

CTM – Chapitre A

Description d'un système physico-chimique

Ce chapitre est une introduction sur la description de la matière et ses différentes transformations possibles. L'accent est mis sur les différentes échelles auxquelles ces transformations se modélisent.

Les propriétés de la matière à notre échelle, dite **échelle macroscopique**, sont directement liées aux propriétés et à l'arrangement des nucléons, atomes et molécules, à l'**échelle microscopique** (voir fig 1.1).

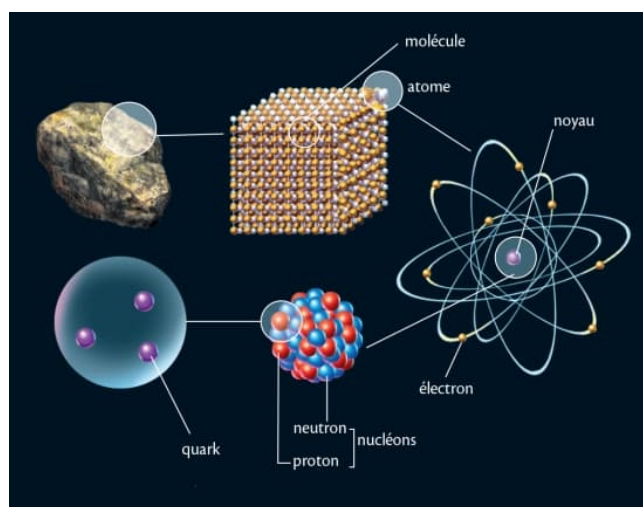


FIGURE 1.1 – La matière vue à différentes échelles
D'après A. Boyer / Larousse

I - La matière à l'échelle microscopique

I.1 - La matière à l'échelle nucléaire

Le noyau d'un atome est constitué de nucléons, qui peuvent être de deux types : les **protons** et les **neutrons**.

Propriétés du proton	Propriétés du neutron
masse : $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27}$ kg	$m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$ kg
taille de l'ordre de 10^{-15} m	taille de l'ordre de 10^{-15} m
charge : $q_p = +e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C	charge nulle : $q_n = 0$

La cohésion du noyau est assurée par l'interaction forte. Au niveau nucléaire, il n'y a pas conservation de la masse : la masse d'un noyau est en général plus faible que la somme des masses des nucléons qui le constitue. La différence Δm est appelée *déficit de masse*. Elle se retrouve sous forme d'énergie $\varepsilon = \Delta mc^2$ appelée *énergie de liaison* du noyau.

Propriétés du noyau
masse de l'ordre de 10^{-25} kg
taille de l'ordre de 10^{-14} m
densité de l'ordre de 10^{17} kg m ⁻³

I.2 - La matière à l'échelle atomique

Un atome est constitué d'un noyau et d'un cortège d'électrons gravitant autour du noyau. La taille d'un atome est de l'ordre de 0,1 nm, ce qui implique que la plupart de son volume est vide. La masse des électrons étant très faible devant celle des nucléons, la quasi-totalité de la masse se retrouve dans le noyau.

La cohésion d'un atome est assurée par l'interaction électromagnétique. Un modèle purement classique n'est cependant pas suffisant pour modéliser correctement les interactions au niveau de l'atome, un modèle complet fait appel à la mécanique quantique.

Propriétés de l'électron
masse : $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg
charge : $q_e = -e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ C

Un atome est électriquement neutre : il compte autant d'électrons que de protons.

Un atome est noté symboliquement de la façon suivante :

Définition : Notation symbolique d'un atome



- X est le symbole chimique de l'atome.
- Z est le numéro atomique, il correspond au nombre de protons de l'atome.
- A est le nombre de masse, il correspond au nombre de nucléons (protons et neutrons) de l'atome.

Le nombre de neutrons, en général noté N , vaut donc $N = A - Z$.

Deux atomes ayant le même numéro atomique Z mais avec un nombre de masse A différent sont deux isotopes. Ils possèdent donc le même nombre de protons mais pas de neutrons.

I.3 - La matière à l'échelle moléculaire

Un **élément chimique** est caractérisé uniquement par son nombre de protons, son symbole est

Définition : Notation symbolique d'un élément



En effet, les propriétés chimiques ne dépendent que de son cortège électronique, c'est-à-dire de son nombre d'électrons qui est égal au nombre de protons. La masse atomique d'un élément chimique est alors la moyenne des masses atomiques de ses isotopes, pondérée par leur abondance isotopique.

