

CHIMIE MPSI

TOUT-EN-UN

BRUNO FOSSET | JEAN-BERNARD BAUDIN | FRÉDÉRIC LAHITÈTE

CHIMIE

MPSI

TOUT-EN-UN

l'intégrale

DUNOD

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2019

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-079612-0

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Avant-propos



Aux lecteurs.

L'avant-propos est le moment pour les auteurs de s'adresser directement aux futurs lecteurs. Nous souhaitons ici à la fois vous faire partager notre vision de la discipline et vous donner quelques éléments pour le meilleur usage de ce livre.

La part de la chimie dans le programme de physique et chimie de la filière MPSI est modeste et le volume horaire associé l'est aussi. La chimie partage avec les autres disciplines scientifiques des critères de méthodes et d'exigences et possède bien sûr ses spécificités. À l'instar de la physique, elle a pour objectif la description de certains éléments du monde réel. Son développement a été notable à partir du XVIII^e siècle. D'abord science descriptive, la chimie s'est appuyée sur des modèles issus de la physique macroscopique comme la thermodynamique pour modéliser le comportement des systèmes sièges d'une ou plusieurs réactions chimiques. Avec les révolutions scientifiques du début du XX^e siècle (structure des atomes et molécules, structure des solides, spectroscopie, mécanique quantique), le niveau de description du monde chimique est désormais microscopique, à l'échelle des atomes, ions et molécules. Nous vous encourageons à ne pas considérer la chimie avec condescendance, ceci d'autant plus que les frontières entre physique et chimie ne sont pas clairement définies et que de larges domaines sont partagés entre ces deux disciplines.

La chimie utilise donc des modèles de description qui s'appuient sur des lois générales dont vous devrez maîtriser les énoncés, les domaines et conditions d'application. Ces modèles sont des schématisations du monde réel et cherchent à le décrire de façon en général approchée. Votre démarche pourra vous conduire à évaluer l'écart qui existe souvent entre la modélisation et la réalité.

L'ouvrage que nous vous proposons traite du programme de la classe de MPSI. Vous abordez une nouvelle approche de la chimie et vous allez découvrir que cette discipline nécessite la maîtrise de nombreux outils. Comme la plupart des disciplines scientifiques, elle s'appuie sur une description mathématique. Vous serez donc conduits à une connaissance et une maîtrise raisonnable des outils mathématiques nécessaires. En tant que science de description du réel, vous pourriez être conduits à apprécier la validité des modèles utilisés. Il faudra donc apprendre à analyser de façon critique les résultats d'expériences et à proposer des façons de tester la validité des prédictions. Il est aussi important d'être capable d'apprécier de façon globale le comportement d'un système chimique. Cela impose d'acquérir assez rapidement des ordres de grandeur de paramètres couramment rencontrés : énergies caractéristiques, longueurs d'onde, distances caractéristiques.

Le programme est divisé en dix chapitres. Chaque chapitre s'organise en plusieurs parties. Après une introduction, le cours est présenté d'une façon que nous avons souhaitée approfondie et documentée. Les définitions importantes sont encadrées. Certains commentaires et certaines remarques sont repérés par une loupe () et certaines erreurs fréquentes sont signalées par un petit symbole ()

Nous vous encourageons à travailler de façon approfondie le contenu du cours : une simple lecture superficielle est évidemment insuffisante. Les notions exposées sont tout de suite mises en pratique, en continu, lors d'exercices résolus présentés au fil du cours et indiqués par un filet grisé. Une partie intitulée « Synthèse » se propose ensuite de faire le point sur les savoirs et savoir-faire qui sont censés être maîtrisés. La partie « S'entraîner » est constituée d'abord d'un questionnaire qui vous permet une première appréciation de votre maîtrise de ces nouvelles notions. Viennent ensuite des énoncés d'exercices et problèmes pour la plupart issus d'épreuves écrites et orales. Nous vous encourageons à chercher de façon approfondie les exercices et problèmes proposés et surtout à ne pas vous contenter d'un survol rapide des corrigés qui vous sont proposés. La plupart des chapitres comportent une activité documentaire qui illustre un travail parfois demandé, c'est-à-dire une synthèse des informations fournies qui s'appuie sur des connaissances maîtrisées.

Malgré sa place modeste dans le programme, un travail régulier en chimie s'avère souvent très fructueux car les épreuves proposées en filière MP ou PSI sont en général très calibrées et ne présentent pas de difficultés notables. Elles réservent peu de (mauvaises) surprises et cherchent à valoriser les candidats qui ont porté une attention notable à cette matière.

Bon travail et bonne réussite.

Les auteurs.

Table des matières

1	Transformation de la matière	1
1	Les états de la matière	1
1.1	États d'agrégation de la matière, notion de phase	1
1.2	Distinction microscopique entre états d'agrégation	2
1.3	Propriétés des gaz	3
1.4	L'état liquide	7
1.5	États solides	11
2	Les transformations de la matière	13
2.1	Transformation physique. Diagramme d'état (p, T)	13
2.2	Transformations nucléaires	18
2.3	Transformations chimiques	22
2.4	Description d'un système physico-chimique	29
3	Étude de la transformation chimique	33
3.1	Équilibre chimique, constante d'équilibre	33
3.2	Évolution d'un système vers l'équilibre chimique	37
3.3	Calcul des activités à l'équilibre	42
3.4	Cas des équilibres physiques, coefficient de partage	44
3.5	Cas des systèmes hétérogènes	46
	Synthèse	48
	Exercices	50
	Corrigés	59
2	Classification périodique des éléments	71
1	Structure de l'atome	71
1.1	Protons, neutrons et électrons	71
1.2	Existence d'isotopes, masse atomique	75
1.3	Taille d'un atome ou d'un ion	77
1.4	L'avènement de la chimie quantique : contexte historique	77
2	Quantification de l'énergie	78
2.1	Structure ondulatoire/corpusculaire de la lumière	78
2.2	Énergie électronique, transition entre états	79
2.3	États d'énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes	83

TABLE DES MATIÈRES

3	Nombres quantiques, notion d'orbitale atomique	88
3.1	Nombres quantiques n, ℓ, m	88
3.2	Notion d'orbitale atomique ; dégénérescence	89
4	Atome polyélectronique	90
4.1	Le spin de l'électron	91
4.2	Configuration électronique des atomes et des ions	92
5	Classification périodique des éléments	102
5.1	Genèse du tableau périodique	102
5.2	Aspect général de la classification périodique	102
5.3	Métaux et non-métaux, métalloïdes	105
5.4	Configuration électronique et classification périodique	107
6	Évolution de quelques propriétés atomiques	111
6.1	Énergie d'ionisation et affinité électronique	111
7	Étude de quelques familles de la classification	117
7.1	Les éléments du bloc s	117
7.2	Les éléments du bloc p	118
7.3	Les éléments du bloc d	119
8	Mise en œuvre expérimentale	120
8.1	Combustion de quelques corps simples dans le dioxygène	120
8.2	Propriétés réductrices des alcalins et des alcalino-terreux	121
8.3	Propriétés chimiques des dihalogènes et des halogénures	122
	Synthèse	124
	Activité documentaire : les radionucléides	125
	Exercices	131
	Corrigés	138
3	Modèle de LEWIS des molécules et des ions	147
1	Association d'atomes : molécules et ions	147
1.1	Stabilité des structures polyatomiques ; énergie de liaison	147
1.2	Géométrie des molécules et des ions	148
2	Modèle de LEWIS des molécules et des ions	149
2.1	Introduction : les modèles de la liaison chimique	149
2.2	Électrons de valence des atomes des blocs s et p	150
2.3	Octet des composés monoatomiques stables	150
2.4	Partage des électrons de valence ; symbolisme de LEWIS	151
2.5	Règle de l'octet	151
2.6	Symboles de LEWIS	152
2.7	Nombre total d'électrons et de paires de valence	152
2.8	Représentation de LEWIS des molécules simples	153
2.9	Liaisons multiples	154
2.10	Composés déficitaires en électrons	155
2.11	Charges formelles	156
2.12	Composés présentant des électrons célibataires	159
2.13	Dépassement de la règle de l'octet ; hypervalence	160

