
- **Courbe de saturation** : limite le domaine diphasé : **courbe de rosée + courbe d'ébullition**.



■ Les 3 types d'isothermes d'Andrews

- $T < T_c$: il existe un **palier** de changement d'état isobare (palier de liquéfaction ou de vaporisation).
- $T > T_c$: **absence de palier** de changement d'état, domaine du fluide hypercritique.
- $T = T_c$: absence de palier de changement d'état, mais la courbe présente un **point d'inflexion** au niveau du point critique C (sommet de la courbe).

3) Expression du titre massique : rappel

Pour un couple $\{T; P_{sat}(T)\}$ donné, les différents équilibres liquide-vapeur se trouvent sur le segment L-V (cf. diagramme (P, V)).

Soit V le volume total occupé par la masse totale m , V_V et V_L respectivement les volumes occupés par les phases liquide et gaz.

V grandeur extensive, et les phases liquide et vapeur sont disjointes

d'où $V =$

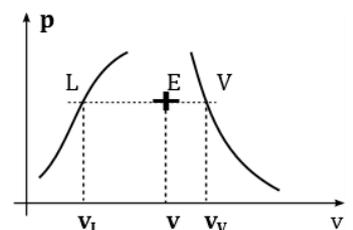
En introduisant les volumes massiques v_V et v_L :

$$V =$$

En introduisant le titre en vapeur x_V :

$$m_V = \quad \text{et} \quad m_L =$$

d'où



$$V =$$

$$\text{Finalement, } \frac{v}{m} =$$

soit

$$x_v =$$

Dans un diagramme (P, v) avec une **échelle linéaire** en abscisse : $x_v = \frac{LE}{LV}$

III) ÉTUDE ENERGETIQUE DES CHANGEMENTS D'ÉTAT

A) Grandeurs de transition de phase (ou de changement d'état)

1) Introduction

Un changement d'état vers une phase moins condensée pour un corps pur est **endothermique**, et nécessite un **apport d'énergie** : le système doit réellement recevoir de l'énergie (il faut mettre la casserole d'eau pour les pâtes sur une plaque ou une flamme pour la faire bouillir !) ; à l'inverse, le passage vers une phase plus condensée (liquéfaction, condensation, solidification) est **exothermique** et **libère de l'énergie**.

Les changements d'état ont le plus souvent lieu **à pression constante** (égale à la pression extérieure), et **donc à température constante** puisqu'au cours du changement d'état, l'équilibre est diphasé, donc monovariant.

La transformation phase 1 \rightarrow phase 2 est monobare et monotherme, «avec équilibre mécanique dans les états initial et final », donc la chaleur reçue par le corps pur **est égale à sa variation d'enthalpie en l'absence de travail utile (ou indiqué, ou différent des forces de pression)**.

$$\Delta H =$$

Pour pouvoir établir un bilan d'énergie complet, il est nécessaire de savoir exprimer la variation d'enthalpie au cours d'une transition de phase.

2) Définition (rappels)

■ Enthalpie massique de changement d'état

L'enthalpie massique de changement d'état ou de transition de phase, ou **chaleur latente**, à $T, P^*(T)$, est la différence entre les enthalpies massiques du corps pur dans la phase 2 et dans la phase 1 à T :

$$\Delta_{1-2}h(T) =$$

Unité : en J.kg^{-1}

■ Enthalpie massique $\Delta_{vap}h(T)$ de vaporisation (liquide \rightarrow vapeur) :

$$\Delta_{vap}h(T) =$$

■ Enthalpie massique $\Delta_{liq}h(T)$ de liquéfaction (vapeur \rightarrow liquide) :

$$\Delta_{liq}h(T) =$$

avec $h_v(T)$ enthalpie massique de la phase vapeur saturante à la température T et à la pression $P^*(T)$,

$h_l(T)$ enthalpie massique de la phase liquide saturant à la température T et à la pression $P^*(T)$

■ Enthalpie massique $\Delta_{fus}h(T)$ de fusion (solide \rightarrow liquide) :

$$\Delta_{fus}h(T) = h_l(T) - h_s(T) = l_{fus}(T) = - \Delta_{sol}h(T)$$

avec $h_s(T)$ enthalpie massique de la phase solide saturant à la température T et à la pression $P^*(T)$,
 $h_L(T)$ enthalpie massique de la phase liquide saturant à la température T et à la pression $P^*(T)$,
 $\Delta_{sol}h(T)$ enthalpie massique de solidification

✗ On définit de même l'**enthalpie (ou chaleur latente) molaire** de changement d'état (en J.kg⁻¹).

3) Energie interne de transition de phase

Energie interne massique de changement d'état (ou de transition de phase) à $T, P^*(T)$ (en J/kg) :

$$\Delta_{1-2}u(T) = u_2(T) - u_1(T)$$

On définit de même l'**énergie interne molaire** de changement d'état (en J/mol).

■ Relation avec l'enthalpie de transition de phase

Considérons une transition de phase 1 → 2 **isotherme** (donc *isobare*) et *réversible* pour $m = 1$ kg.

$$\Delta_{1 \rightarrow 2}u = u_2 - u_1 = h_2 - P_2 v_2 - h_1 + P_1 v_1 \quad \text{avec} \quad P_1 = P_2 = P^*(T)$$

$$\Delta_{1 \rightarrow 2}u = \Delta_{1 \rightarrow 2}h - P^*(T)(v_2 - v_1) = \Delta_{1 \rightarrow 2}h - P^*(T)\Delta_{1 \rightarrow 2}v$$

4) Variations d'enthalpie lors d'une transition de phase isotherme réversible

Lors d'un changement d'état **isotherme réversible** à T , système diphasé en équilibre tout au long de la transformation, donc à $P^*(T)$: le changement d'état **isotherme réversible est isobare**.