En général, un élément chimique s'associe avec d'autres éléments pour gagner en stabilité, ils réorganisent leurs cortèges électroniques pour former des molécules. On appelle entité chimique tout atome ou molécule bien définie et pouvant être identifiée individuellement. Elle est caractérisée par sa formule chimique (ex. H_2O) et sa géométrie.

Une entité chimique chargée est appelée un ion, on parle d'ion ou ion atomique pour un atome chargé (ex. Fe^{2+} ou d'ions moléculaire pour une molécule chargée (ex. H_3O^+). Un ion chargé positivement (défaut d'électrons) est un **cation**, chargé négativement (excès d'électrons) c'est un **anion**.

II - États de la matière

L'eau H_2O peut être observée dans 3 états d'agrégation différents : glace (solide), eau liquide ou vapeur d'eau. De façon générale, toutes les entités chimiques peuvent être observées sous ces 3 états. Ces états différents de la matière correspondent à une organisation différente de la matière à l'échelle microscopique (voir fig 1.2) : on distingue l'état solide, où les entités chimiques sont globalement figées des états fluides (liquide et gaz) où les entités peuvent se déplacer à grande distance.

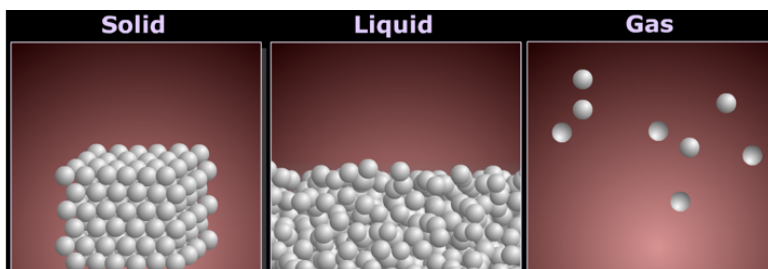


FIGURE 1.2 – Les 3 états de la matière
D'après [http:// allophysique.com](http://allophysique.com)

II.1 - L'état gazeux

Un **gaz** est une substance fluide qui occupe uniformément tout l'espace disponible.

Un gaz se comprime et se dilate facilement. Une des propriétés les plus notables est qu'il exerce une pression sur son environnement, due aux collisions des molécules le constituant avec la surface.

Pour rappel, la pression est le rapport de la force F exercée sur la surface S sur laquelle elle s'exerce : $P = \frac{F}{S}$. L'unité du S.I. est le pascal (Pa), les unités usuelles sont le bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) ou l'atmosphère ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$).

Au niveau microscopique, un gaz est caractérisé par une grande mobilité des entités qui le constitue, avec une faible interaction entre elles et une distance moyenne entre 2 entités d grande devant leur taille caractéristique a : $d \gg a$.

Le **gaz parfait** est un modèle de gaz qui suppose que toutes les entités le constituant sont ponctuelles et sans interaction entre elles. Il exprime le comportement vers lequel tendent les gaz réels à basse pression et température élevée. Sauf indication contraire, tous les gaz considérés dans les problèmes et exercices rencontrés seront considérés comme des gaz parfaits. Dans ce modèle il existe une équation, dite **équation d'état**, liant la pression p , le volume V , la température T et la quantité de matière n :

$$PV = nRT$$

où $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

II.2 - L'état de liquide

Un **liquide** est un fluide dont la surface libre est horizontale au repos.

Il est caractérisé par une faible compressibilité, un manque de rigidité et une masse volumique élevée devant celle d'un gaz. Au niveau microscopique, la distance moyenne entre 2 entités est du même ordre de grandeur que leur taille caractéristique. Il n'y a pas d'ordre à grande distance, même s'il existe des forces de cohésion à petite échelle (forces de Van der Waals ou liaisons hydrogène), les molécules possèdent toujours une certaine mobilité les unes par rapport aux autres.

II.3 - Les états solides

Un **solide** possède sa forme propre, il ne s'agit pas d'un état fluide. Il est caractérisé par une très faible compressibilité et dilatabilité. Au niveau microscopique, il existe de fortes interactions entre les entités chimiques, qui possèdent une très faible mobilité. La distance moyenne entre 2 entités est du même ordre de grandeur que

leur taille caractéristique. Plusieurs types d'états solides peuvent exister, selon l'existence d'un ordre à grande échelle ou non.

a - Solide cristallin

Dans un solide cristallin, les entités se rangent les uns par rapport aux autres selon une organisation géométrique périodique en trois dimensions : on observe la répétition régulière d'un motif de base (voir fig 1.3).