2.14	Molécules possédant des atomes du bloc <i>d</i>	163
2.15	Représentations de LEWIS et réactivité chimique	163
3	Mésomérie	164
3.1	Plusieurs représentations de LEWIS possibles	164
3.2	Délocalisation des électrons	164
3.3	Formes mésomères et structure électronique	165
3.4	Symbole de mouvement électronique	165
3.5	Système conjugué et longueur de liaison	168
4	Polarité des molécules	169
4.1	Notion de moment dipolaire électrostatique	169
4.2	Moment dipolaire d'une distribution de charge	170
4.3	Moment dipolaire des molécules diatomiques	170
4.4	Molécules polyatomiques	171
4.5	Influence de la géométrie sur le moment dipolaire	171
	Synthèse	172
	Exercices	173
	Corrigés	178
4	Cinétique chimique	187
1	Concepts fondamentaux de la cinétique chimique	187
1.1	Système considéré	187
1.2	Vitesse de formation d'un produit, de disparition d'un réactif	188
1.3	Vitesse de réaction	189
1.4	Équation empirique de vitesse, notion d'ordre	190
1.5	Types de réactions chimiques	192
2	Méthodes expérimentales	192
2.1	Méthodes physiques et chimiques en cinétique	193
2.2	Exemples de méthodes physiques	195
3	Analyse des résultats expérimentaux	198
3.1	Méthode différentielle	198
3.2	Méthode des vitesses initiales	200
3.3	Méthode d'intégration	201
3.4	Temps de demi-réaction	206
3.5	Analyse des données	209
4	Influence de la température sur la vitesse	211
4.1	Résultats expérimentaux	211
4.2	Équation d'ARRHÉNIUS	212
4.3	Autres facteurs influençant la vitesse des réactions	215
	Synthèse	216
	Activité documentaire : notions de mécanisme réactionnel	217
	Exercices	226
	Corrigés	237

5	Forces intermoléculaires	251
1	Existence de forces intermoléculaires	251
1.1	Nécessaire modélisation des systèmes étudiés	251
1.2	Interactions engageant un ion	252
1.3	Interactions entre un ion et un dipôle mobile	253
1.4	Interactions entre molécules polaires	253
1.5	Interactions entre molécules polaires et non polaires	254
1.6	Interaction de dispersion	256
1.7	Interaction d'attraction totale, interaction de répulsion	256
1.8	Existence de la liaison hydrogène	258
1.9	Effets des différentes interactions intermoléculaires	259
2	Caractéristiques des solvants, dissolution	265
2.1	Caractéristiques d'un solvant	265
2.2	Dissolution d'un composé, solvatation	268
2.3	Solubilité d'un constituant, miscibilité entre deux solvants	271
2.4	Propriétés de conduction électrique dans un solvant	272
2.5	Choix d'un solvant, chimie verte	276
3	Utilisations des solvants (extraction, purification)	277
3.1	Extraction liquide-liquide	277
3.2	Recristallisation	280
3.3	Chromatographie sur couche mince (CCM)	281
3.4	Catalyse par transfert de phase (CTP)	282
	Synthèse	285
	Activité documentaire : effluents industriels	286
	Exercices	293
	Corrigés	299
6	Le solide cristallin	305
1	La cristallographie	305
1.1	Aperçu historique	305
1.2	L'étude expérimentale des cristaux	306
2	Le cristal parfait	308
2.1	Définitions	308
3	Origine de la cohésion des solides	312
3.1	Unité et diversité des solides	314
3.2	Cristaux métalliques	314
3.3	Cristaux ioniques	316
3.4	Cristaux covalents	318
3.5	Cristaux moléculaires	321
3.6	Validité des modèles structuraux	322
4	Cristaux métalliques	323
4.1	Définitions	324
4.2	Principe de construction des assemblages compacts	325
4.3	Structure cubique faces centrées (<i>c.f.c.</i>)	327

4.4	Structure hexagonale compacte (<i>h.c.</i>)	332
4.5	Assemblage non compact : structure cubique centrée (<i>c.c.</i>)	338
4.6	Structures cristallines des principaux métaux	339
5	Cristaux covalents	342
5.1	Le diamant	342
5.2	Le graphite	344
6	Cristaux ioniques	346
7	Cristaux moléculaires	351
	Synthèse	354
	Activité documentaire : les alliages	355
	Exercices	362
	Corrigés	372
7	Équilibres acido-basiques - Titrages	385
1	Équilibres acido-basiques, généralités	385
1.1	Définitions préliminaires, constantes d'équilibre	385
1.2	Force d'un acide ou d'une base	390
1.3	Diagrammes de prédominance	392
1.4	Échange de proton H^+ : prévision du sens d'échange	393
2	Méthode de la réaction prépondérante	395
2.1	Définitions : réaction prépondérante, solution équivalente	395
2.2	Mise en œuvre simplifiée de la méthode	396
2.3	Un premier exemple simple	397
3	État final d'équilibre : acides et bases	399
3.1	Monoacides et monobases forts dans l'eau	399
3.2	Acides faibles, bases faibles	399
4	État final d'équilibre : ampholytes, mélanges	402
4.1	Ampholyte (espèce amphotère)	402
4.2	Mélange acide faible/base conjuguée	404
4.3	Mélange acide faible/base non conjuguée	405
4.4	Mélange quelconque : exemple	406
5	Titrages acido-basiques	407
5.1	Généralités sur les titrages	407
5.2	Suivi pH-métrique ou conductimétrique d'un titrage	410
5.3	Titration acide fort/base forte	411
5.4	Titration d'un acide faible par une base forte	418
5.5	Titration de polyacides (polybases) ou de mélanges d'acides (de bases)	424
6	Détermination d'une constante d'acidité	429
6.1	Résultat conductimétrique, titrages	429
6.2	Méthode spectrophotométrique	430
7	Suivi pH-métrique et conductimétrique d'un titrage	431
7.1	Expérience réalisée, données	431
7.2	Résultats expérimentaux	432
7.3	Interprétation	434

TABLE DES MATIÈRES

	Synthèse	436
	Activité documentaire : pouvoir tampon et pH sanguin	437
	Exercices	440
	Corrigés	452
8	Équilibres de solubilité	467
1	Équilibre hétérogène en solution aqueuse	467
1.1	Conditions d'existence d'un solide	467
1.2	Diagrammes d'existence/absence de solide	470
1.3	Solubilité, calcul de solubilité dans l'eau pure	471
2	Effet d'ion commun. Influence sur la solubilité	472
2.1	Exemple, mise en évidence	472
2.2	Généralisation, loi de modération	472
3	Intervention des réactions de complexation	472
3.1	Existence de complexes	473
3.2	Mise en évidence expérimentale	474
3.3	Généralisation, écriture de la réaction prépondérante	475
3.4	Application : solubilité en milieu complexant	476
3.5	Exploitation d'une réaction prépondérante de redissolution	476
4	Influence du pH sur la solubilité	477
4.1	Loi de modération - Réaction prépondérante généralisée	477
4.2	Exemples	478
4.3	Cas des hydroxydes - Hydroxydes amphotères	482
5	Titrages par précipitation	486
5.1	Principe du titrage	486
5.2	Expression $pAg = f(v)$	487
5.3	Détermination du point équivalent, suivi du titrage	488
5.4	Méthode de VOHLARD	490
5.5	Titrage de mélanges	491
5.6	Titrage du mélange H_3O^+/Mg^{2+}	493
6	Mise en œuvre expérimentale	494
6.1	Protocole et résultats expérimentaux	494
6.2	Interprétation	495
	Synthèse	498
	Exercices	500
	Corrigés	513
9	Oxydoréduction	527
1	Généralités sur l'oxydoréduction	527
1.1	Transfert électronique, vocabulaire	527
1.2	Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction	530
1.3	Nombres d'oxydation	532
1.4	Vocabulaire	538
2	Étude des piles	539

