

Bruno Fosset | Jean-Bernard Baudin | Frédéric Lahitète

**CHIMIE**

**MPSI**

**TOUT-EN-UN**

3<sup>e</sup> édition

**DUNOD**

*l'intelligence*

Couverture : création Hokus Pokus, adaptation Studio Dunod

Retrouvez nos ouvrages pour les prépas scientifiques ici



<http://dunod.link/prepassc>

**NOUS NOUS ENGAGEONS EN FAVEUR DE L'ENVIRONNEMENT :**



Nos livres sont imprimés sur des papiers certifiés pour réduire notre impact sur l'environnement.



Le format de nos ouvrages est pensé afin d'optimiser l'utilisation du papier.



Depuis plus de 30 ans, nous imprimons 70% de nos livres en France et 25% en Europe et nous mettons tout en œuvre pour augmenter cet engagement auprès des imprimeurs français.



Nous limitons l'utilisation du plastique sur nos ouvrages (film sur les couvertures et les livres).

© Dunod, 2024  
11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff  
[www.dunod.com](http://www.dunod.com)  
ISBN 978-2-10-086463-8

# Table des matières

Avant-propos . . . . .	xi
Mode d'emploi . . . . .	xiii
<b>1 Transformation de la matière</b>	<b>1</b>
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, exemples . . . . .	13
2.2 Transformations chimiques . . . . .	14
2.3 Description d'un système physico-chimique . . . . .	21
3 Étude de la transformation chimique . . . . .	26
3.1 Équilibre chimique, constante d'équilibre . . . . .	26
3.2 Évolution d'un système vers l'équilibre chimique . . . . .	30
3.3 Calcul des activités à l'équilibre . . . . .	36
3.4 Cas des équilibres physiques, coefficient de partage . . . . .	40
3.5 Cas des systèmes hétérogènes . . . . .	42
3.6 Optimisation d'un procédé chimique . . . . .	43
Synthèse . . . . .	51
Activité Python . . . . .	52
Exercices . . . . .	59
Corrigés . . . . .	70
<b>2 Cinétique chimique</b>	<b>83</b>
1 Concepts fondamentaux de la cinétique chimique . . . . .	83
1.1 Système considéré . . . . .	83
1.2 Vitesse de formation d'un produit, de disparition d'un réactif . . . . .	84
1.3 Vitesse de réaction . . . . .	85
1.4 Équation empirique de vitesse, notion d'ordre . . . . .	86
1.5 Types de réactions chimiques . . . . .	88
2 Méthodes expérimentales . . . . .	89
2.1 Méthodes physiques et chimiques en cinétique . . . . .	90

## TABLE DES MATIÈRES

2.2	Exemples de méthodes physiques . . . . .	92
3	Analyse des résultats expérimentaux . . . . .	94
3.1	Méthode différentielle . . . . .	95
3.2	Méthode des vitesses initiales . . . . .	101
3.3	Méthode d'intégration . . . . .	102
3.4	Temps de demi-réaction, temps de demi-vie . . . . .	110
3.5	Analyse des données . . . . .	111
4	Influence de la température sur la vitesse . . . . .	113
4.1	Résultats expérimentaux . . . . .	113
4.2	Équation d'ARRHENIUS . . . . .	114
4.3	Autres facteurs influençant la vitesse des réactions . . . . .	117
	Synthèse . . . . .	118
	Exercices . . . . .	120
	Corrigés . . . . .	137
<b>3</b>	<b>Modèle de LEWIS des molécules et des ions</b>	<b>153</b>
1	Structure des atomes . . . . .	153
1.1	L'échelle atomique . . . . .	153
1.2	Cadre théorique de la description de la structure des atomes . . . . .	154
1.3	Les électrons dans les atomes . . . . .	154
1.4	La classification périodique . . . . .	155
1.5	Électronégativité des atomes . . . . .	157
2	Association d'atomes : molécules et ions . . . . .	158
2.1	Stabilité des structures polyatomiques ; énergie de liaison . . . . .	158
2.2	Géométrie des molécules et des ions . . . . .	159
3	Modèle de LEWIS des molécules et des ions . . . . .	160
3.1	Introduction : les modèles de la liaison chimique . . . . .	160
3.2	Électrons de valence des atomes des blocs <i>s</i> et <i>p</i> . . . . .	160
3.3	Octet des composés monoatomiques stables . . . . .	160
3.4	Partage des électrons de valence ; symbolisme de LEWIS . . . . .	160
3.5	Règle de l'octet . . . . .	161
3.6	Symboles de LEWIS . . . . .	161
3.7	Nombre total d'électrons et de paires de valence . . . . .	162
3.8	Représentation de LEWIS des molécules simples . . . . .	162
3.9	Liaisons multiples . . . . .	163
3.10	Composés déficitaires en électrons . . . . .	165
3.11	Charges formelles . . . . .	165
3.12	Composés présentant des électrons non appariés . . . . .	169
3.13	Dépassement de la règle de l'octet ; hypervalence . . . . .	170
3.14	Molécules possédant des atomes du bloc <i>d</i> . . . . .	172
3.15	Représentations de LEWIS et réactivité chimique . . . . .	173
4	Mésomérie . . . . .	173
4.1	Plusieurs représentations de LEWIS possibles . . . . .	173
4.2	Délocalisation des électrons . . . . .	173

