

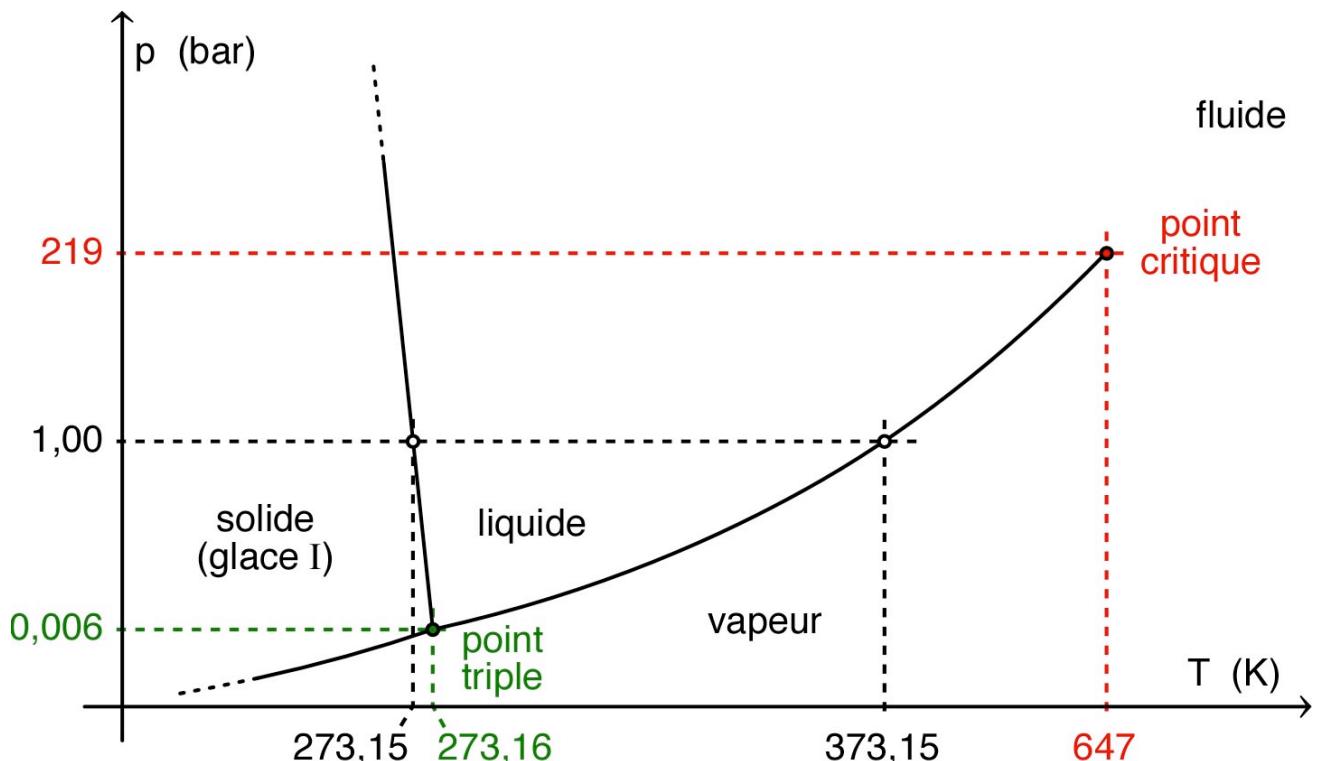
at. - ÉTATS DE LA MATIÈRE ET TRANSFORMATIONS

1. États thermodynamiques ; exemple de l'eau

- Le diagramme d'état d'un corps pur, en fonction de la température T et de la pression p , a une allure du type représenté ci-après pour l'exemple de l'eau.

On peut y constater la règle de Gibbs sur la variance : $v = 2 + c - \varphi$ lors des transformations du système, avec : c (constituants) et φ (phases).

◊ remarque : le respect des échelles n'est pas possible si on veut pouvoir distinguer nettement les caractéristiques qualitatives.