Soit m_{12} la masse subissant le changement d'état 1 → 2. $m_{12} = m_{2,F} - m_{2,I}$

Bilan enthalpique de la transformation : $\Delta_{1-2}H =$

Pour une transformation monobare : $\Delta_{1-2}H = Q_P$ en l'absence de travail utile (ou indiqué)

■ Interprétation physique de l'enthalpie de transition de phase

- L'enthalpie de transition de phase correspond donc à l'énergie thermique nécessaire pour effectuer la transition de phase de manière isotherme (donc isobare) réversible, d'où l'appellation historique de **chaleur latente massique de changement d'état** (notée $h_{1 \rightarrow 2}(T)$).
- Pour le passage d'un état 1 à un état 2 plus désordonné, l'enthalpie de changement d'état associée est **positive** (le milieu extérieur doit effectivement fournir de l'énergie au système à T, P constants).
- On a donc $\Delta_{fus}h, \Delta_{vap}h$ et $\Delta_{sub}h > 0$.

- Pour l'eau : à 0°C ou 273,15 K, $l_{fus} = 330 \text{ kJ.kg}^{-1}$, à 100 °C ou 373,15 K, $l_{vap} = 2260 \text{ kJ.kg}^{-1} = -l_{liq}$

➤ Exercice 3, 4

- L'enthalpie étant une grandeur extensive, l'enthalpie massique h d'un mélange diphasique (phases 1 et 2) à une température T donnée peut s'exprimer en fonction des enthalpies massiques h_1 et h_2 de chacune des phases à la température T ainsi que du titre massique en l'une des phases (par exemple titre x_2 en phase 2) :

$$h =$$

$$x_2 =$$

- **Enthalpie d'un mélange diphasique liquide – vapeur**, avec h_l et h_v enthalpies massiques respectivement de la phase liquide et de la phase vapeur à la température de l'équilibre diphasique et x_v titre en vapeur :

$$h = \quad \quad \quad \text{et} \quad \quad \quad x_v =$$

■ **Variations d'enthalpie en fonction des titres pour un changement d'état isotherme et isobare**

Considérons un système de masse m_{tot} subissant un changement d'état isotherme et isobare de la phase 1 vers la phase 2, caractérisé par une enthalpie massique de changement d'état $\Delta_{12}h$.

On note $x_{2,I}$ le titre en phase 2 dans l'état initial et $x_{2,F}$ le titre en phase 2 dans l'état final.

Masse m_{12} ayant subi le changement d'état : $m_{12} =$

Variation d'enthalpie : $\Delta H =$

Variation d'enthalpie massique : $\Delta h =$

5) Détermination expérimentale

L'ensemble des **méthodes de calorimétrie** vues dans les chapitres précédents (en particulier la **méthode des mélanges** et la **méthode électrique**) peuvent être utilisées pour déterminer expérimentalement les enthalpies de transition de phase.

■ **Méthode pour déterminer l'état final après mélange d'un liquide et d'un solide d'un même corps pur**

Hypothèse Sur l'état final	Grandeur connue	Grandeur calculée (dans le cadre de l'hypothèse)	Validation de l'hypothèse
Monophasique (liquide seul)	$x_L = 1, x_S = 0$ $m_L = m_{tot}$	Température finale T_F	Hypothèse cohérente si $T_{éb} > T_F > T_{fusion}$ Hypothèse incohérente sinon : en réalité le titre en solide est non nul (il reste de la glace)
Monophasique (solide seul)	$x_L = 0, x_S = 1$ $m_S = m_{tot}$	Température finale T_F	Hypothèse cohérente si $T_F < T_{fusion}$ Hypothèse incohérente si $T_F > T_{fusion}$: en réalité le titre en liquide est non nul (il reste du liquide)
Diphasique (L + S)	$T_F = T_{fusion}$	Masse de liquide m_L (ou masse de solide m_S)	Hypothèse cohérente si m_L (ou m_S) $< m_{tot}$ Hypothèse incohérente si m_L (ou m_S) $> m_{tot}$: en réalité le titre en liquide ou en solide est nul

Remarque : Dans le cas d'un état final diphasique, deux sous cas sont envisageables : Une partie du liquide initial s'est solidifié, ou une partie du solide initial a fondu.

Deux méthodes possibles :

- 1) Méthode 1 : nouvelle hypothèse,
- 2) Méthode 2 : mise en équation en adoptant un chemin fictif : par exemple, en supposant que tout le solide initial fond, puis une partie de la masse totale considérée entièrement sous forme liquide se solidifie.

➤ **Exercice 5, 6 puis 7**

B) Diagramme des frigoristes d'un corps pur

1) Un diagramme utilisant une échelle logarithmique

a) Principe d'un diagramme des frigoristes

Abscisse : enthalpie massique du fluide, en $J \cdot kg^{-1}$ (souvent en $kJ \cdot kg^{-1}$)

Ordonnée : pression du fluide (bar), avec une échelle logarithmique pour couvrir une échelle plus large.

■ Intérêt du diagramme des frigoristes

On représente les adiabatiques réversibles, les isothermes, les iso-volumes (ou isochores), et, dans la zone mixte, les isotitres.

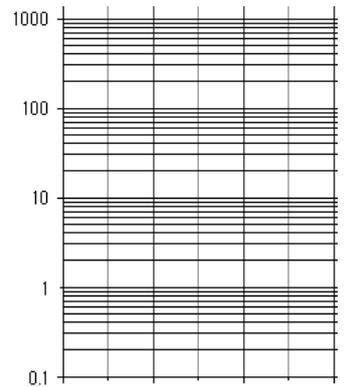
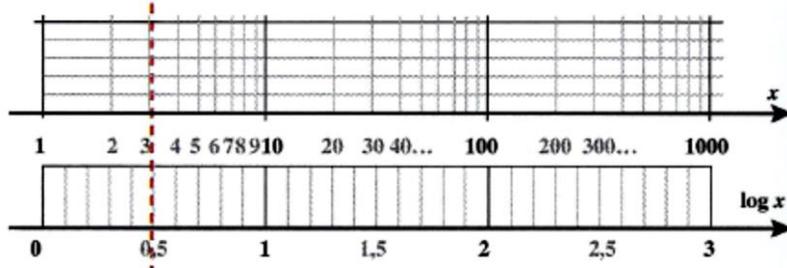
L'utilisation de ce diagramme permet d'une manière simple de représenter l'évolution du fluide frigorigène au cours de chaque transformation.

D'autre part, on lira Δh en abscisse sur le diagramme.

b) Echelle logarithmique

■ Echelle logarithmique : les graduations représentent le logarithme de la grandeur.

