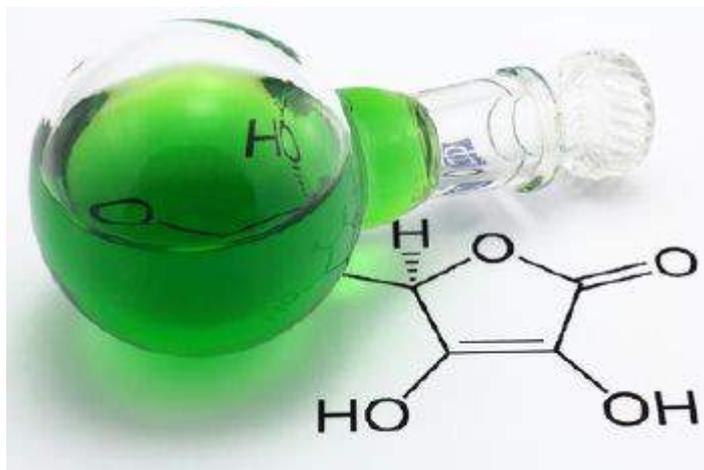


# Transformation de la matière

## Chap 1 – Etats physiques et transformations de la matière

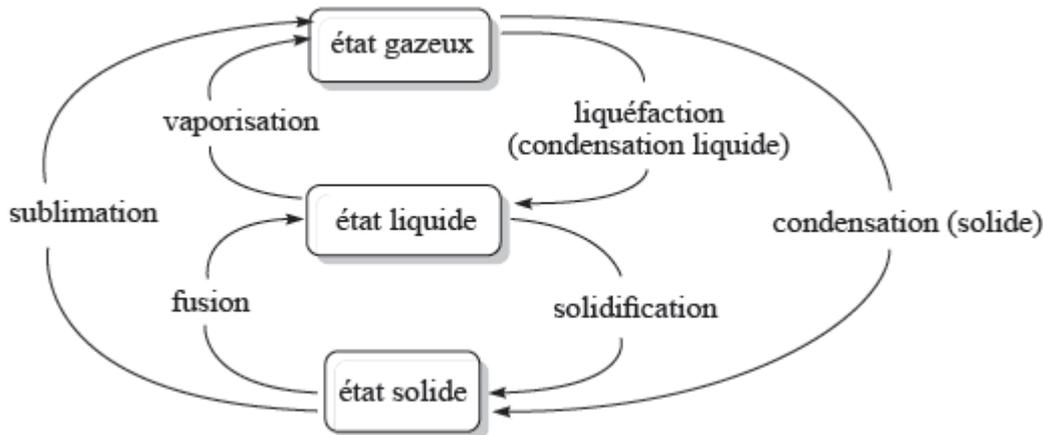


*Un état de la matière nommé supercritique ouvre des perspectives très intéressantes pour la chimie organique...*

# 1. Les états de la matière

## Etats d'agrégation

L'eau 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 d'un état à un autre peut être obtenue par un changement de température et ou de pression. Toutes les espèces chimiques peuvent exister sous ces trois états d'agrégation, même si les conditions peuvent être difficiles.



## 2. Le gaz (parfait)

Un gaz est un état où la matière occupe uniformément le récipient qui la contient.

Il s'agit de l'état de la matière le plus désordonné et le plus dispersé.

Les gaz exercent une pression  $P$  sur les parois des récipients qui les contiennent.

$$P = \frac{F}{s}$$

Si la Force  $F$  exercées par le gaz est en Newton et la surface  $s$  sur laquelle s'exerce cette force est en  $m^2$ , alors la pression  $P$  est donnée en Pascal.

NB : 1 bar =  $1 \cdot 10^5$  Pa

### Modèle du gaz parfait

- Les molécules constituant le gaz sont considérées comme ponctuelles ;
- Les chocs entre les molécules de gaz sont négligés ;
- Les chocs avec les parois sont élastiques ;
- La constitution du gaz est homogène en tout point du milieu.

### Equation d'état du gaz parfait

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$P$  : pression totale du gaz dans le récipient (en Pa)

$V$  : volume du récipient, donc du gaz (en  $m^3$ )

$n$  : quantité de matière (en mol)

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

$T$  : température absolue du gaz (en K)

$$T = \theta + 273,15$$

$\theta$  : température en  $^{\circ}\text{C}$ .

Il existe d'autres unités de pression :  
1 bar =  $1,0000 \cdot 10^5$  Pa      1 atm = 101325 Pa      1 atm = 760 mm Hg.

### Volume Molaire

Le volume molaire  $V_m$  d'un gaz est le volume occupé par une mole de ce gaz.

D'après la loi des gaz parfaits, nous obtenons donc :

$$V_m = \frac{RT}{P}$$

### Mélange de gaz

La pression partielle  $p_i$  du constituant  $A_i$  est la pression qui régnerait dans le récipient si le gaz était seul :

$$p_i = x_i \cdot P = \frac{n_i}{n} \cdot P$$

#### Loi de Dalton :

La pression totale  $P$  d'un mélange idéal de gaz parfaits est la somme des pressions partielles  $p_i$  de l'ensemble des gaz:

$$P = \sum_i p_i = \left( \sum_i n_i \right) \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

La pression totale  $P$  est facilement mesurable au contraire des pressions partielles  $p_i$ .