2.1	Définitions, structure d'une pile	539
2.2	Étude de la pile DANIELL	540
2.3	Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction	542
2.4	Application à la pile DANIELL, capacité d'une pile	546
3	Types d'électrodes	548
3.1	Électrodes de première espèce	548
3.2	Électrodes de deuxième espèce	550
3.3	Électrodes de troisième espèce	552
4	Prévision du sens de réaction	553
4.1	Diagrammes de prédominance ou d'existence	553
4.2	Prévision du sens d'échange d'électrons, calculs de K_T^0	555
4.3	Stabilité d'un nombre d'oxydation	560
4.4	Détermination d'un potentiel standard inconnu	560
5	Titrages par réaction d'oxydoréduction	564
5.1	Titrage d'une solution d'ions Fe^{2+} par des ions Ce^{4+}	564
5.2	Titrage des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^-	569
6	Mise en œuvre expérimentale	571
6.1	Buts, expériences réalisées	571
6.2	Exploitations des expériences réalisées	575
	Synthèse	580
	Activité documentaire : les piles à combustible	581
	Exercices	583
	Corrigés	595
10	Diagrammes potentiel-pH	615
1	Tracé du diagramme E -pH de l'eau	615
1.1	Convention de tracé	616
1.2	Diagramme E -pH de l'eau, tracé du diagramme	617
2	Diagramme E -pH du fer	619
2.1	Conventions, diagramme de situation	619
2.2	Frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent	623
2.3	Utilisation du diagramme	626
3	Diagramme E -pH du zinc	628
3.1	Conventions, diagramme de situation	628
3.2	Équations des frontières	630
3.3	Utilisation du diagramme	631
4	Diagramme E -pH du cuivre	632
4.1	Conventions, diagramme de situation	632
4.2	Équations des frontières	634
5	Utilisation : analyse d'un protocole expérimental	637
5.1	Protocole expérimental et résultat obtenu	638
5.2	Interprétation, lecture de diagrammes E -pH	638
	Synthèse	641
	Exercices et problèmes	642

TABLE DES MATIÈRES

Corrigés	655
Index	667



Transformation de la matière

La matière est naturellement présente de façon courante sous forme solide, liquide ou gazeuse et ces états de la matière possèdent des propriétés physiques propres que nous nous attacherons à décrire. À de très hautes températures (typiquement plusieurs millions de degrés), les constituants de l'atome se séparent, noyaux et électrons se déplacent indépendamment et forment un mélange globalement neutre : on parle alors de plasma. Ce quatrième état de la matière, que l'on retrouve dans les étoiles et le milieu interstellaire, constitue la majorité de notre univers (autour de 99 %). Sur Terre, on ne le rencontre pas à l'état naturel mais on le produit artificiellement en appliquant des champs électriques suffisamment puissants pour séparer le noyau de ses électrons dans les gaz.

La matière subit des transformations de façon permanente, celles-ci peuvent être de nature **physique** (changement d'état physique), **nucléaire** (transformation du noyau des atomes), ou **chimique** (modification de l'enchaînement des atomes au sein des entités chimiques présentes). Nous introduirons les grandeurs permettant la description d'un système (composition du système).

La transformation chimique revêt une importance particulière, en raison de l'étendue de son champ d'application : élaboration de nouveaux matériaux, utilisation de l'énergie libérée par la réorganisation des atomes. Une **équation chimique** permet de rendre compte de l'évolution constatée à l'occasion de la transformation chimique. L'**avancement** évalue l'état d'évolution du système siège d'une réaction chimique dont l'équation est donnée. Nous étudierons ici l'évolution d'un système lors d'une transformation chimique, en nous attachant à déterminer l'état final du système. L'issue d'une transformation chimique peut correspondre à l'**équilibre chimique** ou à une situation **hors équilibre chimique** (cas des transformations totales).

1 Les états de la matière

1.1 États d'agrégation de la matière, notion de phase

L'eau H_2O peut être observée de façon courante dans **trois états d'agrégation différents** : la glace (eau solide), l'eau liquide et la vapeur d'eau. La transformation de l'un de ces états en un autre peut être facilement observée. Par exemple en élevant la température du corps pur H_2O , la glace fond à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et l'eau liquide bout (vapeur d'eau) à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (sous pression atmosphérique). Toutes les espèces chimiques peuvent exister sous ces trois états d'agrégation, même si les conditions d'observation (pression et température) ne sont pas toujours facile-

ment accessibles à l'expérience. Nous résumons ci-après (figure 1.1) les noms des différents changements d'état d'agrégation de la matière.

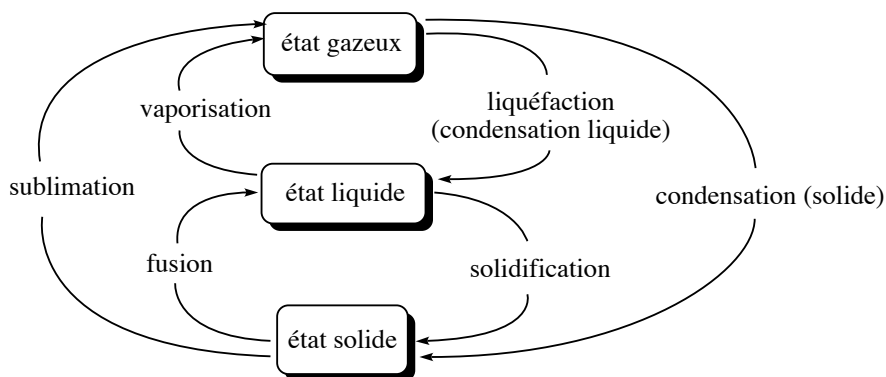


FIGURE 1.1 – Les différents changements d'état de la matière

Définition

On appelle **phase** une forme de la matière qui est uniforme en tout point par sa composition chimique et par son état physique.

Nous parlerons donc de **phase** gazeuse, liquide ou solide d'un corps ou bien des différentes phases solides d'un corps. Par exemple, le phosphore P est rencontré sous forme d'une première phase solide (phosphore noir) ou d'une deuxième phase solide (phosphore blanc). Le phosphore blanc est une phase solide du phosphore, de couleur blanche, très fortement inflammable et dégageant alors des vapeurs corrosives. Le phosphore noir est une phase solide du phosphore, de couleur noire, très peu réactive.