Avec l'échelle logarithmique, la même distance sépare 1 de 10, 10 de 100, 100 de 1000, 0,1 de 1, etc. Plus généralement, 2 graduations dont le rapport vaut 10 sont à distance constante.

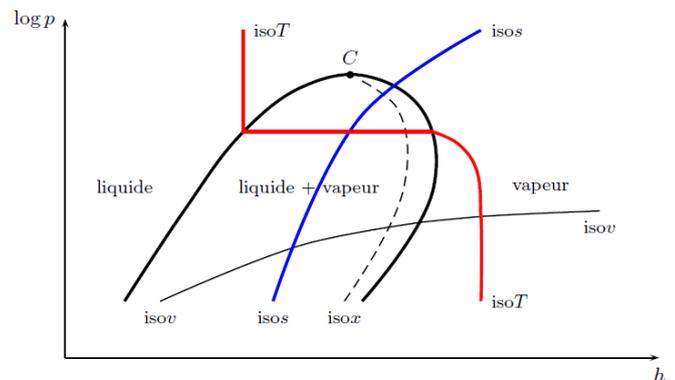
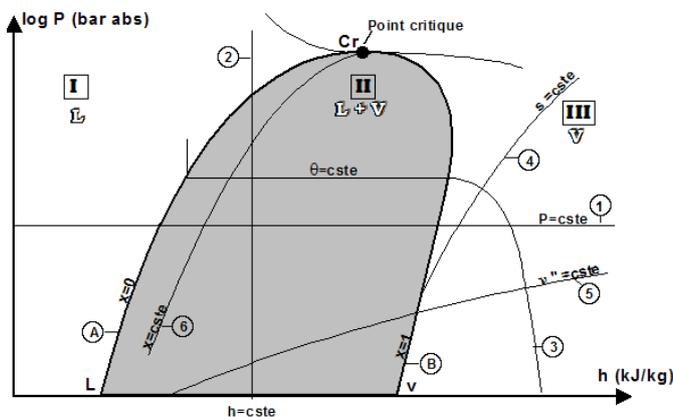


■ Intérêt d'une échelle logarithmique : Les grands nombres sont comprimés, rapprochés de 1 et facilement représentés, en revanche les nombres inférieurs à 1 sont zoomés. Il s'agit d'un système de graduation particulièrement adapté pour rendre compte des ordres de grandeur.

2) Courbes caractéristiques

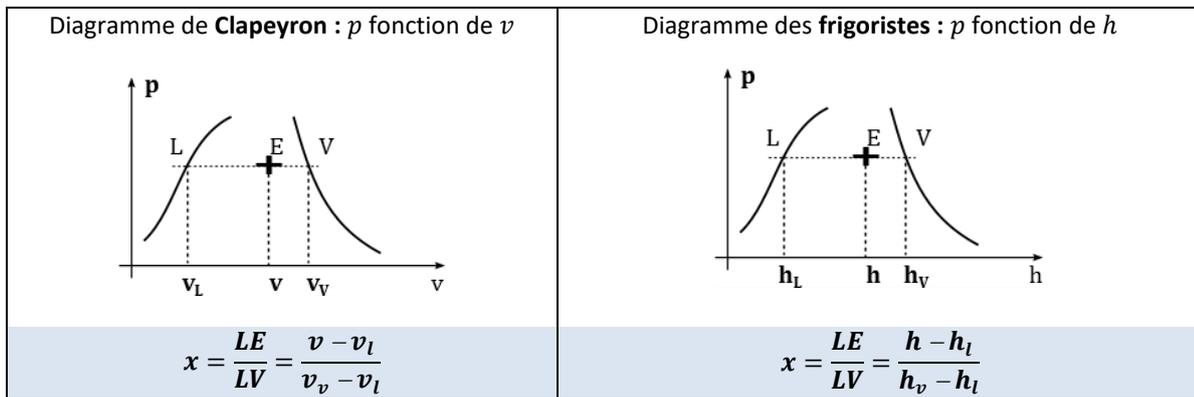
La courbe de saturation sépare la zone de coexistence des deux phases.

La phase liquide est à gauche, la phase gazeuse à droite (enthalpie plus grande).



➤ Exercice 8

■ Règle des moments



IV) ENTHALPIE STANDARD DE REACTION

A) La réaction chimique

1) Définitions

a) Equation bilan

- **Réaction chimique** : différents constituants réagissant entre eux dans des proportions précises pour former différents **produits**, avec **conservation des éléments chimiques** et de la **charge** (les éléments présents dans les réactifs se retrouvent dans les produits).
- **Cas des combustions** : réaction chimique au cours de laquelle un combustible (ou carburant) est oxydé par un comburant (dioxygène le plus souvent) avec un grand dégagement d'énergie calorifique (chaleur). Il existe une grande variété de combustibles.
- **Combustion des hydrocarbures** : ils sont composés de carbone (C) et d'hydrogène (H), avec comme produits de combustion le dioxyde de carbone (CO₂) et l'eau (H₂O) (liquide ou vapeur selon les conditions de pression et de température). Si la combustion est incomplète, en cas de défaut de dioxygène, alors il peut se former du monoxyde de carbone (CO).
- On représente ces réactions chimiques à l'aide d'**équations-bilan**.

⊕ **Remarques :**

- Il y a également conservation de la masse au cours d'une réaction chimique (la masse totale des réactifs consommés est la même que celle des produits formés).
- **Etat physique** des corps indiqué par l'indice (**g**) pour les gaz, (**l**) pour les liquides et (**s**) pour les solides ; on utilise également (**aq**) pour les solutions aqueuses.
- Pour une description complète du système chimique, il faut préciser la **pression P** et la **température T**.

⊕ **Exemples :**

- $H_2O_{(g)} + CO_{(g)} = H_2_{(g)} + CO_{2(g)}$
- Les ions Ag^+ réagissent avec le cuivre (Cu) pour donner de l'argent (Ag) et des ions Cu^{2+} . Equation-bilan de cette réaction :
- Le butane (C₄H₁₀) brûle dans le dioxygène (O₂) pour donner du dioxyde de carbone (CO₂) et de l'eau (H₂O). Equation-bilan de cette réaction :

b) Réactions totales et réactions limitées (ou équilibres chimiques)

- Réaction **totale** : qui ne s'arrête qu'à la *disparition complète de l'un des réactifs* ;
- Réaction **limitée** : si *tous les réactifs subsistent*.
- C'est la valeur de la constante d'équilibre de la réaction qui va donner cette information (cf. thermochimie).