4.3	Formes mésomères et structure électronique . . . . .	174
4.4	Symbole de mouvement électronique . . . . .	175
5	Polarité des molécules . . . . .	177
5.1	Notion de moment dipolaire électrostatique . . . . .	177
5.2	Moment dipolaire d'une distribution de charge . . . . .	178
5.3	Moment dipolaire des molécules diatomiques . . . . .	178
5.4	Molécules polyatomiques . . . . .	179
5.5	Influence de la géométrie sur le moment dipolaire . . . . .	179
	Synthèse . . . . .	180
	Exercices . . . . .	181
	Corrigés . . . . .	187
<b>4</b>	<b>Forces intermoléculaires</b>	<b>197</b>
1	Existence de forces intermoléculaires . . . . .	197
1.1	La nécessaire modélisation des systèmes étudiés . . . . .	197
1.2	Interactions engageant un ion . . . . .	198
1.3	Interactions entre un ion et un dipôle mobile . . . . .	199
1.4	Interactions entre molécules polaires . . . . .	199
1.5	Interactions entre molécules polaires et non polaires . . . . .	200
1.6	Interaction de dispersion . . . . .	202
1.7	Interaction d'attraction totale, interaction de répulsion . . . . .	203
1.8	Existence de la liaison hydrogène . . . . .	204
1.9	Effets des différentes interactions intermoléculaires . . . . .	205
2	Caractéristiques des solvants, dissolution . . . . .	211
2.1	Caractéristiques d'un solvant . . . . .	211
2.2	Dissolution d'un composé, solvatation . . . . .	214
2.3	Solubilité d'un constituant, miscibilité entre deux solvants . . . . .	216
2.4	Propriétés de conduction électrique dans un solvant . . . . .	217
2.5	Choix d'un solvant, chimie verte . . . . .	222
3	Utilisations des solvants (extraction, purification) . . . . .	223
3.1	Extraction liquide-liquide . . . . .	223
3.2	Recristallisation . . . . .	226
3.3	Chromatographie sur couche mince (CCM) . . . . .	227
3.4	Catalyse par transfert de phase (CTP) . . . . .	229
	Synthèse . . . . .	231
	Exercices . . . . .	233
	Corrigés . . . . .	239
<b>5</b>	<b>Le solide cristallin</b>	<b>245</b>
1	La cristallographie . . . . .	245
1.1	Aperçu historique . . . . .	245
1.2	L'étude expérimentale des cristaux . . . . .	246
2	Le cristal parfait . . . . .	248
2.1	Définitions . . . . .	248