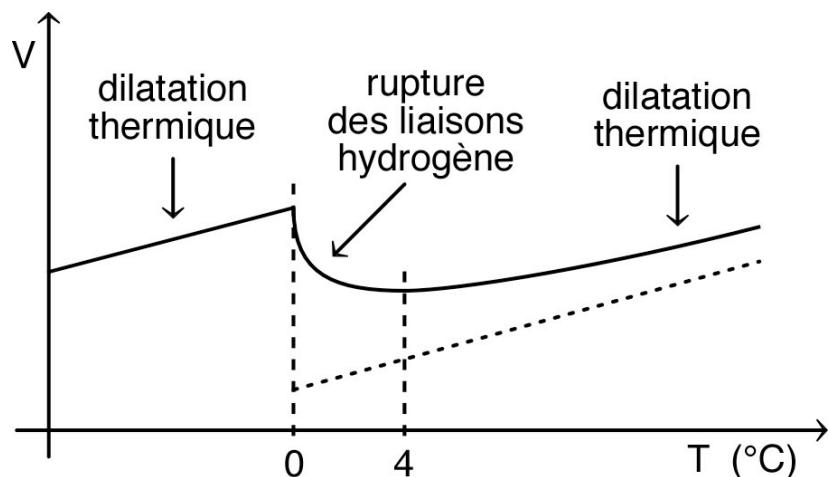
- On remarque le point triple (seul où peuvent coexister les trois phases) et le point critique (au delà duquel il n'y a plus qu'une phase fluide, sans distinction entre liquide et vapeur).

◊ remarque : précédemment, le point triple servait de repère pour définir l'unité de température, puis on mesurait (par comparaison à l'unité d'énergie) la constante des gaz parfaits $R \approx 8,3144 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; depuis mai 2019, l'unité de température se déduit de celle d'énergie d'après la relation $R = k_B \mathcal{N}_A$ avec la constante de Boltzmann $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ et le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02214076 \cdot 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$ considérés comme des valeurs exactes (précision relative 10^{-14}).

- La structure de la glace (usuelle) étant “lacunaire”, sa masse volumique est inférieure à celle de l'eau liquide ; c'est pourquoi la glace flotte sur l'eau.

Plus même : une augmentation de pression favorise la fusion (et non la solidification) d'où la pente négative de la courbe de fusion-solidification dans le diagramme d'état (cas particulier à la cristallisation de l'eau).

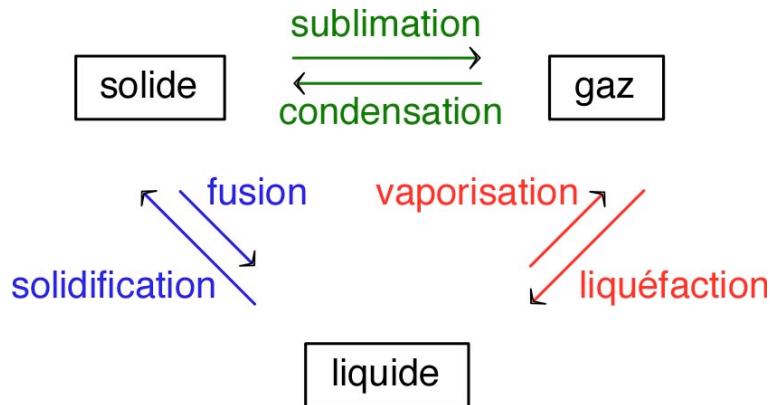
Pour une masse donnée, le volume diminue lors de la fusion (par rupture des liaisons hydrogène), puis ré-augmente (par dilatation thermique) après un minimum à 4 °C.



- D'autres états existent :
 - ◊ formes cristallisées non uniques (variétés allotropiques) ; phases vitreuses ; quasi-cristaux ;
 - ◊ “cristaux liquides” ;
 - ◊ plasmas...

2. Changements d'état physique

- Les changements d'état physique usuels ont des noms bien définis :



- Il faut ne pas confondre la dissolution dans un liquide avec une “fusion” (pour un solide) ou une “liquéfaction” (pour un gaz).