⊕ **Remarque** : Symbole « égal » : indique qu'il s'agit d'équations mathématiques de conservation de la masse, indépendamment du sens de déroulement des réactions et de leur caractère total ou limité.

2) Avancement de la réaction

a) Coefficients (ou nombres) stœchiométriques

Écriture générale d'une **équation de réaction** : $\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots$

Les espèces de gauche sont les **réactifs**, celles de droite les **produits**.

Grandeurs α_i et β_i : nombres ou **coefficients stœchiométriques** (adimensionnels), traduisant la conservation de la matière ainsi que les **proportions dans lesquelles les réactifs sont consommés et les produits formés**

⊕ **Attention !! les coefficients stœchiométriques sont indépendants des concentrations initiales !!**

⊕ **Remarques** :

- Il est nécessaire d'ajuster les coefficients stœchiométriques d'une équation, c'est-à-dire de choisir ces nombres de manière à traduire la conservation de tous les éléments mis en œuvre.
- Les variations des nombres de moles sont **proportionnelles** aux *coefficients stœchiométriques* ; il en est donc de même pour les variations des concentrations molaires.
- Dans cette écriture, les **nombres stœchiométriques** sont des nombres arithmétiques **positifs**. On ne les écrit pas quand ils sont égaux à 1.

⊕ **Exemple** :

b) Avancement de réaction (en réacteur fermé, dans le cas d'une réaction unique)

Soit une réaction chimique d'équation-bilan $\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots$:

● **Avancement ξ (ou variable de De Donder) de la réaction** :

$\Delta n_i = -\alpha_i \Delta \xi$ pour les réactifs ; $\Delta n_i = +\beta_i \Delta \xi$ pour les produits ;

$n_i(t) = n_{i,0} - \alpha_i \xi(t)$ (on prend toujours $\xi(t=0) = 0$) et $n_i(t) = n_{i,0} + \beta_i \xi(t)$

pour un réactif, n_i diminue, $\Delta n_i < 0$; $\Delta \xi > 0$ (ξ augmente)

pour un produit, n_i augmente, $\Delta n_i > 0$; $\Delta \xi > 0$ (ξ augmente)

On a donc un avancement ξ unique pour une réaction donnée, qui donne accès à tous les nombres de mole n_i : L'augmentation de ξ indique si le degré d'avancement de la réaction : $\xi =$ nombre de moles d'un réactif ou d'un produit de coefficient stœchiométrique 1 qui aurait été consommé ou produit.

Remarques :

- L'avancement ξ est une grandeur **extensive**. Unité SI : **mol**
- Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'équation-bilan choisie pour décrire la réaction étudiée, ainsi que des quantités de matière mises en jeu dans la réaction.

Soient deux réactifs A_i et A_j d'une même réaction, de coefficients stœchiométriques respectifs α_i et α_j .

● Réactifs en **proportions équimolaires**, ou **mélange équimolaire** : mêmes nombres de mole : $n_i = n_j$

● Réactifs en **proportions stœchiométriques** : tels que $\frac{n_i}{\alpha_i} = \frac{n_j}{\alpha_j}$.

● Réactifs en **proportions quelconques** : en l'absence de relation particulière entre les nombres de mole de ces réactifs.

⊕ **Remarque** : lorsque 2 réactifs sont en proportions stœchiométriques initialement, ils restent en proportions stœchiométriques à tout instant.

c) Espèce limitante

- × **Réactif limitant** : espèce en défaut limitant l'avancement de la réaction chimique dans le cas d'une réaction totale.
- × Dans ce cas, la valeur maximale ξ_{max} de l'avancement en fin de réaction est celle qui entraîne la consommation totale du réactif limitant.

Application : Espèce limitante

1) $S_2O_8^{2-} + 3I^- = I_3^- + 2SO_4^{2-}$					$S_2O_8^{2-} + 3I^- = I_3^- + 2SO_4^{2-}$				
E.I. (mol)					E.I. (mol)				
E à t (mol)					E à t (mol)				

Réactifs en **proportions stœchiométriques** (ou **mélange stœchiométrique**) : ces 2 réactifs arrivent à épuisement ensemble (si réaction est totale).

Mélange équimolaire (même nombre de moles initial pour chacun des réactifs) : \exists 1 réactif limitant (vrai \forall proportions autres que stœchiométriques)

d) Avancement volumique

Si le volume du système est constant, on peut alors décrire le système en utilisant les concentrations des espèces plutôt que les quantités de matière.

■ Avancement volumique (ou avancement en concentration)

$$x(t) = \frac{\xi}{V} \quad x(t) \text{ en mol.L}^{-1} \text{ (attention !! pas USI)}$$

$$\text{pour un réactif : } c_i(t) = c_{i,0} - \alpha_i x(t) \quad ; \quad \text{pour un produit : } c_i(t) = c_{i,0} + \beta_i x(t)$$

B) Enthalpie de réaction

1) Exemple d'une réaction acide base

a) Description de l'expérience de cours

On dispose de deux solutions à température ambiante θ_0 , toutes les deux à la même concentration $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$:

- une solution d'acide chlorhydrique $H_3O^+ + Cl^-$

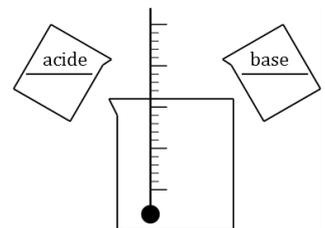
- une solution de soude $Na^+ + HO^-$

On mélange dans un bécher deux volumes égaux $V = 100 \text{ mL}$ de ces 2 solutions ;

La réaction (totale) qui a lieu est :



Les ions Na^+ et Cl^- sont spectateurs, ils ne participent pas à la réaction.



- **Concentration** C d'une espèce dissoute X en solution : nombre de mol de cette espèce par unité de volume de solution :

$$C = \frac{n}{V}$$

- **Notation usuelle** : $C = [X]$

- **Unité S.I. de concentration** : mol.m^{-3}

unité usuelle : mol.L^{-1}

Après agitation, le thermomètre indique une **température** $\theta_f > \theta_0$.