TABLE DES MATIÈRES

2.2	Mailles . . . . .	249
2.3	Motif . . . . .	251
3	Origine de la cohésion des solides . . . . .	252
3.1	Unité et diversité des solides . . . . .	254
3.2	Cristaux métalliques . . . . .	254
3.3	Cristaux ioniques . . . . .	256
3.4	Cristaux covalents . . . . .	258
3.5	Cristaux moléculaires . . . . .	260
3.6	Validité des modèles structuraux . . . . .	262
4	Cristaux métalliques . . . . .	263
4.1	Définitions . . . . .	264
4.2	Principe de construction des assemblages compacts . . . . .	265
4.3	Structure cubique faces centrées ( <i>c.f.c.</i> ) . . . . .	266
4.4	Structure hexagonale compacte ( <i>h.c.</i> ) . . . . .	272
4.5	Assemblage non compact : structure cubique centrée ( <i>c.c.</i> ) . . . . .	276
4.6	Structures cristallines des principaux métaux . . . . .	278
4.7	Les alliages . . . . .	280
5	Cristaux covalents . . . . .	283
5.1	Le diamant . . . . .	283
5.2	Le graphite . . . . .	285
6	Cristaux ioniques . . . . .	287
6.1	Généralités . . . . .	287
6.2	Structures AB . . . . .	288
6.3	Structure type CsCl . . . . .	289
6.4	Structure type NaCl . . . . .	290
6.5	Structure type ZnS . . . . .	291
7	Cristaux moléculaires . . . . .	292
	Synthèse . . . . .	295
	Exercices . . . . .	297
	Corrigés . . . . .	312
<b>6</b>	<b>Équilibres acido-basiques – Titrages</b>	<b>333</b>
1	Équilibres acido-basiques, généralités . . . . .	333
1.1	Définitions préliminaires, constantes d'équilibre . . . . .	333
1.2	Force d'un acide ou d'une base . . . . .	338
1.3	Diagrammes de prédominance . . . . .	340
1.4	Diagramme de distribution des espèces . . . . .	341
1.5	Échange de proton $H^+$ : prévision du sens d'échange . . . . .	344
2	Méthode de la réaction prépondérante . . . . .	346
2.1	Définitions : réaction prépondérante, solution équivalente . . . . .	347
2.2	Mise en œuvre simplifiée de la méthode . . . . .	347
2.3	Un premier exemple simple . . . . .	349
3	État final d'équilibre : acides et bases . . . . .	350
3.1	Monoacides et monobases forts dans l'eau . . . . .	350

3.2	Acides faibles, bases faibles . . . . .	350
4	État final d'équilibre : ampholytes, mélanges . . . . .	354
4.1	Ampholyte (espèce amphotère) . . . . .	354
4.2	Mélange acide faible/base conjuguée . . . . .	355
4.3	Mélange acide faible/base non conjuguée . . . . .	356
4.4	Mélange quelconque : exemple . . . . .	358
5	Titrages acido-basiques . . . . .	358
5.1	Généralités sur les titrages . . . . .	358
5.2	Incertitudes en chimie des solutions . . . . .	360
5.3	Suivi pH-métrique ou conductimétrique d'un titrage . . . . .	365
5.4	Titration acide fort/base forte . . . . .	366
5.5	Titration d'un acide faible par une base forte . . . . .	374
5.6	Solutions tampons, pouvoir tampon . . . . .	380
5.7	Titration de polyacides (polybases) ou de mélanges d'acides (de bases) . . . . .	381
6	Détermination d'une constante d'acidité . . . . .	387
6.1	Résultat conductimétrique, titrages . . . . .	387
6.2	Méthode spectrophotométrique . . . . .	388
7	Mise en oeuvre expérimentale et simulation, première étude d'un déchet minier acide . . . . .	389
7.1	Expérience réalisée, résultats . . . . .	389
7.2	Interprétation, incertitude par la méthode Monte-Carlo . . . . .	390
7.3	Simulation du titrage d'un acide sulfurique au contact d'ions sulfure . . . . .	392
	Synthèse . . . . .	394
	Exercices . . . . .	396
	Corrigés . . . . .	414
<b>7</b>	<b>Équilibres de solubilité</b>	<b>437</b>
1	Équilibre hétérogène en solution aqueuse . . . . .	437
1.1	Conditions d'existence d'un solide . . . . .	437
1.2	Diagrammes d'existence/absence de solide . . . . .	440
1.3	Un premier diagramme de distribution des espèces . . . . .	441
1.4	Solubilisation d'un gaz . . . . .	442
1.5	Solubilité, calcul de solubilité dans l'eau pure . . . . .	444
2	Effet d'ion commun. Influence sur la solubilité . . . . .	445
2.1	Exemple, mise en évidence . . . . .	445
2.2	Généralisation, loi de modération . . . . .	445
3	Intervention des réactions de complexation . . . . .	446
3.1	Existence de complexes . . . . .	446
3.2	Mise en évidence expérimentale . . . . .	447
3.3	Généralisation, écriture de la réaction prépondérante . . . . .	448
3.4	Application : solubilité en milieu complexant . . . . .	449
3.5	Exploitation d'une réaction prépondérante de redissolution . . . . .	449
4	Influence du pH sur la solubilité . . . . .	450
4.1	Loi de modération - Réaction prépondérante généralisée . . . . .	450