1.2 Distinction microscopique entre états d'agrégation

Il n'est pas forcément évident de distinguer à l'échelle microscopique les différents états d'agrégation de la matière, en particulier l'état liquide et l'état gazeux. Dans un **solide cristallisé**, il existe un **ordre de position** : chaque atome, ion ou molécule occupe une position bien définie. Il existe aussi un **ordre d'orientation** pour les édifices polyatomiques : les molécules ou les ions occupent une direction fixe, il n'y a pas de libre rotation. Les ordres de position et d'orientation sont observés sur des distances très grandes devant les distances intermoléculaires ou interatomiques. Ainsi, dans la glace, on trouve des molécules d'eau qui occupent des positions bien précises les unes par rapport aux autres, et qui s'orientent réciproquement de façon définie et prévisible, sur des distances qui peuvent dépasser 1000 fois la distance entre deux molécules voisines. À l'**état fluide**, il n'y a pas d'ordre de position ni d'orientation à grande distance. Connaître l'environnement d'une molécule d'eau de référence ne permet pas de savoir ce qui est observé à quelques diamètres moléculaires de distance. La différence entre l'**état liquide** et l'**état gazeux** peut se faire microscopiquement par la comparaison de deux distances :

- la distance a caractéristique d'une molécule ;
- la distance moyenne d entre deux molécules.

Si $d \gg a$, on rencontre des molécules à l'état gazeux, tandis que si $d \approx a$, on rencontre des molécules à l'état liquide (les molécules sont alors en contact). Il existe différentes situations d'ordre entre **état solide cristallisé** (ordre de position et d'orientation) et **état fluide** (désordre de position et d'orientation). On observe ainsi l'existence de **cristaux plastiques** pour lesquels il existe un ordre de position mais un désordre d'orientation (les molécules tournent sur elles-mêmes). Il s'agit d'une phase intermédiaire entre le solide et le liquide. On observe aussi l'existence de **cristaux liquides** pour lesquels il existe un ordre d'orientation, mais une mobilité possible des molécules (absence d'ordre de position).

1.3 Propriétés des gaz

Définition

Un **gaz** est une substance fluide qui occupe uniformément tout contenant.

Un gaz se **comprime** facilement et se **mélange complètement** avec tous les autres gaz. Une des propriétés les plus évidentes de cet état physique (et de l'état fluide de façon générale) est la suivante : un gaz exerce une **pression** sur son environnement.

Caractère moléculaire des gaz, modèle cinétique

Les propriétés caractéristiques des gaz permettent de construire un **modèle du gaz** à l'échelle moléculaire :

- un gaz se dilate pour immédiatement occuper tout contenant : les interactions entre molécules sont *a priori* de faible intensité, et la vitesse de déplacement des molécules est importante.
- un gaz est facilement compressible : il existe un grand espace entre molécules de gaz (on observe bien $d \gg a$ avec a , la distance caractéristique d'une molécule et d , la distance moyenne entre deux molécules).

Le modèle prenant en considération ces propriétés est le **modèle cinétique**. Il décrit le gaz comme un ensemble de molécules éloignées se déplaçant sans cesse de façon aléatoire. La température du gaz est liée à la vitesse moyenne des molécules du gaz. Plus la température est élevée, plus les molécules du gaz s'agitent à vitesse importante.

Pression d'un gaz

La pression p est le rapport de la force F exercée par le gaz à la surface s sur laquelle elle s'exerce :

$$p = \frac{F}{s}.$$

La pression exercée par un gaz sur une surface provient des collisions de ses molécules avec la surface. La pression exercée par l'atmosphère est mesurée par un **baromètre**. La pression à l'intérieur d'une enceinte est mesurée par un **manomètre**. L'unité du système international (S.I.) pour la pression est le pascal (Pa) : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$. Il est parfois

commode d'utiliser le bar (1 bar = 10^5 Pa) qui est représentatif de la pression atmosphérique à altitude nulle.

Modèle du gaz parfait, équation d'état

Le gaz parfait est un **modèle de gaz** qui suppose que les molécules de gaz sont **sans interaction** les unes avec les autres, plongées dans un milieu **homogène** et **isotrope**. Le modèle sera d'autant mieux vérifié que l'on a de bonnes raisons de penser que les forces entre molécules de gaz sont de faible intensité. Les interactions entre molécules sont étudiées au chapitre 5 (*Forces intermoléculaires*).

Les molécules gazeuses sont supposées dépourvues de **volume propre** (le volume occupé par les molécules, dit volume propre, est négligeable devant le volume disponible). Dans le modèle du gaz parfait, il existe une relation, dite **équation d'état des gaz parfaits**, liant pression p , volume V , température T et quantité de matière n^{gaz} du gaz :

$$pV = n^{\text{gaz}}RT$$

avec $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (constante des gaz parfaits).



Dans cette équation, il faut prendre garde à utiliser un système cohérent d'unités. La pression est exprimée en Pa (pascal), le volume est exprimé en m^3 et la température est exprimée en K (kelvin).

L'équation des gaz parfaits est considérée comme une loi limite, elle exprime le comportement vers lequel les gaz réels tendent à basse pression et température élevée. Notons que les gaz obéissent assez bien à cette équation lorsque la pression est inférieure à 10^5 Pa, de sorte que l'hypothèse d'un comportement de gaz parfait n'occasionne généralement que de faibles erreurs.



Sauf avis contraire, tous les gaz considérés dans les problèmes et les exercices sont des gaz parfaits.

Exercice résolu

Pression exercée par un gaz

Calculer la pression exercée par 1,25 g de diazote N_2 contenu dans un flacon de volume $V_0 = 250 \text{ mL}$ à la température $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (masse molaire du diazote $M = 28,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Réponse :

La quantité de matière gazeuse est calculée par :

$$n^{\text{gaz}} = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = 4,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

La température en kelvin est calculée par : $T = \theta + 273,15 \approx 293 \text{ K}$.

L'application de l'équation d'état des gaz parfaits fournit :

$$p = \frac{n^{\text{gaz}} RT}{V_0} = \frac{4,46 \cdot 10^{-2} \times 8,31 \times 293}{250 \cdot 10^{-6}} = 434 \cdot 10^3 \text{ Pa.}$$

Définition

Le **volume molaire** V_m^* d'un corps pur est le volume occupé par mole de constituant chimique pur.

Dans le cas d'un gaz parfait pur, le volume molaire s'exprime par :

$$V_m^* = \frac{V}{n^{\text{gaz}}} = \frac{RT}{p}.$$

Application numérique : dans le cas d'un gaz parfait pur, pour :

$\theta = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ (273,15 K) et $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (pression atmosphérique), $V_m^* = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298,15 K) et $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (pression atmosphérique), $V_m^* = 24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Il est souhaitable de retenir l'ordre de grandeur de ce résultat (vingtaine de litres).

Cas des gaz réels

Les écarts de comportement des gaz réels par rapport au modèle du gaz parfait ont pour origine les faits suivants :

- les molécules de gaz ne sont pas ponctuelles, elles possèdent un volume propre. Le volume offert au gaz est par conséquent inférieur au volume V total.
- Les molécules de gaz ne sont pas sans interaction. Il existe entre elles des forces d'attraction réciproque (forces de VAN DER WAALS, liaisons hydrogène, voir chapitre 5, *Forces intermoléculaires*).

VAN DER WAALS a proposé en 1873 une équation d'état décrivant les gaz réels, sous la forme :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = n^{\text{gaz}} RT$$

pour laquelle a et b sont des termes constants propres à chaque gaz. Le terme b (covolume) est assimilé au volume propre de l'ensemble des molécules de gaz. En cas d'insuffisance de cette dernière équation d'état, il sera possible d'utiliser l'équation d'état dite du Viriel, sous la forme :

$$pV_m^* = RT \left(1 + \frac{A}{V_m^*} + \frac{B}{V_m^{*2}} + \dots\right)$$

pour laquelle A, B, \dots sont des fonctions de la température.