- **Interprétation** : La réaction acide-base dégage de la chaleur, qui amène une élévation de température du milieu réactionnel.

b) Généralisation

De nombreuses autres observations expérimentales permettent de constater qu'il y a des **échanges d'énergie** au sein d'un **système en réaction chimique**.

⊕ Exemple :

- Flamme du bec Bunsen **libérant** de l'énergie thermique (réaction de combustion : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$).

⊕ Remarque : Les échanges d'énergie n'ont pas forcément lieu sous forme d'énergie thermique :

- Tuyères des fusées : la combustion des gaz libère de l'énergie utilisée sous forme d'**énergie cinétique** assurant la propulsion de la fusée.
- Pile : la réaction d'oxydoréduction libère une énergie utilisée sous forme **électrique**...

Ainsi, au cours de transformations monobares et monothermes, certaines réactions consomment de l'énergie et d'autres en libèrent (certaines réactions sont **endothermiques** et d'autres **exothermiques**) ; les réactions chimiques peuvent donc faire varier l'énergie interne et l'enthalpie d'un système.

Pour quantifier ces différents phénomènes, de la même manière que nous avons défini les enthalpies de transition de phase, nous allons définir des **enthalpies de réaction** utilisables pour toute transformation physico-chimique.

2) Définition de l'enthalpie de réaction chimique

Par définition, l'enthalpie $\Delta_r H^\circ(T_0)$ de la réaction



est la variation d'enthalpie correspondant à la transformation de 1 mol de H_3O^+ et 1 mol de HO^- en 2 mol de H_2O à la température T_0 sous la pression atmosphérique.

Soit un système en réaction chimique d'équation-bilan connue (dont l'état physique des différents constituants).

- L'enthalpie $\Delta_r H^\circ(T_0)$ de réaction d'une réaction donnée correspond à la **variation d'enthalpie par mole d'avancement** à la température T_0 sous la pression atmosphérique.
- **Dimension et unité** : $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
- L'enthalpie de réaction chimique $\Delta_r H(T)$ (Unité : $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) donne accès à la **variation d'enthalpie ΔH** (Unité : **J**) au cours d'une réaction chimique isobare et isotherme, et donc à l'énergie thermique reçue par le système en l'absence de travail autre que celui des forces de pression :

$$\Delta H(T) =$$

avec ξ_∞

- **Réaction exothermique** : réaction **libérant de la chaleur** dans le milieu extérieur lors d'une transformation monobare : $\Delta_r H^\circ(T)$
-
- **Réaction endothermique** : réaction **nécessitant de recevoir de la chaleur** du milieu extérieur lors d'une transformation monobare : $\Delta_r H^\circ(T)$

- **Ne pas confondre ΔH** (variation de l'enthalpie H , homogène à une énergie) **et $\Delta_r H$** (homogène à une énergie par unité de mole). $\Delta_r H$ est défini pour chaque état du système, tandis que ΔH n'a de sens qu'entre 2 états du système. On retrouve là la même différence qu'entre la chaleur latente (ou enthalpie) de transition de phase et la variation d'enthalpie au cours d'une transition de phase ; de fait, les grandeurs de transition de phase constituent un cas particulier de grandeur de réaction, pour la transformation particulière que constitue un changement de phase.

C) Exemples d'application

1) Calorimétrie

- Des mesures calorimétriques permettent à l'aide d'un bilan enthalpique d'accéder aux enthalpies de réaction, tout comme nous avons déterminé les enthalpies de transition de phase.
- Considérons un mélange réactionnel évoluant à pression constante dans un calorimètre, ou avec une réaction chimique suffisamment rapide pour négliger toute fuite thermique : le système est constitué par le mélange réactionnel et le calorimètre ou le récipient, et la transformation est supposée adiabatique.
- Le chemin réel au cours de la transformation est inconnu, mais l'enthalpie étant une fonction d'état, il est possible de choisir le chemin fictif que l'on souhaite entre l'état initial et l'état final du système.

On imagine généralement un chemin intéressant d'un point de vue théorique en 2 **étapes** (cf. schéma ci-dessous) :

⇒ une étape de **réaction chimique** (variation de l'avancement ξ) à T et P constants ; la variation d'énergie interne (ou d'enthalpie) s'exprime alors en fonction de l'enthalpie de réaction et de l'avancement.

⇒ une étape de **variation de la température** sans modification de la composition du système (sans réaction chimique, à ξ constante) ; la variation d'énergie interne (ou d'enthalpie) s'exprime alors en fonction des capacités thermiques (isochores ou isobares), et des éventuelles enthalpies de changement d'état.

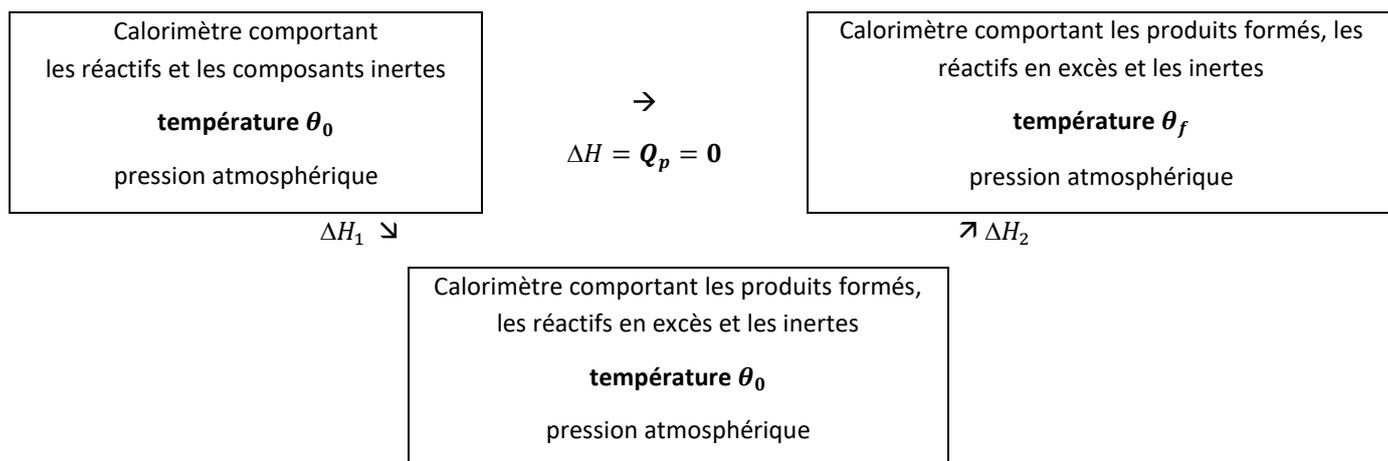
- Bien vérifier l'existence éventuelle de **changements d'état** et/ou la présence de **gaz inertes**.
- Bien vérifier ne pas oublier le cas échéant de prendre en compte le calorimètre si sa capacité thermique est fournie.