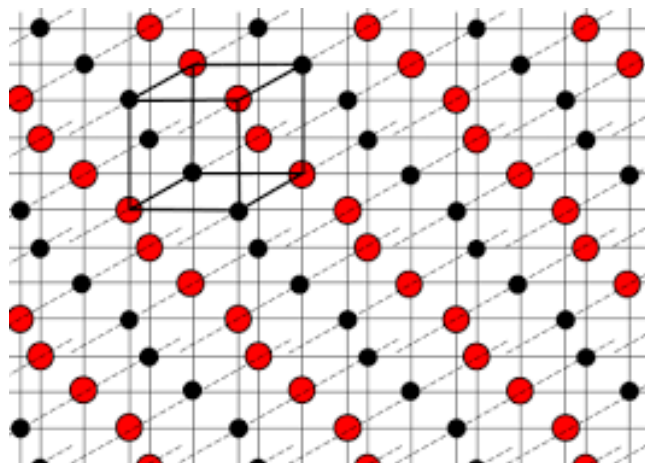


FIGURE 1.3 – Un exemple de solide cristallin

Les solides cristallins peuvent être classés selon la nature des forces qui unissent les entités qui le constituent :

- cristaux métalliques : atomes métalliques “baignant” dans un nuage d’électrons délocalisés sur la totalité du système cristallin,
- cristaux ioniques : la cohésion s’explique par l’attraction coulombienne entre des ions de charge opposée,
- cristaux covalents : la cohésion est assurée par des liaisons covalentes
- cristaux moléculaires : constitués de molécules neutres liées entre elles par des forces attractives type Van der Waals ou liaison hydrogène.

Certains solides peuvent exister sous plusieurs formes cristallines avec des propriétés physiques qui peuvent être très différentes alors que seule la disposition spatiale de l’assemblage des entités change. On parle de variétés ou formes **allotropiques**. Par exemple le carbone solide peut exister sous forme de diamant (très grande dureté, bon isolant électrique) ou graphite (très peu dur, bon conducteur électrique). De nombreux cristaux métalliques peuvent exister sous différentes variétés allotropiques, que l’on distingue généralement par une lettre grecque, par exemple le fer α et le fer γ .

b - Solide amorphe

Dans un solide amorphe (ou vitreux), il n’y a pas d’ordre à grande échelle. On l’obtient en général par une trempe (refroidissement rapide) d’un liquide, la structure se rigidifie sans que les entités aient le temps de s’ordonner. On a l’organisation spatiale d’un liquide avec les propriétés mécaniques d’un solide.

c - Solide semi-cristallin

Un solide semi-cristallin se caractérise par la juxtaposition de zones cristallines et de zones amorphes. On le rencontre en général dans les phases solides polymères.

II.4 - Vocabulaire

- une **espèce chimique** est un ensemble d’entités chimiques structuralement et chimiquement identiques. Elle se caractérise par sa formule chimique mais aussi son état physique, son aspect, sa réactivité, etc. On notera par exemple $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ pour l’eau sous forme solide, liquide ou gazeuse.
- un **corps pur** est constitué d’une seule espèce chimique ; au contraire un **mélange** contient au moins deux espèces différentes.

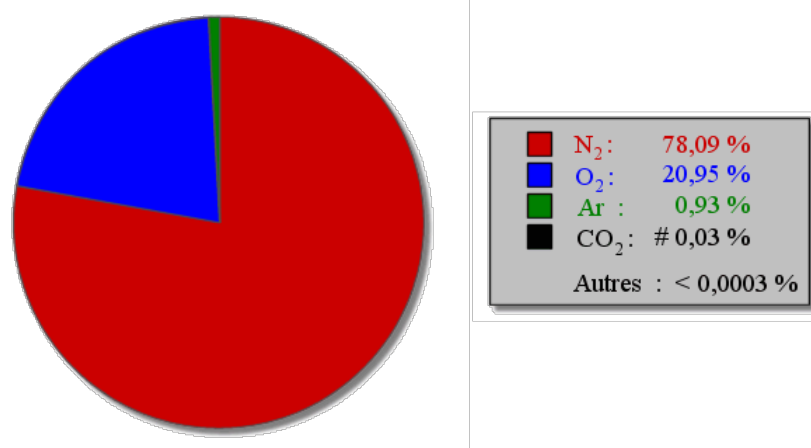


FIGURE 1.4 – Composition standard de l'air
D'après <https://uel.unisciel.fr>

- un **corps simple** est une espèce qui ne contient qu'un seul élément chimique.
Par exemple de le dioxygène (O₂) est un corps simple, l'eau (H₂O) un corps pur et l'air (voir fig 1.4) un mélange.
- une **solution** est un mélange dans lequel une espèce est ultramajoritaire. L'espèce ultramajoritaire est appelée le **solvant**, les autres espèces des **solutés**. Une solution **aqueuse** est une solution où le solvant est de l'eau liquide.