## 3. Les liquides

L'état liquide est un état compact pour lequel les lacunes entre les entités sont de l'ordre de la taille de ces entités, mais reste un état désordonné de la matière.

### Mélange idéal de liquides

Pour un mélange de plusieurs composés parfaitement miscibles à l'état liquide, on parle de mélange idéal.

On peut alors définir pour chaque constituant  $i$  de ce mélange une fraction molaire ou massique.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \text{et} \quad w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$$

### Solutions infiniment diluées

Dans de telles solutions idéales, les molécules de solutés ne sont en interaction qu'avec les molécules de solvant en très large excès.

Plutôt qu'utiliser les fractions molaires ou massiques, on préfère utiliser les concentrations molaires ou massiques.

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad \text{et} \quad \chi_i = \frac{m_i}{V}$$

Attention à ne pas confondre la concentration en soluté apporté avec la concentration réelle des entités dans la solution.

### Masse volumique et densité

Pour les états condensés, on utilise l'eau comme référence.

$$d_i = \frac{\rho_i}{\rho_{eau}}$$

## 4. Les solides

C'est l'état de la matière le plus compact et le plus ordonné. Son modèle est celui de l'état cristallin.

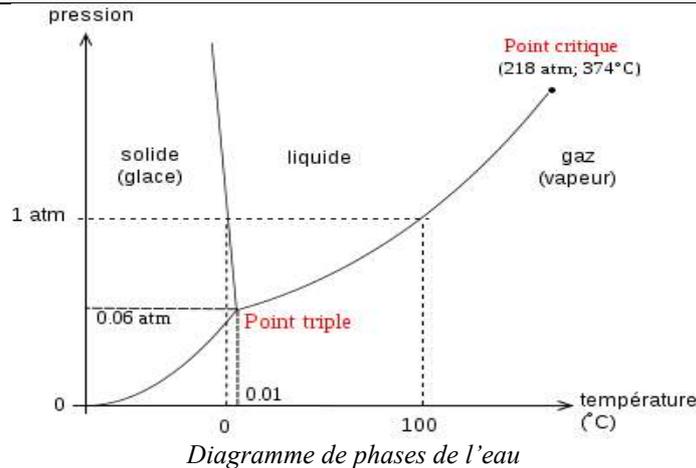
Il existe cependant des solides dits amorphes où l'état est compact mais désordonné, ou encore des solides semi-cristallin où coexistent des zones cristallines et des zones amorphes.

## 5. Transformations physiques

Les transformations d'un corps sont soit **physiques** (changements d'états), soit **chimiques** ou **nucléaires**.

Les transformations physiques sont étudiées à partir des diagrammes d'état ( $P, T$ ). Il s'agit d'une carte des pressions et des températures auxquelles chaque phase d'un corps est la plus stable.

Une **transition de phase** correspond à la transformation d'une phase en une autre à une température caractéristique pour une pression donnée.



Au point triple de l'eau coexistent les trois phases. C'est ce point qui sert à définir l'échelle des Kelvins puisqu'il correspond à une température de 273,16°C.

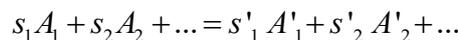
Au-delà du point critique  $C$ , il existe un état nommé fluide supercritique pour lequel il n'y a plus de discontinuité entre l'état gazeux et l'état liquide. Le fluide acquiert alors des propriétés physico-chimiques très particulières, utilisées notamment dans le cadre de la chimie verte.

## 6. Réaction chimique et nombres stœchiométriques

### Equation bilan

Une équation chimique symbolise une réaction chimique.

Les nombres devant les entités chimiques sont les **nombres stœchiométriques**, nombres non algébriques, notés  $s_i$ .

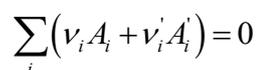
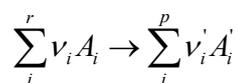


Par convention, on oriente la réaction selon le sens choisi pour orienter l'équation, ce qui permet de distinguer les constituants de gauche (les réactifs) et ceux de droite (les produits).

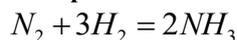
On définit ainsi des **nombres stœchiométriques algébriques**  $\nu_i$  ( $\nu$  est la lettre grecque « nu »).

- Un produit possède un nombre stœchiométrique algébrique positif  $\nu_i = +s_i$  ;
- Un réactif possède un nombre stœchiométrique algébrique négatif  $\nu_i = -s_i$ .

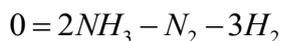
L'équation bilan peut également s'écrire :



$A_i$  : espèce chimique présente dans le milieu.