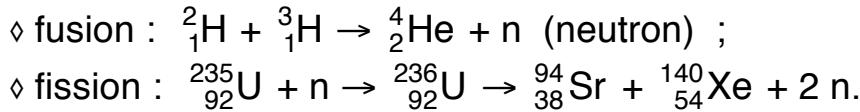
L'évaporation est la dissolution d'un liquide (ou d'un solide) dans un gaz.

◊ remarque : d'autres mots existent dans des cas particuliers (ébullition, gel...) mais ils peuvent être ambigus ; la brumisation n'est pas une vaporisation.

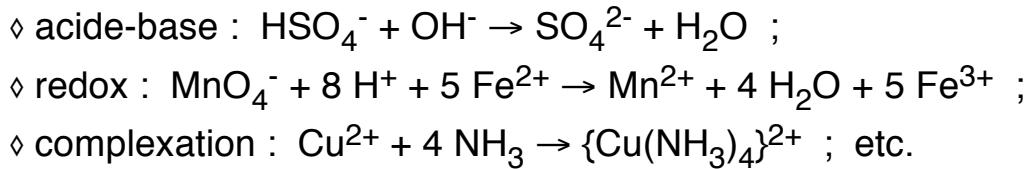
3. Types de transformations

- À part les transformations d'état physique (par exemple $H_2O_{(liq)} \rightarrow H_2O_{(gaz)}$ pour la vaporisation de l'eau), on peut considérer :
 - des réactions nucléaires, par transformation du contenu des noyaux d'atomes ;
 - des réactions chimiques, par modification des électrons des atomes, ou modification des groupes d'atomes (liés par interaction de leurs électrons).
- Les réactions nucléaires les plus usuelles sont les désintégrations spontanées des noyaux radioactifs :
 - désintégration α : $^{238}_{92}U \rightarrow ^{234}_{90}Th + ^4_2He$ (particule α) ;
 - désintégration β^- : $^{60}_{27}Co \rightarrow ^{60}_{28}Ni + e^- + \bar{\nu}_e$ (antineutrino) ;
 - désintégration β^+ : $^{18}_9F \rightarrow ^{18}_8O + e^+ + \nu_e$ (positon et neutrino) ;
 - “désintégration” γ : $^{60}_{28}Ni^* \rightarrow ^{60}_{28}Ni + \gamma$ (photon).

On peut aussi considérer réactions provoquées de fusion ou fission :



• Les réactions chimiques sont de divers types :



• Il est important de savoir reconnaître les différentes sortes de réaction, tout en sachant qu'elles comportent de nombreuses analogies.

4. Avancement de réaction

• Dans un réacteur fermé, les variations des quantités des espèces chimiques (mesurées en moles) sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques. Cela peut être repéré par une variable “avancement de réaction” ξ (en moles).

Par exemple pour la réaction $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$:

$$-\frac{\Delta n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = -\Delta n(\text{I}_2) = \Delta n(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = \frac{\Delta n(\text{I}^-)}{2} = \xi.$$

• Pour une réaction écrite sous la forme générale $\sum n_i A_i \rightarrow \sum n'_i A'_i$:

$$-\frac{\Delta n(A_i)}{n_i} = \frac{\Delta n(A'_j)}{n'_j} = \xi.$$

• Ceci permet de décrire l'évolution de la réaction à l'aide d'une seule variable, avec d'un tableau d'avancement ; par exemple :

	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+	I_2	\rightarrow	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+	2I^-
$t = 0$	$n_0(A)$		$n_0(\text{I}_2)$		0		0
$t > 0$	$n(A) = n_0(A) - 2 \xi$		$n(\text{I}_2) = n_0(\text{I}_2) - \xi$		$n(B) = \xi$		$n(\text{I}^-) = 2\xi$

◊ remarque : on raisonne ici sur le bilan, indépendamment du détail du mécanisme microscopique (supposé simple pour ne pas influencer le résultat).

