

## SEANCE 1

**Objectifs :** Savoir expliquer les transformations de la matière et identifier les différentes transformations sur les diagrammes P, V, T.

**Consignes/Activités d'introduction :** lire les notes de cours, définir les différentes transformations de la matière, leurs lois et tracer les transformations isothermes, isobares et isochores dans les coordonnées P, V, T. Savoir faire la différence entre le gaz réel et le gaz parfait.

### Contenu : Chapitre 1 Etats de la matière : Définition, Identification et transformation

Identification des transformations isothermes, isobares et isochores, présentation de ces transformations sur les diagrammes P, V, T, la loi de Dalton, le gaz réel et le gaz parfait.

#### Activité :

1. Définir les différentes transformations de la matière,
2. Expliquer le comportement du gaz parfait,
3. Tracer les courbes de transformation,
4. Caractériser les états solides, liquides et gaz.
5. Comparer le comportement du gaz parfait et réel.

## Chapitre 1 Etats de la matière et leurs transformations

### 1.1 Introduction

Tous les corps peuvent, en principe, exister sous les trois états : gazeux, liquide ou solide.

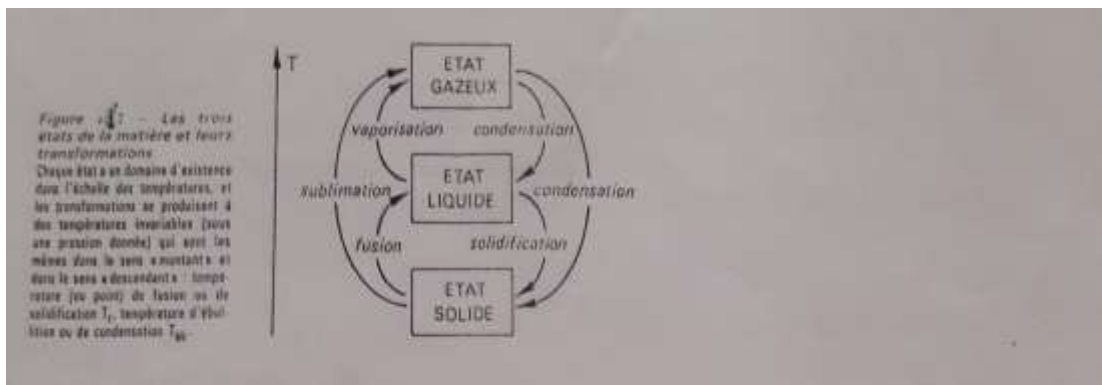


Figure 1.1 : Les trois états de la matière et leurs transformations

Dans l'état gazeux, les molécules sont très éloignées les unes des autres, d'autant plus que la pression est plus faible. C'est un état non condensé et totalement désordonné. Un gaz n'a pas de volume propre et occupe tout l'espace qui lui est offert.

Dans l'état liquide, les molécules sont en contact les unes des autres, leurs mouvements sont très limités mais il existe encore une agitation moléculaire et leurs positions relatives se modifient continuellement. C'est un état condensé et désordonné. Un liquide possède un volume propre, mais pas de forme propre, et il est pratiquement incompressible.

Dans l'état solide les molécules ont encore moins de liberté. Leurs mouvements se réduisent à de simples oscillations autour de positions d'équilibre, et leur disposition relative ne se modifie pas. C'est un état condensé, qui peut être ordonné (état cristallin) ou désordonné (état amorphe). Un solide possède à la fois un volume propre et une forme propre.

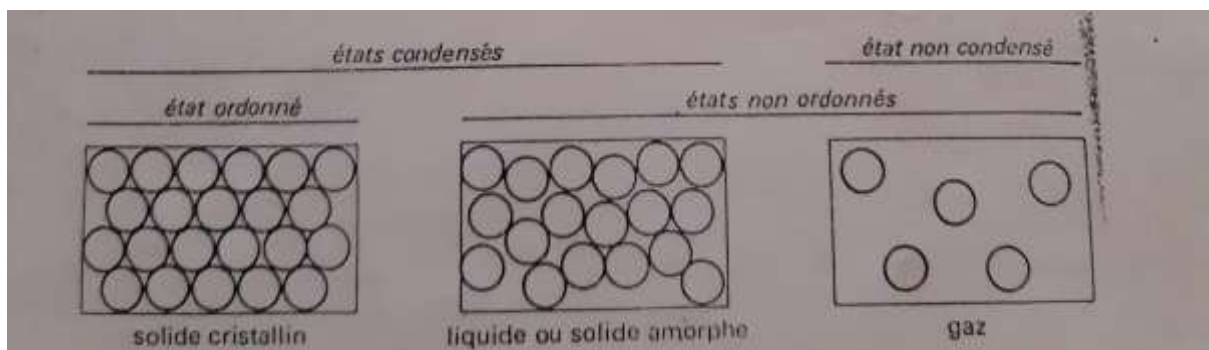


Figure 1.2 : Etats condensés et non condensés

La transformation gaz→liquide→solide consiste en un rapprochement des molécules jusqu'à ne presque plus bouger. Au cours de la transformation inverse, les molécules se libèrent de plus en plus, surtout au passage du liquide au gaz.