II.5 - Notion de phase

Une **phase** est une partie d'un système dont la composition chimique et l'état physique est uniforme en tout point. Une phase est délimitée par une frontière ; si le système ne contient qu'une seule phase (système monophasé), celle-ci est la limite du système lui-même. A l'intérieur d'une phase, les propriétés physico-chimiques varient de façon continue dans l'espace. Si le système est polyphasé, il existe au moins une grandeur discontinue sur la frontière.

Pour dénombrer le nombre de phases d'un système, on commence par lister les espèces physico-chimiques le constituant. Dans le cas d'un mélange on distingue :

- Mélange de gaz : toujours une seule phase.
- Mélange de solides : une phase par solide.
- Mélange de liquides : une seule phase si les liquides sont miscibles (par exemple eau+alcool : 1 phase), une phase par liquide s'ils sont non-miscibles (par exemple eau+huile : 2 phases).
- Mélange gaz/liquide : nombre de phases liquides plus une phase gazeuse
- Mélange liquide/solide : nombre de phases liquides plus nombre de phases solides

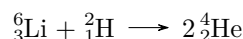
Dans le cas particulier d'une solution, on a toujours une seule phase. Si le solvant est de l'eau, on parle de **phase aqueuse** plutôt que de phase liquide.

III - Les transformations de la matière

III.1 - Transformation nucléaire

Lors d'une transformation nucléaire, la structure du noyau atomique est modifiée, les nucléons qui composent les noyaux des réactifs se réarrangent pour former de nouveaux noyaux. Il y a un échange de nucléons mais également d'autres particules (électrons, photons, etc.).

Exemple : un noyau de lithium 6 et un noyau de deutérium (hydrogène 2) se transforment en deux noyaux d'hélium 4 :

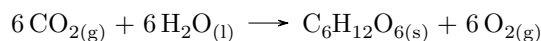


Si un noyau se décompose pour former deux (ou plus) noyaux plus petits (*i.e.* chacun constitué de moins de nucléons), on parle de fission nucléaire ; à l'inverse si plusieurs noyaux s'unissent pour former un noyau plus gros (*i.e.* constitué de plus de nucléons), on parle de fusion nucléaire. Si un seul noyau est impliqué du côté des réactifs, on parle de désintégration nucléaire.

Des relations précédentes, on en déduit que, lors d'une transformation nucléaire, il y a conservation du nombre total de nucléons et également de la charge électrique. Il n'y a en revanche pas conservation de la masse !

III.2 - Transformation chimique

Lors d'une transformation chimique, les atomes d'une ou plusieurs entités chimiques se réorganisent pour en former de nouvelles. Les cortèges électroniques se réorganisent, on observe la rupture et la formation de nouvelles liaisons entre atomes. Il n'y a revanche aucune modification au niveau nucléaire : les éléments chimiques sont conservés. Dans la plupart des cas, ces modifications sont nombreuses et successives, on les décrit par un mécanisme réactionnel. L'ensemble du processus est modélisé par une réaction chimique unique caractérisée par son équation bilan, qui doit être équilibrée en éléments et en charge. Par exemple la photosynthèse se traduit par l'équation :



III.3 - Transformation physique

Lors d'une transformation physique, l'état physique du système change sans modification de la structure moléculaire ou atomique. Les entités chimiques sont conservées. Par exemple la fonte de la glace se traduit par : $\text{H}_2\text{O}_{(s)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

Il existe de très nombreuses transformations physiques de la matière, comme la transition vitreuse ou la transition entre deux allotropes d'une même entité chimique solide. Les transformations physiques de la matière les plus classiques sont néanmoins les changements entre les différents états d'agrégation qui sont listés figure 1.5.