◊ remarque : en réacteur ouvert il faut tenir compte des débits d'entrée/sortie : $\Delta n'_i = \Delta n'_{i(\text{réaction})} + \Delta n'_{i(\text{entrée})} + \Delta n'_{i(\text{sortie})}$.

- Pour les réactions à volume V constant, on peut raisonner avec un avancement volumique $x = \frac{\xi}{V}$ (usuellement en mol.L⁻¹) ; par exemple :

	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+	I_2	\rightarrow	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+	2I^-
$t = 0$	$[\text{A}]_0$		$[\text{I}_2]_0$		0		0
$t > 0$	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - 2x$		$[\text{I}_2] = [\text{I}_2]_0 - x$		$[\text{B}] = x$		$[\text{I}^-] = 2x$

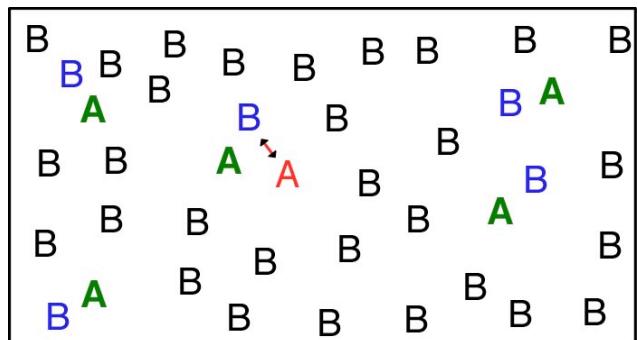
5. Activités chimiques

- Pour une espèce chimique donnée, dans des conditions données (pression, température...), la “tendance à participer à une réaction” (activité chimique) augmente avec sa concentration.

Pour les solutés relativement dilués (moins de 0,1 mol.L⁻¹) l'activité chimique est proportionnelle à la concentration ; on la définit alors sous la forme (sans unité) : $a(A_i) = \frac{[A_i]}{C_0}$ avec une concentration de référence $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

◊ remarque : dans la mesure où l'usage est de mesurer les concentrations en mol.L⁻¹, on écrit souvent par abus de notation $a(A_i) = [A_i]$.

◊ remarque : pour les espèces plus concentrées, plusieurs molécules peuvent être en compétition pour réagir ; l'activité chimique augmente alors moins vite que la concentration ; par exemple il faut $[Cu^{2+}] \approx 9 \text{ mol.L}^{-1}$ pour obtenir $a(Cu^{2+}) \approx 1$.



- Pour les espèces en solution concentrée, l'activité chimique est aussi proportionnelle à la concentration, mais avec un coefficient différent. On choisit alors de définir l'activité chimique par la fraction molaire : $a(A_i) = X(A_i) = \frac{n(A_i)}{n_{\text{tot}}}$.

En particulier, dans une solution aqueuse diluée, le solvant H_2O est "presque pur" ($[H_2O] \approx 55 \text{ mol.L}^{-1}$) donc $a(H_2O) = 1$.

◊ remarque : il en est souvent de même pour les espèces à l'état solide.

- Pour les espèces à l'état gazeux, dans la mesure où on raisonne dans l'approximation des gaz parfaits, on peut exprimer la pression : $p = \frac{nRT}{V}$ (avec $n = \sum n_i$) à partir des "pressions partielles" : $p = \sum p_i$ avec $p_i = \frac{n_iRT}{V}$.

On définit alors généralement l'activité chimique $a(A_i) = \frac{p(A_i)}{p_0}$ avec la pression de référence $p_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

◊ remarque : on peut aussi raisonner en fonction des concentrations, mais on utilise alors généralement $C_0 = 1 \text{ mol.m}^{-3}$, ce qui est cohérent avec les pressions en $\text{Pa} = \text{N.m}^{-2}$.

6. Équilibres réactionnels

6.1. Réactions renversables et notion d'équilibre

- En principe, toute réaction qui peut se produire dans un sens peut aussi se faire dans l'autre sens : $\sum v_i A_i \rightleftharpoons \sum v'_i A'_i$ (réaction "renversable").