La réaction se fait à pression extérieure constante avec équilibre mécanique dans les états initial et final donc, pour le milieu réactionnel :

$$\Delta H = Q_p$$

Les échanges thermiques étant lents, on peut négliger l'échange thermique entre le milieu réactionnel et l'extérieur, donc $\Delta H = Q_p = 0$

H étant une fonction d'état, ΔH est indépendante du chemin suivi, on peut donc décomposer cette évolution en 2 étapes :



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

- **Réaction chimique à température constante** : $\Delta H_1 =$
- **Echauffement du milieu réactionnel après réaction** : $\Delta H_2 =$

avec n_{fi} nombre de mole de chaque espèce chimique i présente dans le milieu réactionnel à l'issue de la réaction chimique (attention aux réactifs en excès ainsi qu'à la présence potentielle de composants inertes tels que le diazote !)

- **Prise en compte d'éventuels changements d'état.**

Exercice 11 : Réaction acido-basique

2) Température maximale atteinte

On peut poser le problème de façon inverse et, connaissant l'enthalpie d'une réaction, chercher la température susceptible d'être atteinte par le mélange réactionnel après une réaction exothermique.

■ Température de flamme

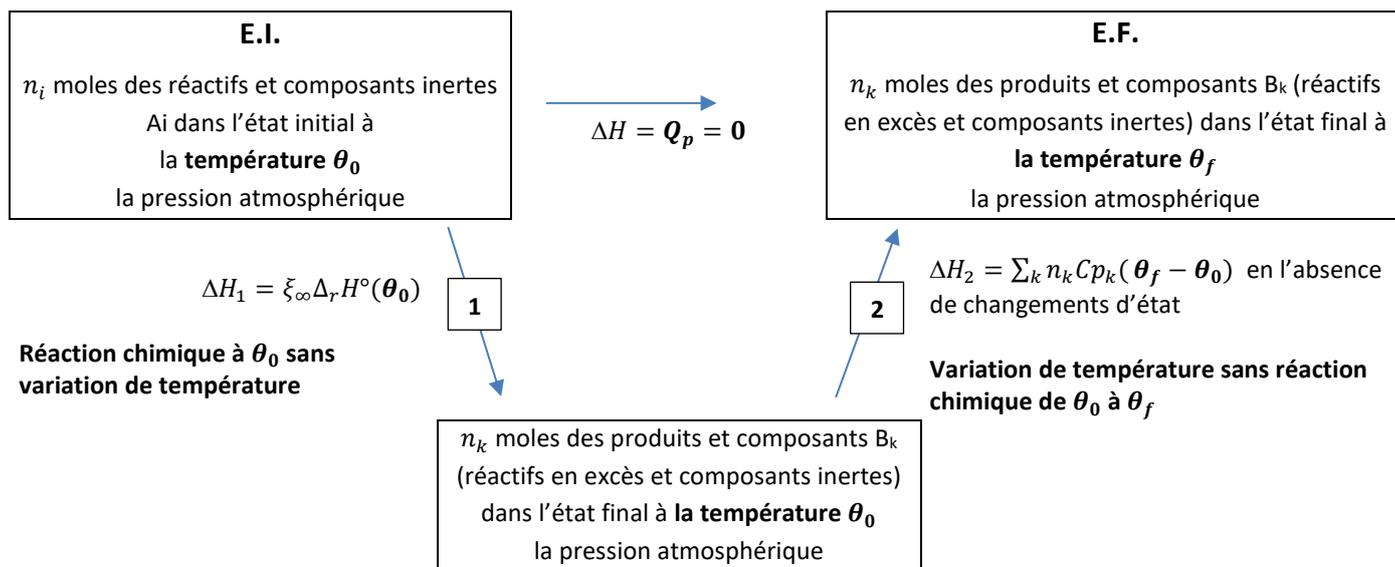
La **température de flamme** est la **température maximale** susceptible d'être atteinte au cours d'une réaction chimique **exothermique monobare**.

La mise en équation se fera selon une démarche strictement similaire à celle adoptée pour la détermination de l'enthalpie de réaction

Exercice 12 : Dissolution du chlorure de lithium

■ **Point méthode (détermination d'une enthalpie de réaction ou d'une température de flamme)**

Pour l'étude énergétique d'une réaction chimique monobare, pouvant être modélisée par une transformation adiabatique (calorimètre, réaction suffisamment rapide), on décompose généralement la transformation de la façon suivante :



H étant une fonction d'état, ΔH est indépendante du chemin suivi, donc

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = Q_p = 0$$

V) Variations d'entropie lors des transitions de phase

1) Entropie de transition de phase (rappel)

- **Entropie massique de changement d'état¹** ou de transition de phase, à $T, P^*(T)$ (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) : différence entre les entropies massiques du corps pur dans la phase 2 et dans la phase 1 à T :

$$\Delta_{1-2}s(T) =$$

- **Entropie massique de vaporisation (liquide / vapeur) :** $\Delta_{vap}s(T) =$

- **Entropie massique de liquéfaction (vapeur / liquide) :** $\Delta_{liq}s(T) =$

avec $s_v(T)$ entropie massique de la phase vapeur saturante à la température T et à la pression $P^*(T)$,

$s_L(T)$ entropie massique de la phase liquide saturant à la température T et à la pression $P^*(T)$

- **Entropie massique de fusion (solide / liquide) :** $\Delta_{fus}s(T) =$

avec $s_s(T)$ entropie massique de la phase solide saturant à la température T et à la pression $P^*(T)$,

$s_L(T)$ entropie massique de la phase liquide saturant à la température T et à la pression $P^*(T)$

2) Relation entre entropie et enthalpie de transition de phase (rappel)

S étant une fonction d'état, ΔS ne dépend pas du chemin suivi au cours de la transformation. Considérons, pour un corps pur, la transition de phase $1 \rightarrow 2$ réalisée de manière réversible et isotherme à la température T_{12} .