Mélange de gaz parfaits, pression partielle

Nous envisageons ici le mélange de plusieurs gaz parfaits constituant un **mélange parfait de gaz parfaits**. Dans un mélange parfait de gaz parfaits, le mélange de gaz est un gaz parfait et chaque gaz exerce une pression propre égale à celle qu'il exercerait s'il était seul dans le conteneur. Dans le cas du mélange parfait de deux gaz parfaits, nous observons :

$$p = p_1 + p_2 = \sum_{i=1}^{i=2} p_i.$$



Pour observer un mélange parfait de gaz parfaits, il ne suffit pas de mélanger deux gaz parfaits : ainsi le mélange de $\text{HCl}(\text{g})$ supposé gaz parfait avec $\text{NH}_3(\text{g})$ supposé gaz parfait n'engendre pas un gaz parfait. En effet, on observe une réaction chimique (réaction acido-basique) conduisant à la formation de cristaux de chlorure d'ammonium NH_4^+Cl^- .

Définition

La **pression** p_i exercée par le gaz $n^\circ i$ considéré individuellement est appelée **pression partielle** du gaz $n^\circ i$.

Dans le cas du mélange de deux gaz (quantité de matière n_1^{gaz} et n_2^{gaz}) dans une enceinte de volume V à la température T , chaque gaz obéit à l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p_1 = \frac{n_1^{\text{gaz}} RT}{V} \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{n_2^{\text{gaz}} RT}{V}.$$

Ainsi :

$$p = p_1 + p_2 = \frac{(n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}}) RT}{V} = \frac{n^{\text{gaz}} RT}{V}$$

avec n^{gaz} la quantité de matière totale gazeuse. Le rapport $\frac{p_i}{p}$ s'exprime par :

$$\frac{p_1}{p} = \frac{n_1^{\text{gaz}}}{n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}}} = x_1^{\text{gaz}}$$

et :

$$\frac{p_2}{p} = \frac{n_2^{\text{gaz}}}{n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}}} = x_2^{\text{gaz}}.$$

Les grandeurs x_1^{gaz} et x_2^{gaz} sont appelées **fractions molaires** en gaz 1 ou 2 dans le mélange gazeux. Nous remarquons que $x_1^{\text{gaz}} + x_2^{\text{gaz}} = 1$. Les grandeurs x_i^{gaz} sont sans dimension, leur

rôle sera développé et généralisé aux phases autres que les phases gazeuses plus loin dans le chapitre.

Nous généralisons au mélange de N gaz constituant un mélange parfait de gaz parfaits les relations mises en évidence dans le cas du mélange de deux gaz. Dans le cas d'un mélange de N gaz parfaits, nous retiendrons les relations suivantes :

$$p = \sum_{i=1}^{i=N} p_i \quad \text{avec :} \quad p_i = \frac{n_i^{\text{gaz}} RT}{V} = x_i^{\text{gaz}} p \quad \text{et} \quad x_i^{\text{gaz}} = \frac{n_i^{\text{gaz}}}{\sum_{i=1}^{i=N} n_i^{\text{gaz}}}.$$

Exercice résolu

Composition d'un mélange gazeux

Un mélange gazeux est constitué de diazote N_2 et de dioxygène O_2 , la composition de ce mélange est inconnue. La pression du mélange gazeux est égale à $p = 385 \cdot 10^5$ Pa. Grâce à une réaction adaptée, la totalité du dioxygène est écartée du mélange, alors que le diazote demeure inaltéré. On mesure une nouvelle pression $p' = 250 \cdot 10^5$ Pa. Calculer la fraction molaire en diazote et en dioxygène dans le mélange initial.

Réponse :

La pression du mélange initial s'exprime par :

$$p = p(O_2) + p(N_2)$$

tandis que la pression après disparition du dioxygène s'écrit $p' = p(N_2)$. Il vient donc dans le mélange initial :

$$x_{N_2}^{\text{gaz}} = \frac{p(N_2)}{p} = \frac{p'}{p} \quad \text{et} \quad x_{O_2}^{\text{gaz}} = 1 - x_{N_2}^{\text{gaz}}.$$

Application numérique : $x_{N_2}^{\text{gaz}} = 0,649$ et $x_{O_2}^{\text{gaz}} = 0,351$.

1.4 L'état liquide

Caractéristiques physiques de l'état liquide

L'état liquide possède une **faible compressibilité**, un manque de rigidité et une masse volumique élevée par rapport à un gaz. Ainsi dans le cas de l'eau liquide, le passage d'une pression égale à 1 bar à une pression égale à 2 bar ne réduit que faiblement le volume d'eau (environ 0,01 %).

Il existe au sein de la phase liquide des forces attractives qui maintiennent les molécules proches les unes des autres (forces de cohésion type VAN DER WAALS ou liaisons hydrogène, voir chapitre 5, *Forces intermoléculaires*). L'état liquide est un état **fluide condensé, désordonné** sur une grande distance : même s'il peut arriver que quelques molécules s'organisent

de façon régulière sous l'effet des forces de cohésion (forces attractives entre molécules), les molécules d'un liquide possèdent encore une certaine mobilité les unes par rapport aux autres. Trois caractéristiques propres aux liquides peuvent être développées : existence d'une **tension superficielle**, de **capillarité** et d'une **viscosité**.

Définition

On appelle **tension superficielle** la résistance qu'oppose un liquide à l'augmentation de sa surface.

La tension superficielle est une force linéique (force répartie le long d'une ligne), elle est d'autant plus importante que les forces de cohésion internes au liquide sont intenses. Les liquides tendent à adopter des formes qui minimisent leur surface. Les gouttes de liquide tendent par conséquent vers une forme sphérique (forme présentant le plus petit rapport surface/volume).

Définition

On appelle **capillarité** d'un liquide l'ascension spontanée du liquide dans un tube capillaire dans le champ de pesanteur.

Le phénomène de capillarité est imputable à l'existence de forces de cohésion dans le liquide et à l'existence de forces d'adhésion (interaction attractive entre les molécules du liquide et celles de la paroi du récipient contenant le liquide). Si le diamètre du tube contenant le liquide est faible (capillaire), les forces d'adhésion dominent et peuvent permettre une ascension du liquide à une hauteur détectable. Une indication des forces relatives d'adhésion et de cohésion du liquide est la formation d'un **ménisque**, la surface courbe d'un liquide dans un tube étroit. Ainsi, les bords du ménisque de l'eau dans un capillaire de verre sont courbés vers le haut (ils forment une surface concave) parce que les forces d'adhésion entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène ou les groupements -OH présents à la surface du verre ordinaire ont une intensité comparable (voire supérieure) aux forces de cohésion entre molécules d'eau. Dans un liquide comme le mercure, le **ménisque** est convexe (voir figure 1.2). Ce comportement est significatif d'un liquide dont les forces de cohésion sont supérieures aux forces d'adhésion au verre.

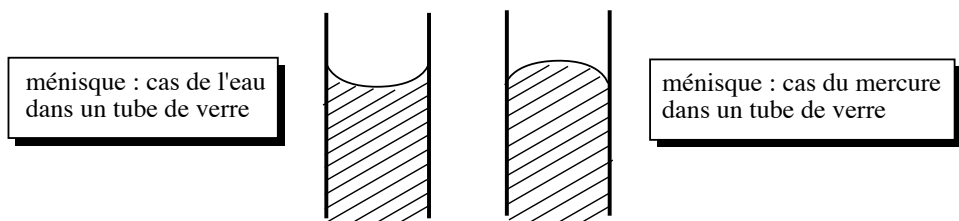


FIGURE 1.2 – Formes possibles du ménisque d'un liquide dans un tube de verre

Définition

La **viscosité** d'un liquide est une mesure de la résistance du liquide à l'écoulement.