TABLE DES MATIÈRES

4.2	Exemples . . . . .	451
4.3	Cas des hydroxydes - Hydroxydes amphotères . . . . .	456
5	Titrages par précipitation . . . . .	462
5.1	Principe du titrage . . . . .	462
5.2	Expression $pAg = f(v)$ . . . . .	464
5.3	Détermination du point équivalent, suivi du titrage . . . . .	465
5.4	Méthode de VOHLARD . . . . .	468
5.5	Titration de mélanges . . . . .	468
5.6	Titration du mélange $H_3O^+/Mg^{2+}$ . . . . .	470
6	Mise en œuvre expérimentale . . . . .	471
6.1	Résultats expérimentaux . . . . .	471
6.2	Interprétation . . . . .	472
	Synthèse . . . . .	475
	Exercices . . . . .	477
	Corrigés . . . . .	492
<b>8</b>	<b>Oxydoréduction</b> . . . . .	<b>511</b>
1	Généralités sur l'oxydoréduction . . . . .	511
1.1	Transfert électronique, vocabulaire . . . . .	511
1.2	Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction . . . . .	514
1.3	Nombres d'oxydation . . . . .	516
1.4	Vocabulaire . . . . .	522
2	Étude des piles . . . . .	523
2.1	Définitions, structure d'une pile . . . . .	523
2.2	Étude de la pile DANIELL . . . . .	524
2.3	Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction . . . . .	526
2.4	Application à la pile DANIELL, capacité d'une pile . . . . .	530
3	Types d'électrodes . . . . .	532
3.1	Électrodes de première espèce . . . . .	532
3.2	Électrodes de deuxième espèce . . . . .	534
3.3	Électrodes de troisième espèce . . . . .	536
4	Prévision du sens de réaction . . . . .	537
4.1	Diagrammes de prédominance ou d'existence . . . . .	537
4.2	Tracé d'un diagramme de distribution (répartition) . . . . .	539
4.3	Prévision du sens d'échange d'électrons, calculs de $K_T^o$ . . . . .	542
4.4	Stabilité d'un nombre d'oxydation . . . . .	547
4.5	Détermination d'un potentiel standard inconnu . . . . .	547
5	Titrages par réaction d'oxydoréduction . . . . .	552
5.1	Titration d'une solution d'ions $Fe^{2+}$ par des ions $Ce^{4+}$ . . . . .	552
5.2	Titration des ions $Fe^{2+}$ par les ions $MnO_4^-$ . . . . .	556
6	Mise en œuvre expérimentale . . . . .	558
6.1	Buts, expériences réalisées . . . . .	558
6.2	Exploitations des expériences réalisées . . . . .	562
	Synthèse . . . . .	568



Exercices . . . . .	570
Corrigés . . . . .	583
<b>9 Diagrammes potentiel-pH</b>	<b>603</b>
1 Tracé du diagramme $E$ -pH de l'eau . . . . .	603
1.1 Convention de tracé . . . . .	604
1.2 Diagramme $E$ -pH de l'eau, tracé du diagramme . . . . .	605
2 Diagramme $E$ -pH du fer . . . . .	607
2.1 Conventions, diagramme de situation . . . . .	607
2.2 Frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent . . . . .	611
2.3 Utilisation du diagramme . . . . .	613
3 Diagramme $E$ -pH du zinc . . . . .	616
3.1 Conventions, diagramme de situation . . . . .	616
3.2 Équations des frontières . . . . .	618
3.3 Utilisation du diagramme . . . . .	619
4 Diagramme $E$ -pH du cuivre . . . . .	620
4.1 Conventions, diagramme de situation . . . . .	620
4.2 Équations des frontières . . . . .	622
5 Utilisation : analyse d'un protocole expérimental . . . . .	626
5.1 Protocole expérimental et résultat obtenu . . . . .	626
5.2 Interprétation, lecture de diagrammes $E$ -pH . . . . .	626
Synthèse . . . . .	630
Exercices . . . . .	631
Corrigés . . . . .	646
<b>Index des scripts Python</b>	<b>659</b>
<b>Index</b>	<b>661</b>



# 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 méthode et d'exigence 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<sup>e</sup> 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<sup>e</sup> 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 neuf 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 en marge. Les scripts Python présentés dans l'ouvrage ont été testés par les auteurs et sont accompagnés de commentaires pour en faciliter la compréhension. Nous vous invitons à tester vous-mêmes les scripts afin de maîtriser la programmation. 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.

Nous espérons que vous partagerez notre intérêt, voire notre passion, pour la chimie.