Cela peut donner lieu à un équilibre apparent lorsque les deux sens se compensent : $\sum v_i A_i \rightleftharpoons \sum v'_i A'_i$.

Toutefois, dans certaines circonstances, le “sens inverse” peut être négligeable ; on dit alors que la réaction est “totale” : $\sum v_i A_i \rightarrow \sum v'_i A'_i$.

◊ remarque : une réaction “totale” est tout de même limitée par l'épuisement du (des) réactif(s) en défaut, mais l'avancement de réaction atteint le maximum possible quantitativement.

◊ remarque : pour une réaction renversable, on ne peut pas connaître directement les avancements respectifs (x_1 et x_2) dans les deux sens, on raisonne en fonction de l'avancement apparent résultant (algébrique) : $x = x_1 - x_2$.

6.2. Quotient réactionnel et constante d'équilibre

• Pour une réaction écrite sous la forme générale $\sum v_i A_i \rightleftharpoons \sum v'_i A'_i$ on définit le “quotient réactionnel” : $Q = \frac{\prod a(A'_j)^{v'_j}}{\prod a(A_i)^{v_i}}$.

Dans le cas d'espèces en solution, on note souvent abusivement pour simplifier : $Q = \frac{\prod [A'_j]^{v'_j}}{\prod [A_i]^{v_i}}$; de même en milieu gazeux : $Q = \frac{\prod (p'_j)^{v'_j}}{\prod (p_i)^{v_i}}$.

• Lors de l'évolution de la réaction, le quotient réactionnel tend vers une valeur limite nommée “constante d'équilibre”, caractéristique de la réaction étudiée. Cette propriété est nommée “loi d'action des masses”, ou relation de Guldberg et Waage.

$$Q \rightarrow K = \frac{\prod [A'_j]_{\text{eq}}^{v'_j}}{\prod [A_i]_{\text{eq}}^{v_i}} \quad \text{ou} \quad Q \rightarrow K = \frac{\prod (p'_j)_{\text{eq}}^{v'_j}}{\prod (p_i)_{\text{eq}}^{v_i}}$$

◊ remarque : ce sont des constantes par rapport aux espèces chimiques, mais dépendant de la température T fixée.

◊ remarque : pour les réactions très rapides, dont l'équilibre est atteint quasi-instantanément, on omet souvent la distinction entre $[A_i]$ et $[A_i]_{\text{eq}}$.

6.3. Exemple d'application chimique

- La molécule NO_2 possède un électron “célibataire” sur l’azote et peut de ce fait se dimériser (partiellement). Sachant qu’à 45°C et à la pression “normale” ($p = 1,013 \text{ bar}$) la densité du mélange gazeux est $d = 2,30$ on peut calculer le coefficient de dissociation α :

N_2O_4	\rightleftharpoons	2NO_2	(total)
$(1 - \alpha) n_0$		$2\alpha n_0$	$(1 + \alpha) n_0$

En notant $d_0 = \frac{M(\text{N}_2\text{O}_4)}{M_{\text{air}}} = 3,17$ on peut considérer que la réaction ne change pas la masse et augmente le volume dans la proportion $1 + \alpha$ (à pression constante) : $d = \frac{d_0}{1 + \alpha}$ et donc : $\alpha = \frac{d_0}{d} - 1 = 0,378$.

On peut ensuite calculer la constante d'équilibre :

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} p \text{ et } p(\text{NO}_2) = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} p ;$$

$$K_p = \frac{p(\text{NO}_2)^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} p = 0,677.$$

- Si on comprime le système à la pression $p' = 2,00 \text{ bars}$ à température constante, le coefficient de dissociation devient : $\alpha' = \sqrt{\frac{K_p}{4p' + K_p}} = 0,279$.

◊ remarque : l’augmentation de la pression déplace l’équilibre dans le sens qui diminue le nombre de molécules (c'est une propriété générale).