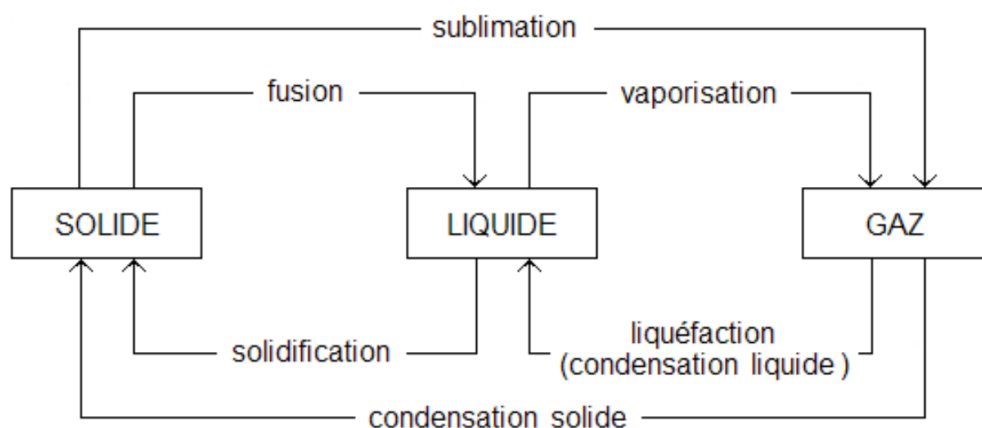


FIGURE 1.5 – Les différents changements d'état de la matière

IV - Description d'un système physico-chimique

IV.1 - Système physico-chimique

Un système physico-chimique est un ensemble d'espèces délimité dans l'espace par une surface choisie suivant les besoins du problème que l'on étudie. Cette surface peut être réelle ou virtuelle.

Le système sujet de l'étude peut échanger de la matière et/ou de l'énergie avec l'extérieur. On définit alors :

- un système **ouvert** : échange possible de matière et d'énergie
- un système **fermé** : échange d'énergie possible mais pas d'échange de matière
- un système **isolé** : aucun échange avec l'extérieur, ni matière, ni énergie.

Les quantités de matière ou d'énergie échangées sont comptées algébriquement : un gain est compté positivement, un don négativement.

Pour une entité donnée, on définit la quantité de matière n comme le nombre d'entités élémentaires divisé par

la constante d'Avogadro : $n = \frac{N}{N_A}$. n s'exprime en mole (mol).

Par définition, une mole contient exactement $N_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ entités élémentaires.

IV.2 - Grandeurs d'état

Ce sont des grandeurs MACROSCOPIQUES qui caractérisent le système physico-chimique et qui sont directement mesurables. Parmi celles-ci on distingue :

- **les grandeurs extensives** qui sont additives : si on double la quantité de matière, on double ces grandeurs également. Elles sont donc proportionnelles à la quantité de matière. Parmi celles-ci, on trouve la masse (m), la quantité de matière (n), la charge électrique (q), le volume (V), etc.
- **les grandeurs intensives** qui sont indépendantes de la quantité de matière. Par exemple, la température (T), la pression (p), la masse volumique (ρ), la concentration (c), etc.

Si on divise une grandeur extensive par la quantité de matière n , on obtient une grandeur intensive nommée *grandeur molaire*. Si on divise une grandeur extensive par la masse m , on obtient une grandeur intensive nommée *grandeur massique*. Par exemple, si on considère le volume V du système, alors le volume molaire est défini par $V_m = \frac{V}{n}$ (il s'exprime en m^3/mol) et le volume massique par $v = \frac{V}{m}$ (il s'exprime en m^3/kg).

IV.3 - Grandeurs de composition

Très souvent, les systèmes que l'on étudie sont constitués de plusieurs espèces chimiques. On définit alors pour chacune d'elles des grandeurs de composition.

Définition : Fraction molaire

La fraction molaire est le rapport entre la quantité de matière de l'espèce considérée et la quantité de matière totale du système :

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

x_i est une grandeur sans dimension et on a évidemment $\sum_i x_i = 1$.

Définition : Fraction massique

La fraction massique est le rapport entre la masse de l'espèce considérée et la masse totale du système :

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum_j m_j}$$

w_i est une grandeur sans dimension et on a évidemment $\sum_i w_i = 1$.

Définition : Concentration molaire

La concentration molaire d'une espèce A_i est le rapport entre la quantité de matière de l'espèce considérée et le volume total du système :

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

L'unité S.I. de C_i est la mol m^{-3} mais on l'exprimera quasiment toujours en mol L^{-1}

Définition : Pression partielle

On considère un mélange de gaz parfaits, constitué de n_i moles d'espèces gazeuses A_i . Le mélange est encore un gaz parfait, qui répond à l'équation d'état $PV = nRT = \sum_i n_i RT$. On définit la pression partielle de l'espèce A_i par :

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

C'est la pression qu'exercerait le gaz s'il était seul dans le volume V à la température T . On en déduit facilement $p_i = \frac{n_i}{n} P = x_i P$ et on a évidemment $\sum_i p_i = P$.