Soit $\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T)$ la variation d'entropie massique du corps pur au cours de cette transition de phase $1 \rightarrow 2$, avec $q_{1 \rightarrow 2}$ la quantité de chaleur massique reçue par le système : $\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{q_{1 \rightarrow 2}}{T_{12}} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2}h}{T_{12}}$

- **Variation d'entropie massique du corps pur** au cours d'une transition de phase $1 \rightarrow 2$ réversible et isotherme :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) =$$

d'où :

$$\Delta s_{fus}(T) = \quad ; \quad \Delta s_{vap}(T) = \quad ; \quad \Delta s_{sub}(T) =$$

- **Variation d'entropie globale du corps pur** au cours de cette transition de phase $1 \rightarrow 2$ à la température T_{12} :

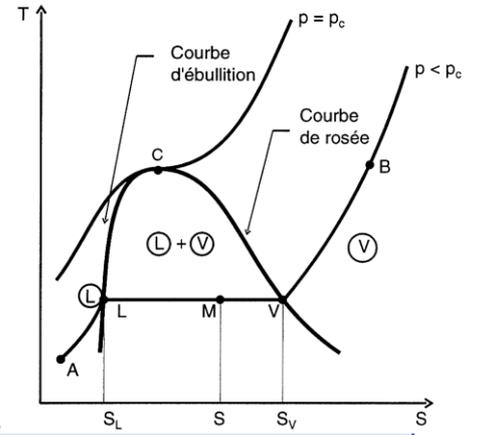
$$\Delta S_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T_{12}} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2}H}{T_{12}} = m_{\text{qui change de phase}} \quad \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2}h}{T_{12}} = m_{\text{tot}}(x_{2f} - x_{2i}) \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2}h}{T_{12}}$$

- ⊕ **Remarque :** Lorsqu'on passe d'un état 1 à un état 2 plus désordonné, l'entropie augmente ; on retrouve ainsi les conclusions données pour les enthalpies de changement d'état ; $\Delta_{vap}s$ (entropie de vaporisation), $\Delta_{fus}s$ (entropie de fusion) et $\Delta_{sub}s$ (entropie de sublimation) sont donc positives.

3) Diagramme entropique (T, S) pour l'équilibre liquide vapeur

¹ l'enthalpie de transition de phase dépend également de p , puisque T est fonction de p pour un système diphasé.

- Parfois utile de décrire le changement d'état dans le diagramme **entropique** (entropie *massique* en abscisse, température en ordonnée), en particulier pour des transformations **isentropiques** (souvent le cas dans les machines thermiques).
- Paliers de changement d'état** : correspondent toujours à des *portions horizontales* (température constante).
- Allure générale : analogue à celle du diagramme (p, v) ; courbe de saturation en forme de « cloche », point critique à son sommet, délimitant la zone de coexistence des deux phases. La phase liquide est à gauche, la phase gazeuse à droite (entropie plus grande, liée au désordre).



Théorème des moments

Soit S l'enthalpie totale du système diphasique (phases 1 et 2 disjointes) de masse totale m .

S grandeur extensive, d'où $S = S_1 + S_2$, avec S_1 et S_2 respectivement les enthalpies totales des phases 1 et 2.

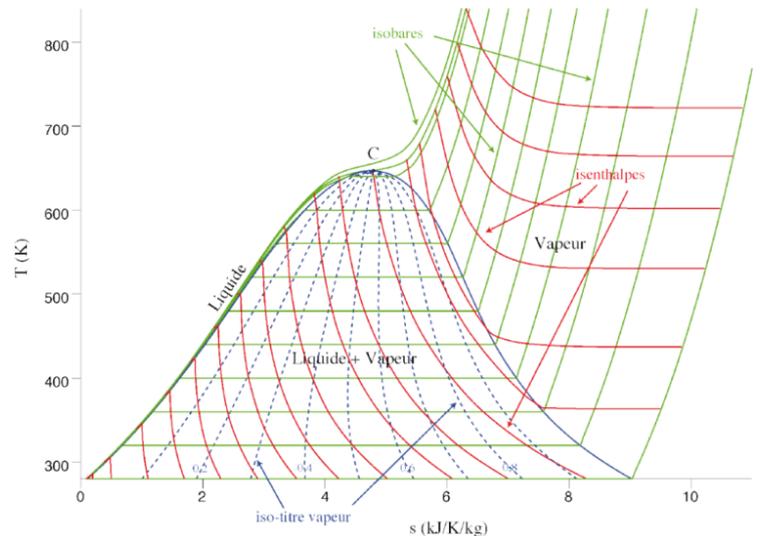
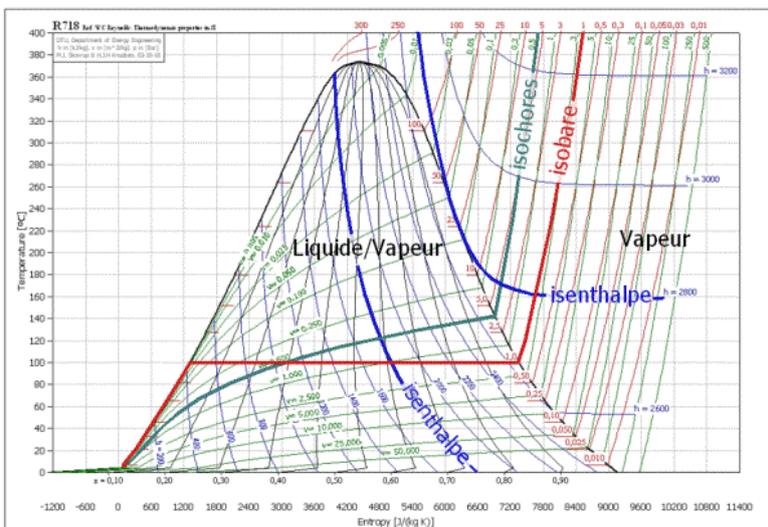
En introduisant les entropies massiques s_1 et s_2 et les masses m_1 et m_2 des phases 1 et 2 on a $S = S_1 + S_2$

$$S = m_1 s_1 + m_2 s_2.$$

En introduisant le titre x_2 en phase 2, on a $m_2 = x_2 m$ et $m_1 = (1 - x_2) m$, d'où

$$S = x_2 m s_2 + (1 - x_2) m s_1 = m(x_2 s_2 + (1 - x_2) s_1).$$

Finalement, $\frac{S}{m} = s = x_2 s_2 + (1 - x_2) s_1$ soit $x_2 = \frac{s - s_1}{s_2 - s_1}$