Une élévation de la température augmente l'énergie cinétique des molécules qui, sauf au « zéro absolu » sont en permanence soumises à « l'agitation thermique ». Les températures de fusion et d'ébullition sont celles où les molécules possèdent l'énergie cinétique juste nécessaire pour échapper à des forces de cohésion. Donc plus ces forces (forces de Van der Waals), sont grandes, plus l'énergie cinétique nécessaire pour s'en libérer est grande et plus la température de fusion et d'ébullition sont élevées.

## 1.2 Etat gazeux

### 1.2.1 Lois du gaz parfait

Le comportement physique des gaz obéit à des lois simples, tant qu'on peut leur appliquer l'approximation du gaz parfait. Ce gaz parfait n'existe pas, c'est un modèle théorique idéal qui suppose que les molécules sont sans interaction les unes sur les autres, et qu'elles n'ont pas de volume propre. Alors qu'il n'en est pas ainsi en réalité.

Cependant dans les nombreux cas, le comportement des gaz réels s'écarte assez peu de celui de gaz parfait. Les lois simples des gaz parfaits sont appliquées aux gaz réels.

L'état du gaz est défini par les variables d'état qui sont : quantité de matière, volume, pression et température. Les variables d'état d'un gaz ne sont pas indépendantes et il existe des lois qui traduisent leur dépendance réciproque.

Ainsi il existe une relation très simple entre les variables d'état du gaz : l'équation d'état du gaz parfait (loi du gaz parfait) :

$$PV = nRT$$

Où P-pression, V-volume, n-quantité de matière, moles, R –constante du gaz parfait, T-température Kelvin.

$$R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 0.082 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Le volume occupé par une mole de gaz parfait dépend de nombre de moles de gaz mais pas de la nature du gaz. Des volumes égaux de différents gaz, dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de moles (Loi d'Avogadro).

Le volume occupé par une mole de n'importe quel gaz à  $273.15^{\circ}\text{K}$ , et sous une pression de  $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  est  $0.022414 \text{ m}^3$  ( $22.4 \text{ l}$ ). C'est le volume **molaire gazeux normal**  $V_m$ .

### 1.2.1 Relation pression-volume. Loi de Boyle-Mariotte

Si  $n$  et  $T$  sont fixés, la loi du gaz parfait se réduit à  **$PV=\text{const}$**

Cette loi particulière se traduit graphiquement par une hyperbole appelée **isotherme** du gaz parfait.