Plus la viscosité est élevée, plus l'écoulement du liquide est lent. La viscosité du liquide est une indication de la force des interactions attractives entre molécules liquides. Ainsi, les liquides bénéficiant d'importantes forces de cohésion internes ont souvent une viscosité élevée. Il est cependant difficile de prédire la viscosité parce qu'elle ne dépend pas seulement de la force des interactions, mais aussi de l'aptitude des molécules liquides à changer de position lorsque le fluide s'écoule. Nous citerons à titre d'exemple le glycérol liquide, ou propane-1,2,3-triol, dont les molécules sont fortement associées par liaison hydrogène (cette interaction attractive est décrite au chapitre 5, *Forces intermoléculaires*) et se révèlent lentes à former de nouvelles liaisons hydrogène lorsque le fluide s'écoule. À titre de comparaison, l'eau liquide se révèle peu visqueuse alors que les molécules sont largement liées par liaisons hydrogène. Dans le cas de l'eau, les molécules sont capables de réajuster rapidement le système de liaisons hydrogène qu'elles établissent avec les molécules voisines. La viscosité diminue habituellement lorsque la température augmente. Ainsi, l'eau s'écoule à travers un tube six fois plus vite à 100 °C qu'à 0 °C.

Pression de vapeur saturante d'un liquide

Nous envisageons un liquide *A* pur placé dans un cylindre fermé et maintenu à la température *T*. Le cylindre est muni d'un piston initialement au contact de la surface du liquide. En exerçant une force de traction sur le piston de façon à créer un espace vide au-dessus du liquide, on constate l'apparition de *A* à l'état gazeux au-dessus du liquide, remplissant l'espace dégagé par le mouvement du piston. La pression du gaz *A* situé au-dessus du liquide se stabilise à une valeur constante qui ne dépend que de la nature du liquide et de la température.

Définition

On appelle **pression de vapeur saturante** (ou tension de vapeur) d'un liquide *A* pur, et on note $p^*(A)$ (ou $p^{\text{sat}}(A)$), la pression du gaz sous laquelle on observe la coexistence entre la forme liquide et la forme gazeuse de *A*.

Plus la *valeur numérique* de la pression de vapeur saturante p^* est élevée, plus le liquide présente une forte aptitude à se transformer en gaz. À une température donnée, plus cette pression est élevée, plus le liquide est qualifié de **volatil**. À titre d'exemple, la pression de vapeur saturante de l'éther diéthylique est égale à 587 mbar à $\theta = 20$ °C tandis que la pression de vapeur saturante de l'eau est égale à 23 mbar à la même température. L'éther diéthylique se révèle donc être un liquide bien plus volatil que l'eau, cette conclusion est facilement vérifiable expérimentalement en laissant une bouteille d'éther diéthylique ouverte : en quelques heures, la totalité de l'éther diéthylique se sera évaporée.

Cas particulier : les liquides ioniques

Les solvants liquides sont massivement utilisés dans l'industrie chimique (extraction de produits naturels, synthèse organique). De nombreux solvants présentent des risques d'intoxications car ils possèdent une pression de vapeur saturante élevée : à l'état liquide, ils sont par conséquent capables d'émettre une quantité notable de molécules à l'état gazeux. On a développé une nouvelle classe de liquides appelés **liquides ioniques**. Ces liquides sont capables

de dissoudre des composés organiques mais se retrouvent très peu à l'état gazeux. Un liquide ionique typique est constitué par l'association d'un petit anion et d'un cation organique relativement grand. Nous proposons à la figure 1.3 un exemple de ce type d'association.

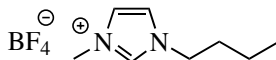


FIGURE 1.3 – Exemple de liquide ionique

Ce composé ne cristallise pas facilement, d'où son état de liquide à température ambiante et pression atmosphérique. L'attraction entre les cations et les anions a pour effet de diminuer considérablement la valeur de la pression de vapeur saturante, réduisant de ce fait la pollution de l'air par le solvant.

Cas particulier : les cristaux liquides

Un liquide, milieu isotrope, est transparent à la lumière (sauf dans le cas où les molécules constitutives du liquide absorbent celle-ci). En 1888, le botaniste Friedrich REINITZER constate que le benzoate de cholestéryle passe à la température de 145,5 °C de l'état solide à un état opaque mais liquide; il se transforme à 178,5 °C en une phase liquide et transparente. Après avoir vérifié la pureté de son échantillon, il postule que le passage de l'état solide à l'état liquide procède ici en deux étapes, mettant en évidence la formation d'une nouvelle phase aux propriétés intermédiaires entre l'état liquide et l'état solide, appelée **crystal liquide**. L'arrangement spatial des molécules n'est ni celui du solide tridimensionnel ni celui du liquide : les cristaux liquides sont des substances qui **coulent** à la manière de liquides visqueux, mais dont les molécules présentent une **disposition ordonnée**. Ce sont des exemples de **mésophases**, états de la matière intermédiaires entre le liquide et le solide. Un exemple typique de cristal liquide est le *para*-azoxyanisole (voir figure 1.4), dont la structure en bâtonnet permet un agencement parallèle.

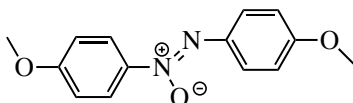


FIGURE 1.4 – Formule du *para*-azoxyanisole

Trois classes de cristaux liquides diffèrent par la disposition de leurs molécules constitutives.

- Phase nématique : il existe une direction de l'espace privilégiée et les molécules sont orientées préférentiellement selon cette direction. Il n'existe pas d'ordre de position mais un ordre d'orientation.
- Phase smectique : l'arrangement spatial s'organise par plans. Dans un plan, les molécules occupent des positions fixes (dans un plan, l'ordre est du type de celui observé dans les solides). Les plans sont indépendants les uns des autres.
- Phase cholestérique : les molécules forment des couches ordonnées, mais les molécules des couches voisines forment des angles différents et la disposition des molécules est hélicoïdale.

La figure 1.5 illustre les différents types de cristaux liquides, en représentant les molécules de façon simplifiée sous forme de bâtonnets.

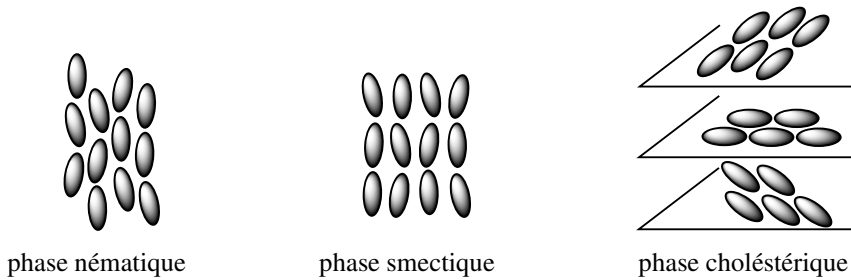



FIGURE 1.5 – Trois types de cristaux liquides

 Le changement d'orientation des molécules d'un cristal liquide peut être provoqué par un champ électrique. Cette propriété est utilisée dans tous les dispositifs LCD (affichage par cristaux liquides : *Liquid Crystal Display*).

1.5 États solides

Le refroidissement d'un liquide conduit à sa solidification.

Solide cristallin

Dans un **solide cristallin**, les molécules, atomes ou ions constitutifs se rangent les uns par rapport aux autres selon une position géométrique **régulière**. Le solide est ainsi constitué par la répétition régulière de **motifs structuraux**. Il est possible de déterminer expérimentalement la position des atomes, ions ou molécules dans un solide cristallin en dirigeant des rayons X sur le cristal. Les électrons de la matière qui reçoivent ces ondes électromagnétiques réémettent des ondes et le signal reçu par l'observateur contient des informations exploitables qui permettent de déterminer la position des atomes dans le solide. Les solides cristallins peuvent être classés en fonction des forces qui unissent les particules dont ils sont constitués.