4) Diagramme de Mollier (h, s)

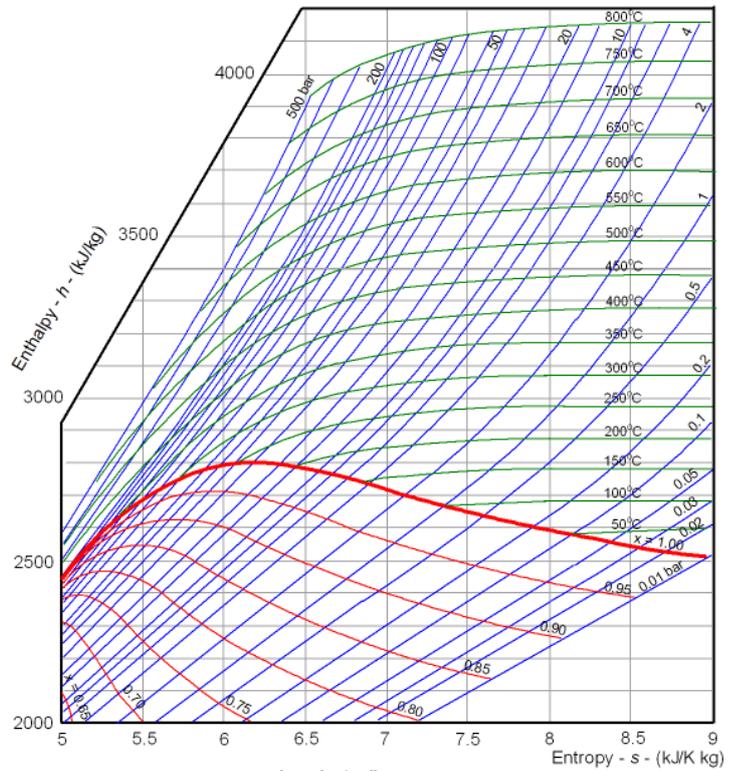
Abscisse : entropie massique du fluide, en $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$ (souvent en $kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$),

Ordonnée : enthalpie massique du fluide, en $J \cdot kg^{-1}$ (souvent en $kJ \cdot kg^{-1}$).

■ **Intérêt**

Dans un système en écoulement permanent, un travail indiqué ou un transfert thermique est souvent mesuré par la variation d'enthalpie du fluide entre l'entrée et la sortie ; on lira Δh en ordonnée sur le diagramme.

La courbe de saturation sépare la zone de coexistence des deux phases ; la phase liquide est à gauche, la phase gazeuse à droite et au-dessus.



5) Récapitulatif sur le théorème des moments

Sur tous les graphes décrits, une courbe « en cloche », la courbe de saturation, délimite la zone de coexistence des phases liquide et vapeur.

On s'intéresse ici à un **corps en équilibre sous deux phases**, dont le point représentatif est donc sous cette courbe.

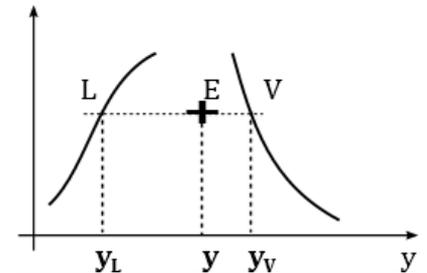
Les courbes iso-titres permettent d'évaluer le titre en vapeur d'un mélange diphasé ; ce titre sera nul sur la courbe d'ébullition, il sera égal à 1 sur la courbe de rosée, et se détermine très simplement à partir de la position du point représentatif dans n'importe lequel des diagrammes envisagés. C'est l'objet du théorème des moments.

Soit un point *E* sur le palier d'équilibre liquide-vapeur.

Soit *y* la grandeur massique en abscisse (c'est-à-dire *v*, *s* ou *h*).

On note :

- m*, *m_l*, *m_v* la masse totale, la masse de liquide, la masse de vapeur
- Y*, *Y_l*, *Y_v* la grandeur *Y* de l'ensemble, du liquide, de la vapeur
- y*, *y_l*, *y_v* la grandeur massique *y* de l'ensemble, du liquide, de la vapeur
- x* le **titre en vapeur** au point *E*



Le corps pur est constitué de deux phases. *Y* (c'est-à-dire *V*, *S* ou *H*) est extensive : $Y = Y_l + Y_v$

$$\Rightarrow my = m_l y_l + m_v y_v \Rightarrow y = \frac{m_l}{m} y_l + \frac{m_v}{m} y_v$$

$$\Rightarrow y = (1 - x)y_l + x y_v \Rightarrow y - y_l = x (y_v - y_l)$$

$$\Rightarrow \boxed{x = \frac{y - y_l}{y_v - y_l} = \frac{LE}{LV}}$$

Ce résultat constitue le **théorème des moments**.

Le nom de théorème des moments est à rapprocher de l'équilibre des moments sur une balance :

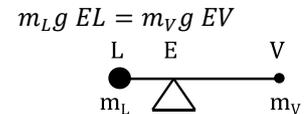


Diagramme de Clapeyron <i>p</i> fonction de <i>v</i>	Diagramme entropique <i>T</i> fonction de <i>s</i>	Diagramme de Mollier <i>h</i> fonction de <i>s</i>	Diagramme des frigoristes <i>p</i> fonction de <i>h</i>