- Si au contraire, partant de l'équilibre initial, on met le récipient en communication avec un autre de même volume V , contenant N_2 à $45^\circ C$ et 1,013 bar, le tout maintenu à volume constant ($2V$) et non plus à pression constante ; alors il y a dans le mélange $(1 + \alpha) n_0$ moles de N_2 qui ne participent pas à la réaction, mais déplacent l'équilibre en modifiant les pressions partielles :

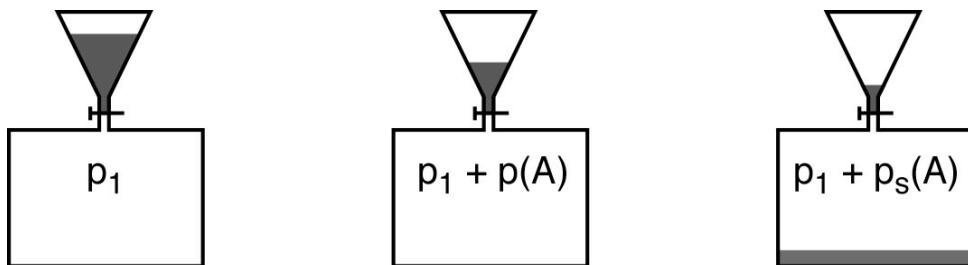
N_2O_4	\rightleftharpoons	$2 NO_2$	N_2	(total)
$(1 - \alpha'') n_0$		$2\alpha'' n_0$	$(1 + \alpha) n_0$	$(2 + \alpha + \alpha'') n_0$

Ainsi : $p(N_2O_4) = \frac{1 - \alpha''}{2(1 + \alpha)} p$; $p(NO_2) = \frac{\alpha''}{1 + \alpha} p$; $p'' = \frac{2 + \alpha + \alpha''}{2(1 + \alpha)} p$; par suite : $K_p = \frac{2\alpha''^2}{(1 - \alpha'')(1 + \alpha)} p$ d'où : $\alpha'' = 0,486$ et $p'' = 1,053$ bar.

◊ remarque : la dilution déplace l'équilibre dans le sens qui augmente le nombre de molécules (c'est une propriété générale).

6.4. Vapeur "sèche" et vapeur "saturante"

- Lorsqu'on introduit un liquide volatil A dans un récipient où la pression n'est pas trop grande, l'évaporation fait augmenter la pression, mais il existe une pression partielle maximum à laquelle s'établit un équilibre : $A_{liq} \rightleftharpoons A_{gaz}$:



Compte tenu de la dégénérescence pour le liquide ajouté (pur), la constante d'équilibre est : $K = \frac{p_s(A)}{p_0}$ où $p_s(A)$ est la pression partielle de A_{gaz} .

La pression limite est : $p_s(A) = K \cdot p_0$ ("pression de vapeur saturante") ; par opposition, on appelle "pression de vapeur sèche" la pression partielle de A_{gaz} quand il n'y a pas saturation.

Par exemple pour l'eau :

$$p_s(20 \text{ } ^\circ\text{C}) = 2330 \text{ Pa} ; p_s(100 \text{ } ^\circ\text{C}) = 1,013 \text{ bar} ; p_s(200 \text{ } ^\circ\text{C}) = 15,7 \text{ bars.}$$

◊ remarque : pour l'évaporation (ou la vaporisation), la pression saturante joue un rôle équivalent à celui de la constante de solubilité d'un solide dans un liquide ; par contre la fusion $A_{\text{sol}} \rightleftharpoons A_{\text{liq}}$ diffère de $A_{\text{sol}} \rightleftharpoons A_{\text{aq}}$.

◊ remarque : cette vaporisation se produit quelle que soit la pression préalable du gaz ; elle est très rapide dans le vide, mais elle peut être très lente dans un gaz à forte pression (évaporation) ; par ailleurs, pour un mélange liquide, les pressions partielles des vapeurs correspondantes sont plus faibles, proportionnellement aux fractions molaires des constituants du liquide.

 *exercices n° I, II et III.*