Bon travail et bonne réussite.

Les auteurs.

## « Mode d'emploi » d'un chapitre

Une introduction présente le sujet traité et le plan suivi.

### Forces intermoléculaires et propriétés des solvants

4

Les **liaisons physiques** résultent des forces intermoléculaires qui s'exercent entre molécules, atomes ou ions distincts, par opposition à la liaison chimique qui s'exerce entre atomes dans la molécule (ou l'ion). L'intensité des liaisons physiques est moindre que celle des liaisons covalentes, mais leur portée s'étend sur de grandes distances pouvant atteindre l'intégralité d'un milieu. Nous étudions dans ce chapitre l'existence des interactions physiques, en abordant notamment le cas particulier important de la **liaison hydrogène**. Nous développerons comment la présence de liaisons physiques explique la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. Les solvants moléculaires sont étudiés ici, en abordant un

Les définitions importantes sont encadrées, certaines remarques sont repérées par une loupe et certaines erreurs fréquentes sont signalées par un symbole de danger.

#### Définition

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



Sauf indication contraire, tous les gaz considérés dans les problèmes et les exercices sont 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).

Une synthèse détaille les savoirs, savoir-faire et mots-clés à maîtriser...

#### SYNTHÈSE

##### SAVOIRS

- Existence d'un équilibre hétérogène entre espèce solvatée et espèce solide.
- Constante d'équilibre  $K_s$ , produit de solubilité d'un solide ionique.
- Diagramme d'existence d'un solide.
- Solubilité : définition et mode de calcul.
- Effet d'ion commun.
- Influence des réactions de complexation sur la solubilité d'un solide.
- Influence du pH sur la solubilité d'un solide.
- Existence d'hydroxydes métalliques amphotères.

Une « activité Python » spécifique peut compléter les applications Python présentes dans le chapitre.

### Activité Python : conversion du méthane

L'utilisation de méthodes numériques en chimie est souvent rendue nécessaire par la nature des équations numériques à résoudre. En thermodynamique, la détermination des états d'équilibre conduit très souvent à la résolution d'équations polynomiales de degré élevé. La situation se complique lorsqu'il y a deux ou plusieurs équations simultanées. Ce point est illustré dans l'étude qui suit.

*Avertissement* : cette partie, pour être pleinement profitable au lecteur, nécessite une maîtrise raisonnable des développements limités et de la programmation en Python.

En plus des exercices résolus se trouvant au sein du cours, des tests ainsi que des exercices dont la difficulté est traduite par des étoiles sont proposés en fin de chapitre.

#### 5.1 Cristal de diiode (★)

Le diiode  $I_2$  cristallise suivant un système orthorhombique (parallélépipède rectangle) à faces centrées. Les paramètres de maille sont  $a = 725$  pm,  $b = 977$  pm et  $c = 478$  pm.

1. Quelle est la nature du cristal de diiode ?
2. Quelle est la population de la maille orthorhombique conventionnelle du diiode ?
3. Quelle est la densité du diiode solide ?

*Données* : Constante d'AVOGADRO  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;  
Masse molaire atomique  $M(I) = 126,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Tous les exercices sont entièrement corrigés.

## CORRIGÉS

### TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.C ; 2.A ; 3.B ; 4.B ; 5.A ; 6.A ; 7.B ; 8.B ; 9.C.

#### 6.1 Indicateur coloré

1. Un indicateur coloré acido-basique est un acide faible engagé dans un couple acido-basique de constante d'acidité  $K_A$ , dont la forme acide et la base conjuguée sont de couleur différente. Si le pH du milieu est inférieur à  $pK_A - 1$ , la forme acide est majoritaire et la solution a la couleur de la forme acide. Si le pH du milieu est supérieur à  $pK_A + 1$ , la forme basique est majoritaire et la solution a la couleur de la forme basique.



# 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) 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). L'utilisation du langage de programmation Python sera présenté, il permet de déterminer facilement l'état final d'un système siège d'une transformation chimique.

## 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  $0\text{ °C}$  et l'eau liquide bout (vapeur d'eau) à  $100\text{ °C}$  (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 facilement accessibles à l'expérience. Nous résumons ci-après (figure 1.1) les noms des différents changements d'état d'agrégation de la matière.