- Cristaux métalliques : un **solide métallique** est cristallin. La liaison métallique peut être appréhendée en première approximation par l'interaction coulombienne attractive entre les électrons de valence (électrons externes) des atomes métalliques, délocalisés sur la totalité du système cristallin et les ions métalliques positifs résultant du détachement des électrons de valence à partir des atomes du métal.
- Cristaux ioniques : la cohésion d'un **solide ionique** peut s'expliquer par l'attraction électrostatique entre des ions de charges opposés. Dans un cristal ionique, chaque ion est entouré par des ions de charge opposée.
- Cristaux moléculaires : un **solide moléculaire** est constitué par des molécules neutres liées par des forces attractives de type VAN DER WAALS ou liaisons hydrogène (voir chapitre 5, *Forces intermoléculaires*).
- Cristaux covalents : un **solide covalent** (ou macrocovalent) est constitué par des particules maintenues ensemble par liaisons covalentes. Le carbone solide, à l'état de diamant ou de graphite, est un exemple de ce type de structure.

Le solide cristallin donne lieu à une étude précise en deuxième période (voir chapitre 6, *Le solide cristallin*).

Existence de variétés allotropiques

Ce paragraphe est en lien direct avec le paragraphe précédent. Certains solides peuvent exister sous plusieurs formes cristallines aux propriétés physiques pouvant se révéler très différentes alors que la seule modification structurale provient de la disposition spatiale relative des atomes de la phase solide. On parle de **variétés allotropiques**, formes allotropiques, ou allotropes. Les espèces chimiques présentant la propriété d'exister sous plusieurs variétés allotropiques sont dites **polymorphes**.

Ainsi, le carbone solide peut exister notamment sous forme de diamant ou de graphite. Le diamant est un matériau d'une très grande dureté, isolant électrique, utilisé par exemple comme abrasif durable ou couche protectrice des trépan (forets dans l'industrie pétrolière). Le graphite est un solide noir, conducteur électrique, utilisé par exemple dans les mines de crayons. Dans les cristaux métalliques, il peut exister plusieurs variétés allotropiques d'un même élément chimique. Elles sont en général repérées par une lettre grecque. On rencontre ainsi le fer α et le fer γ qui se distinguent par l'arrangement des atomes dans le cristal.

Solide amorphe

Lorsqu'on refroidit rapidement un liquide visqueux, on assiste à la formation d'une structure rigide avant que les molécules n'aient eu le temps de s'orienter de façon régulière et ordonnée. Il s'agit d'un **liquide désordonné figé** par le froid. De tels matériaux sont appelés **solides amorphes**, ou **solides vitreux**. Les solides amorphes se distinguent par l'absence d'un point de fusion net. Un exemple typique de solide de ce type est le verre, obtenu par solidification de la silice fondue. De nombreux polymères donnent lieu à l'état solide à la formation de solides amorphes.

Solide semi-cristallin

La situation du solide semi-cristallin peut être observée dans le cas de phases solides polymères. En effet, la majorité des polymères est incapable de former un solide entièrement cristallin et présente une phase solide intermédiaire entre le solide cristallin et le solide amorphe. Cet état est appelé **état semi-cristallin**.

Le **taux de cristallinité** massique (x_m) correspond à la masse de polymère à l'état cristallin (m_c) rapportée à la masse totale de polymère (m_t) :

$$x_m = \frac{m_c}{m_t}.$$

Lorsque le taux de cristallinité est faible, il se forme des domaines de petites dimensions appelés **cristallites** dispersés dans une matrice amorphe. Ces cristallites correspondent à l'arrangement régulier et ordonné des molécules de polymères. Lorsque le taux de cristallinité est élevé, les zones cristallines s'organisent sous forme de lamelles, la phase amorphe étant rejetée en dehors de ces zones lamellaires.

2 Les transformations de la matière

2.1 Transformation physique. Diagramme d'état (p, T)

Nature d'une transformation physique, exemples

Définition

On appelle **transformation physique** une transformation de l'état physique sans modification de la structure moléculaire ou nucléaire.

Tout changement de phase courant et très facilement observable du type ébullition, fusion ou sublimation est un exemple de transformation physique. Nous fournissons ci-après quelques exemples de transformations physiques moins couramment observables.

Transition vitreuse

Par refroidissement d'un liquide au-dessous de sa température de fusion, la cristallisation peut dans certains cas être évitée si on refroidit le liquide suffisamment rapidement. Le système reste liquide à une température inférieure à la température de fusion. On parle de **liquide surfondu**.

Si on diminue encore la température du système, sa viscosité augmente très fortement et il devient solide (le système se fige). Le système est dans un état appelé **état vitreux**. La transformation du liquide en solide vitreux est la **transition vitreuse**, elle est observée dans des systèmes extrêmement variés : liquides organiques ou inorganiques, protéines, polymères...

Transition entre deux allotropes métalliques : recalescence du fer

Le fer peut exister à l'état solide sous plusieurs formes cristallines : au-dessous de 906 °C il est sous la variété α tandis qu'au-dessus de cette température la variété stable correspond à la variété γ , plus dense que la variété α . On peut montrer expérimentalement la transition entre variétés allotropiques par une expérience simple. Un fil de fer est tendu entre deux potences ; on lui suspend en son milieu une masselotte d'une dizaine de grammes. Les extrémités sont reliées par des connexions à une alimentation électrique, ce qui permet de faire passer un courant de forte intensité dans le fil (de l'ordre de 20 A).

Au fur et à mesure que la température augmente par effet JOULE, le fil se dilate. Comme sa section reste constante, la longueur du fil augmente et la masse descend. Le chauffage est poursuivi jusqu'à ce que le fil devienne rouge, afin d'atteindre une température supérieure à 906 °C. En arrêtant le passage du courant dans le fil, le fil commence à refroidir et se contracte. On voit la masse remonter jusqu'à la température de 906 °C, pour laquelle le fer change de forme allotropique pour passer de la variété γ à la variété α moins dense. Le fil se dilate et la masse redescend alors brusquement. En poursuivant la diminution de température, on constate enfin que le fil recommence à se contracter régulièrement et la masse remonte.

Transition entre deux allotropes métalliques : peste de l'étain

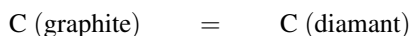
La forme stable de l'étain dans les conditions habituelles de température est l'étain blanc Sn(β). Il s'agit d'un métal blanc largement utilisé. Au-dessous de 12 °C, la forme cristalline Sn(β) devient instable. La forme stable est alors l'étain gris Sn(α). En présence d'un germe, l'étain blanc se transforme alors en étain gris. Cette transformation s'accompagne d'une diminution importante de la densité, et donc d'une augmentation du volume : l'objet subissant

la transformation se fissure, puis devient pulvérulent. Les germes susceptibles de permettre la transition n'existent généralement pas à température positive, ce qui permet la conservation d'objets en étain blanc, la transformation de la forme β en forme α étant très lente.

Le contact par grand froid avec un grain de poussière d'étain gris (germe dont la présence accélère considérablement la vitesse de la transformation $\text{Sn}(\beta) \rightarrow \text{Sn}(\alpha)$) provoque une brusque transition physique entre l'étain blanc et l'étain gris, réduisant en poussière l'objet subissant le phénomène. Ce phénomène est connu sous le nom de peste de l'étain. On raconte que cette peste de l'étain est intervenue durant la retraite de Russie des troupes napoléoniennes, les boutons en étain des uniformes des soldats, ainsi que leur vaisselle ayant été réduits en poussière.

Transition entre deux allotropes du carbone

Le principe de synthèse du diamant artificiel repose sur la transformation physique :



rendue possible à forte température et à forte pression. On utilise une énorme presse hydraulique, permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de 60 000 bar, avec une température voisine de 1400 °C.