**Exemple :**

Peut s'écrire :



Soit :  $v_{NH_3} = +2$  ;  $v_{N_2} = -1$  ;  $v_{H_2} = -3$

**7. Avancement de réaction****Avancement(s) de réaction**

L'**avancement**  $\xi$  ( $\xi$  est la lettre Grecque «ksi») correspond au facteur de proportionnalité qui permet de calculer l'ensemble des quantités de matière du bilan de matière.

Il est unique pour une même réaction réalisée dans des conditions particulières.

$\xi$  s'exprime en moles.

Afin d'utiliser une grandeur homogène à une concentration, on définit également l'**avancement volumique**, noté  $\xi$ , ou  $x$ , par :

$$x = \frac{\xi}{V}$$

$V$  = volume du système (en L).  $x$  s'exprime en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'avancement est posé comme nul au temps initial :

$$\text{à } t = 0 \quad \xi_0 = 0 \text{ et } x_0 = 0.$$

- Si  $\xi > 0$  ou  $x > 0$  : évolution de la réaction dans le sens 1.  
Dans ce cas, si de plus la réaction est totale, elle se poursuit jusqu'à épuisement du réactif en défaut (réactif limitant).

Le réactif limitant est celui pour lequel l'avancement a la valeur la plus petite lors de la résolution de l'équation :

$$n_{i(0)} + v_i \xi = 0$$

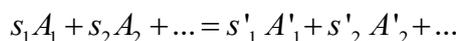
L'avancement est alors l'avancement maximal  $\xi_{\text{max}}$  ou  $x_{\text{max}}$ .

- Si  $\xi < 0$  ou  $x < 0$  : évolution de la réaction dans le sens -1.  
La réaction se poursuit alors jusqu'à la consommation du réactif de droite en défaut.  
L'avancement est alors minimal  $\xi_{\text{min}}$  ou  $x_{\text{min}}$ .

On comprend tout l'intérêt de placer les réactifs de la réaction à gauche et les produits à droite, car on travaille alors avec un avancement positif.

**Tableau de quantité de matière**

Soit la réaction :



Le tableau de quantité de matière correspondant s'écrit :

	$s_1 A_1 +$	$s_2 A_2 +$	...	=	$s'_1 A'_1 +$	$s'_2 A'_2 +$	...
<b>t=0</b>	$n_{1(0)}$	$n_{2(0)}$			$n'_{1(0)}$	$n'_{2(0)}$	
<b>t</b>	$n_{1(0)} - s_1 \xi$	$n_{2(0)} - s_2 \xi$			$n'_{1(0)} - s'_1 \xi$	$n'_{2(0)} - s'_2 \xi$	

**Relations**

$$n_{i(t)} = n_{i(0)} + v_i \xi \quad \text{soit} \quad \xi = \frac{n_{i(t)} - n_{i(0)}}{v_i}$$

L'utilisation de l'avancement volumique  $x$  dans les bilans de matière est particulièrement recommandée si  $V$  est constant, car on obtient alors :

$$[A_i]_t = [A_i]_0 + \nu_i \cdot x$$

### Taux d'avancement

On définit le taux d'avancement  $\tau$  par la relation :

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

Ainsi, si  $\xi = \xi_{\max}$ , alors  $\tau = 1$ , soit 100%, la réaction est totale.

## 8. Equilibre d'un système chimique

### Notion d'activité chimique

La loi des équilibres chimiques fait appel à des grandeurs intensives, c'est à dire à des grandeurs indépendantes de la quantité de matière.

On introduit donc les notions d'activité  $a_i$  d'un constituant  $i$ . Cette activité prend des expressions différentes suivant l'état du composé chimique.

- Composé gazeux pur  $a = \frac{P}{P^\circ}$
- Mélange idéal de composés gazeux  $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$

$P^\circ$  est la pression standard égale à 1,0 bar ou  $1,0 \cdot 10^5$  Pa.

- Corps pur liquide  $a = 1$
- Mélange idéal liquide  $a_i = x_i$
- Solutions aqueuses  $a_{\text{solvant}} = 1$  et  $a_{\text{soluté}} = a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$

$C^\circ$  est la concentration standard égale à  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Corps pur solide  $a = 1$

### Quotient de réaction $Q_r$

$$Q_r = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

Ce quotient dépend donc de la façon dont est écrite l'équation bilan de la réaction.

### Constante d'équilibre

$$Q_{r, \text{éq}} = K_{(T)}^\circ = \prod_i (a_{i, \text{éq}})^{\nu_i}$$

Cette loi est connue sous le nom de loi des équilibres ou loi de Guldberg et Waage.

### Prévision du sens d'évolution d'une réaction

Pour prévoir le sens d'évolution d'une réaction, il suffit de calculer le quotient réactionnel à l'état initial  $Q_{r,i}$ , puis de comparer ce quotient à la constante d'équilibre  $K^\circ$ .

- $Q_{r,i} > K^\circ$ : évolution dans le sens inverse (2).
- $Q_{r,i} < K^\circ$ : évolution dans le sens direct (1).
- $Q_{r,i} = K^\circ$ : pas d'évolution (état d'équilibre)