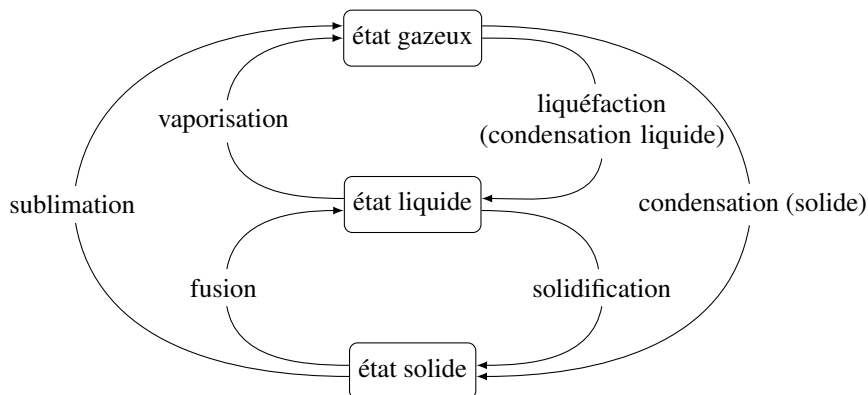


FIGURE 1.1 – Les différents changements d'état de la matière

### 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 ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ) 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 4 (*Forces intermoléculaires et propriétés des solvants*).

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  $n^{\text{gaz}}$  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  $\text{m}^3$  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  $10^5 \text{ Pa}$ , de sorte que l'hypothèse d'un comportement de gaz parfait n'occasionne généralement que de faibles erreurs.



Sauf indication 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  $\text{N}_2$  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 4, *Forces intermoléculaires et propriétés des solvants*).

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

$$\left( p + \frac{a}{V_m^{*2}} \right) (V_m^* - b) = RT$$

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  $\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$ .

### Définition

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

Dans le cas du mélange de deux gaz (quantité de matière  $n_1^{\text{gaz}}$  et  $n_2^{\text{gaz}}$ ) 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  $n^{\text{gaz}}$  la quantité de matière totale gazeuse. Le rapport  $\frac{p_i}{p}$  s'exprime par :

$$\frac{p_1}{p} = \frac{n_1^{\text{gaz}}}{n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}}} = x_1^{\text{gaz}} \quad \text{et} \quad \frac{p_2}{p} = \frac{n_2^{\text{gaz}}}{n_1^{\text{gaz}} + n_2^{\text{gaz}}} = x_2^{\text{gaz}}.$$

Les grandeurs  $x_1^{\text{gaz}}$  et  $x_2^{\text{gaz}}$  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  $x_i^{\text{gaz}}$  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  $\text{N}_2$  et de dioxygène  $\text{O}_2$ , la composition de ce mélange est inconnue. La pression du mélange gazeux est égale à  $p = 385.10^5$  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  $p' = 250.10^5$  Pa. Calculer la fraction molaire en diazote et en dioxygène dans le mélange initial.

**Réponse :**

La pression du mélange initial s'exprime par :

$$p = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2)$$

tandis que la pression après disparition du dioxygène s'écrit  $p' = p(\text{N}_2)$ . Il vient donc dans le mélange initial :

$$x_{\text{N}_2}^{\text{gaz}} = \frac{p(\text{N}_2)}{p} = \frac{p'}{p} \quad \text{et} \quad x_{\text{O}_2}^{\text{gaz}} = 1 - x_{\text{N}_2}^{\text{gaz}}.$$

Applications numériques :  $x_{\text{N}_2}^{\text{gaz}} = 0,649$  et  $x_{\text{O}_2}^{\text{gaz}} = 0,351$ .

## 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 4, *Forces intermoléculaires et propriétés des solvants*). 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.

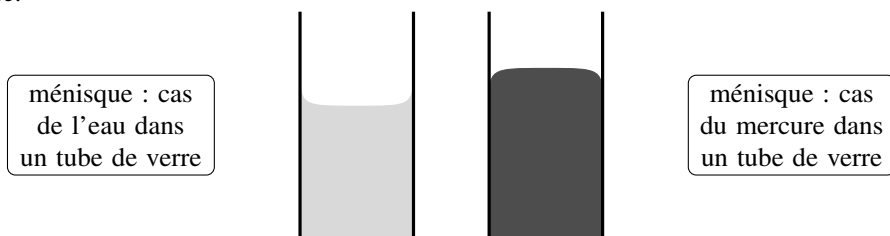


FIGURE 1.2 – Formes possibles du ménisque d’un liquide dans un tube de verre

**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 4, *Forces intermoléculaires et propriétés des solvants*) 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.