Diagramme de phases du corps pur : présentation

Définition

Le **diagramme de phases** d'un corps pur est la représentation graphique des conditions de température T et de pression p auxquelles les différentes phases sont thermodynamiquement stables.

Le plan est divisé en régions correspondant aux **domaines d'existence** de chaque état. Un diagramme de phase laisse apparaître des **frontières** entre domaines. Ces frontières indiquent les conditions de pression et de température pour lesquelles deux phases coexistent (on dit que les deux phases sont en **équilibre**). Nous présentons à la figure 1.6 la forme du diagramme d'état (p, T) pour la plupart des corps purs, à l'exception notable de l'eau.

L'attribution des différentes zones délimitées par les frontières fournies aux domaines d'existence des phases solide, liquide ou gaz est facilement réalisée : à basse pression et/ou forte température, le corps pur est présent à l'état gazeux tandis qu'à forte pression et/ou basse température le corps pur est présent à l'état solide. Tout point situé sur une frontière identifie des conditions (p, T) pour lesquelles il y a coexistence entre deux phases. Il s'agit alors en fait d'une situation d'équilibre dit **équilibre dynamique** : en permanence des molécules du corps pur quittent et gagnent chacune des phases coexistantes, sans pour autant modifier la composition globale du système diphasé.

La frontière notée (V) est appelée **courbe de vaporisation**, la frontière notée (S) est appelée **courbe de sublimation**, et la courbe notée (F) est appelée **courbe de fusion** du corps pur. La courbe de vaporisation entre les domaines d'existence du liquide et du gaz représente une fonction du type $p(T)$ pour laquelle on observe la coexistence entre les phases liquide et

gaz. Il s'agit de la **pression de vapeur saturante** fonction de la température. Nous pouvons interpréter la transformation physique d'un système à partir d'un diagramme d'état (p, T) : voir la figure 1.7.

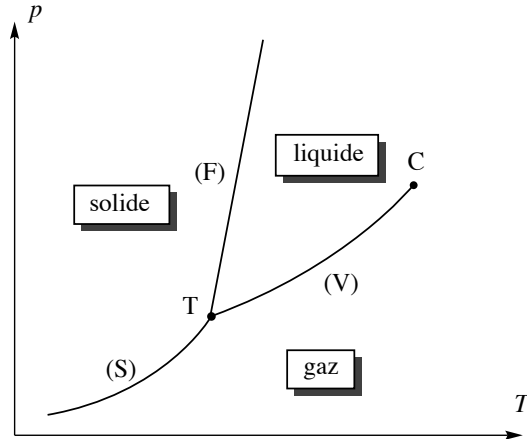


FIGURE 1.6 – Allure générale d'un diagramme de phases (p, T)

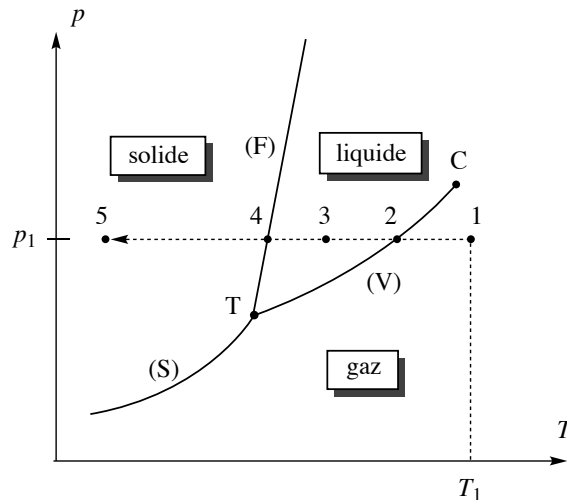


FIGURE 1.7 – Transformation physique étudiée

Le point 1 de coordonnées (T_1, p_1) correspond à la situation du système initial que nous proposons d'étudier. Ce système est entièrement gazeux car le point 1 appartient au domaine d'existence du corps pur gazeux. Ce système fermé (n'échangeant pas de matière avec le milieu extérieur) subit une diminution de la température à pression constante. Le point représentatif de l'état du système sur le diagramme présenté (de coordonnées (p, T)) se déplace sur la droite horizontale d'équation $p = p_1$ et rencontre successivement les points 2, 3, 4 et 5. Au point 2, il y a coexistence de la phase gaz et de la phase liquide (liquéfaction du gaz).

Au point 3, le système ne contient qu'une phase liquide. Au point 4, il y a coexistence de la phase liquide et de la phase solide (solidification du liquide), et au point 5, le système est entièrement solide. Les températures T_2 (au point 2) et T_4 (au point 4) qui peuvent être lues sur un diagramme de phase sont respectivement les **températures d'ébullition** (ou de liquéfaction) et de **fusion** (ou de condensation) du corps pur à la pression d'étude p_1 .

Diagramme de phases du corps pur : points particuliers

Nous repérons deux points particuliers sur le diagramme de phases (p, T) :

- Point T : le point T de coordonnées (p_T, T_T) est appelé **point triple**. Il correspond à la situation de pression et de température pour laquelle les trois phases (solide, liquide, gaz) coexistent.
- Point C : le point C de coordonnées (p_C, T_C) est appelé **point critique**. Il s'agit de l'extrémité de la **courbe de vaporisation** qui s'arrête brusquement. Un fluide très proche de son point critique change de façon continue de l'état liquide à l'état gazeux, causant des fluctuations de densité d'une région à l'autre. Ces fluctuations diffusent fortement la lumière (comme un brouillard) et le système paraît laiteux. Cet effet est appelé **opalescence critique**. Pour des températures supérieures à T_C ou des pressions supérieures à p_C , la phase gaz se confond avec la phase liquide sous forme d'une phase uniforme appelée **fluide supercritique**. Ce fluide supercritique remplit le récipient qui le contient et il n'y a plus d'interface liquide/gaz.

Exemple de diagramme de phases : cas de l'eau

La caractéristique principale du diagramme d'état de l'eau est située sur la **courbe de fusion** (frontière entre les domaines d'existence du solide et du liquide). En effet, la courbe de fusion est décroissante, ce qui signifie que la température de fusion de l'eau diminue au fur et à mesure que la pression augmente (voir figure 1.8). Ce comportement, contraire à celui observé pour la plupart des corps purs, est à corrélérer au fait que la masse volumique de l'eau solide est inférieure à la masse volumique de l'eau liquide. Les coordonnées du point triple et du point critique sont :

$$T (273,2 \text{ K} ; 0,008 \text{ bar}) \quad C (647,2 \text{ K} ; 221,0 \text{ bar}).$$

Pour une pression supérieure à la pression atmosphérique, la température de congélation de l'eau est inférieure à $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Ainsi, si on soumet de la glace à une pression extérieure alors que la température demeure constante, on peut provoquer la transformation de la glace en liquide. Ainsi, en Arctique, il est possible d'observer de l'eau liquide sous les épaisses calottes de glace (parfois plusieurs kilomètres d'épaisseur) même à une température très inférieure à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (la pression est alors considérable).

Le diagramme d'état (p, T) de l'eau permet de comprendre le procédé de **lyophilisation**, qui consiste à éliminer l'eau des aliments (en général d'origine végétale) en vue de leur conservation. En abaissant la température, les aliments gorgés d'eau sont solidifiés à pression constante ($A \rightarrow B$). Une brusque détente produite à température constante (diminution de la pression $B \rightarrow C$) et une augmentation de la température ($C \rightarrow D$) provoquent la sublimation de l'eau. On obtient des aliments exempts d'eau à l'issue de ces transformations successives,