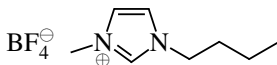


FIGURE 1.3 – Exemple de liquide ionique

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.

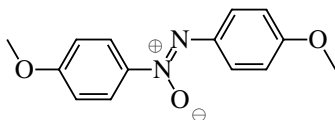


FIGURE 1.4 – Formule du *para*-azoxyanisole

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 présente différents types de cristaux liquides, en représentant les molécules de façon simplifiée sous forme de bâtonnets.



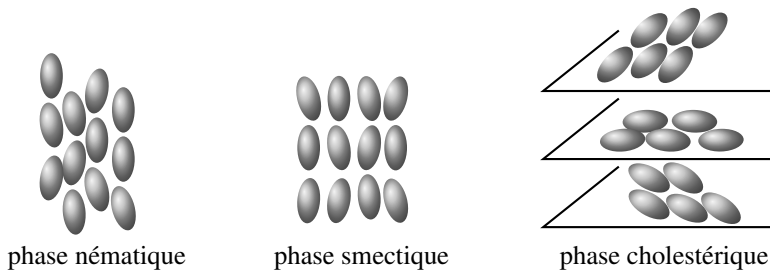


FIGURE 1.5 – Trois types de cristaux liquides



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 4, *Forces intermoléculaires et propriétés des solvants*).
- 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 (voir chapitre 5, *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  $\alpha$  et le fer  $\gamma$  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, 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  $\alpha$  tandis qu'au-dessus de cette température la variété stable correspond à la variété  $\gamma$ , plus dense que la variété  $\alpha$ . 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  $\gamma$  à la variété  $\alpha$  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

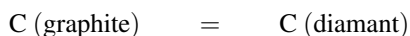
La forme stable de l'étain dans les conditions habituelles de température est l'étain blanc  $\text{Sn}(\beta)$ . Il s'agit d'un métal blanc largement utilisé. Au-dessous de 12 °C, la forme cristalline  $\text{Sn}(\beta)$  devient instable. La forme stable est alors l'étain gris  $\text{Sn}(\alpha)$ . 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  $\beta$  en forme  $\alpha$  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.

## 2.2 Transformations chimiques

### Définition

À l'occasion d'une **transformation chimique**, il y a réorganisation des atomes d'une ou plusieurs substances. On observe la rupture et la formation de nouvelles liaisons entre atomes.

Il est important de ne pas oublier qu'à l'occasion d'une transformation chimique, les atomes ne sont ni détruits ni créés. Une équation dite **équation chimique**, **équation-bilan**, ou plus simplement **bilan** traduit la réorganisation des atomes observée.

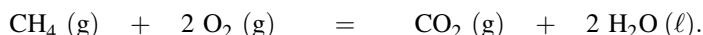
### Bilan d'une transformation chimique, nombres stœchiométriques

L'équation-bilan informe sur :

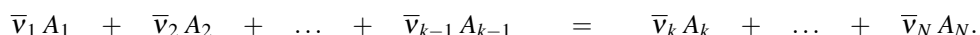
- la nature des **réactifs** (formule chimique et état physique) placés à gauche du bilan (à gauche d'un signe =);
- la nature des **produits** (formule chimique et état physique) placés à droite du bilan (à droite d'un signe =);
- les **proportions** dans lesquelles les réactifs réagissent et les **proportions** dans lesquelles les produits se forment.

Remarquons ici que nous supposons implicitement que la réaction chimique est écrite dans le sens d'observation des évolutions : les espèces dont on observe la disparition sont regroupées dans la catégorie réactifs et les espèces dont on observe la formation sont regroupées dans la catégorie produits. Ce choix d'écriture, même s'il n'est pas obligatoire, est évidemment le plus fréquent. Une équation-bilan est convenablement **équilibrée** lorsqu'on observe le même nombre de chaque type d'atomes de chaque côté du signe = qui sépare les réactifs

et les produits. Le choix des nombres stœchiométriques qui satisfont ce critère comporte une part d'arbitraire : toute multiplication par un même nombre de l'ensemble des nombres stœchiométriques conduit à un nouvel ensemble qui convient pour décrire la transformation de la matière. À titre d'exemple, nous proposons l'équation-bilan suivante (réaction de combustion du méthane) :



Nous remarquons que l'état physique des participants est précisé entre parenthèses : cela revient à ajouter entre parenthèses la phase à laquelle appartient l'espèce chimique. Ainsi (g) signifie gaz, (s) signifie solide, (ℓ) signifie liquide, et (aq) est utilisé pour désigner une espèce soluté en solution dans le solvant eau. De façon générale, une équation-bilan s'écrit sous la forme générale :



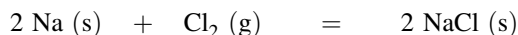
Les coefficients  $\bar{v}_i$  sont les **nombre stœchiométriques** (ou **coefficients stœchiométriques arithmétiques**) (toujours positifs). Parmi les espèces chimiques notées ici  $A_i$ , il est usuel de distinguer celles du membre de gauche ( $i$  compris entre 1 et  $k-1$ ), appelées **réactifs** (et parfois réactants) de celles du membre de droite ( $i$  compris entre  $k$  et  $N$ ), appelées **produits**. Afin d'introduire mathématiquement cette distinction (deux catégories), il est usuel d'introduire des **nombre stœchiométriques** (ou **coefficients stœchiométriques algébriques**) (affectés d'un signe)  $v_i$  tels que :

$$\begin{aligned} v_i &= \bar{v}_i & \text{si } i \geq k & \text{(pour les produits);} \\ v_i &= -\bar{v}_i & \text{si } i < k & \text{(pour les réactifs).} \end{aligned}$$

Cette algébrisation des coefficients permet l'écriture de l'équation-bilan sous la forme :

$$0 = \sum_i v_i A_i$$

avec  $A_i$  le constituant chimique intervenant dans le bilan avec le **nombre stœchiométrique** (ou coefficient stœchiométrique) **algébrique**  $v_i$ . À titre d'exemple nous proposons le bilan :



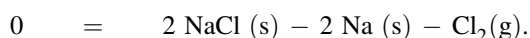
et nous indiquons les valeurs des **nombre stœchiométriques** (ou coefficients stœchiométriques) **arithmétiques** :

$$\bar{v}(\text{NaCl}) = 2 \quad ; \quad \bar{v}(\text{Na}) = 2 \quad ; \quad \bar{v}(\text{Cl}_2) = 1.$$

Les **nombre stœchiométriques** (ou coefficients stœchiométriques) **algébriques** sont égaux à :

$$v(\text{NaCl}) = 2 \quad ; \quad v(\text{Na}) = -2 \quad ; \quad v(\text{Cl}_2) = -1.$$

Le bilan proposé est équivalent à un bilan écrit sous la forme :



### Avancement de la réaction, existence d'un réactif limitant

Pour traduire l'évolution d'un système chimique subissant une transformation chimique, on introduit une grandeur notée  $\xi$ , appelée **avancement de la réaction**, homogène à une quantité de matière. Le système avant évolution est préparé par introduction des quantités de matière  $n_i^0$  en chacun des constituants  $A_i$ . La grandeur :

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

avec  $n_i$  quantité de matière en constituant  $A_i$  observée lors de la mesure de l'avancement  $\xi$  et  $\nu_i$  **nombre stœchiométrique algébrique** relatif au constituant  $A_i$  est indépendante du constituant  $A_i$  participant au bilan étudié, et rend compte de la progression de la réaction.

Nous retiendrons la relation (équivalente) fournissant la quantité de matière en constituant  $A_i$  en fonction de l'avancement sous la forme :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi.$$



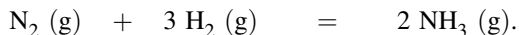
Le choix des quantités de matière initiales  $n_i^0$  est à la libre convenance de l'opérateur, et ne peut en aucun cas être imposé par les nombres stœchiométriques.

L'établissement du **tableau d'avancement** de la réaction consiste à indiquer au-dessous des participants les quantités de matière initiales des différents constituants chimiques, puis indiquer les quantités de matière des différents constituants chimiques pour un avancement  $\xi$ . Une augmentation de l'avancement  $\xi$  traduit une évolution de la gauche vers la droite du bilan (formation effective des produits et disparition effective des réactifs). C'est la situation rencontrée dans la majorité des cas.

### Exercice résolu

#### Tableau d'avancement d'une réaction

On envisage un réacteur à l'intérieur duquel a lieu la réaction d'équation-bilan :



Le système initial est un mélange équimolaire de diazote, dihydrogène et ammoniac, la quantité de matière de chacun des participants est notée  $n_0$ . Établir le tableau d'avancement du système en fonction de l'avancement  $\xi$  et de la quantité de matière  $n_0$ .

#### Réponse :

Nous dressons le tableau d'avancement en utilisant la relation :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi.$$