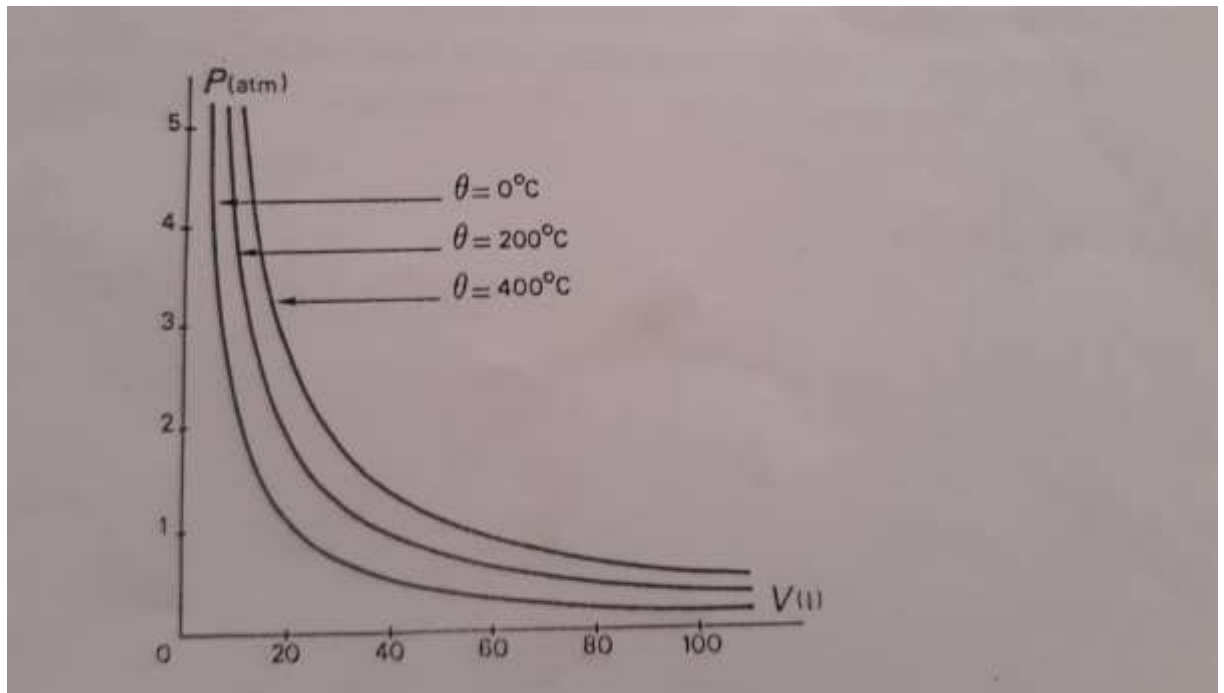


Figure 1.3 : Les isothermes du gaz parfait

### 1.2.2 Relation volume-température. Loi de Charles

Comme tous les corps, un gaz se dilate lorsqu'on élève sa température. Si, au cours de l'échauffement, la pression reste constante, le volume varie linéairement en fonction de la température (Loi de Charles).

La droite  $V=f(T)$  est une isobare. Il y a une isobare pour chaque valeur de pression, de pente égale à  $nR/P$ .

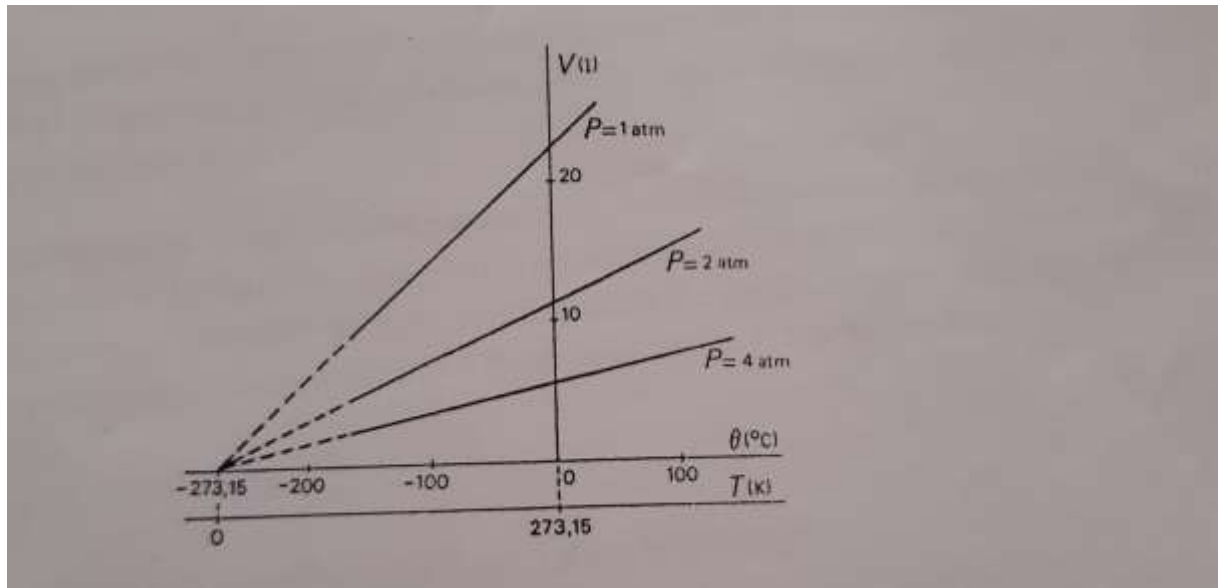


Figure 1.4 : Les isobares du gaz parfait

Les isobares, extrapolées vers les basses températures, se coupent toutes en un point situé sur l'axe horizontal et correspondant à une température  $-273.15^{\circ}\text{C}$ . Au « zéro absolu » des températures, le volume du gaz parfait est nul, quel que soit le nombre de moles présent.

### 1.2.3 Relation pression-température. Loi de Gay-Lussac

Si on chauffe un gaz, sans laisser varier son volume, sa pression augmente linéairement avec la température (loi de Gay-Lussac). Les droites  $P=f(T)$  sont des isochores, elles passent toutes par le point d'abscisse  $-273.15^{\circ}\text{C}$ , sur l'axe de température.

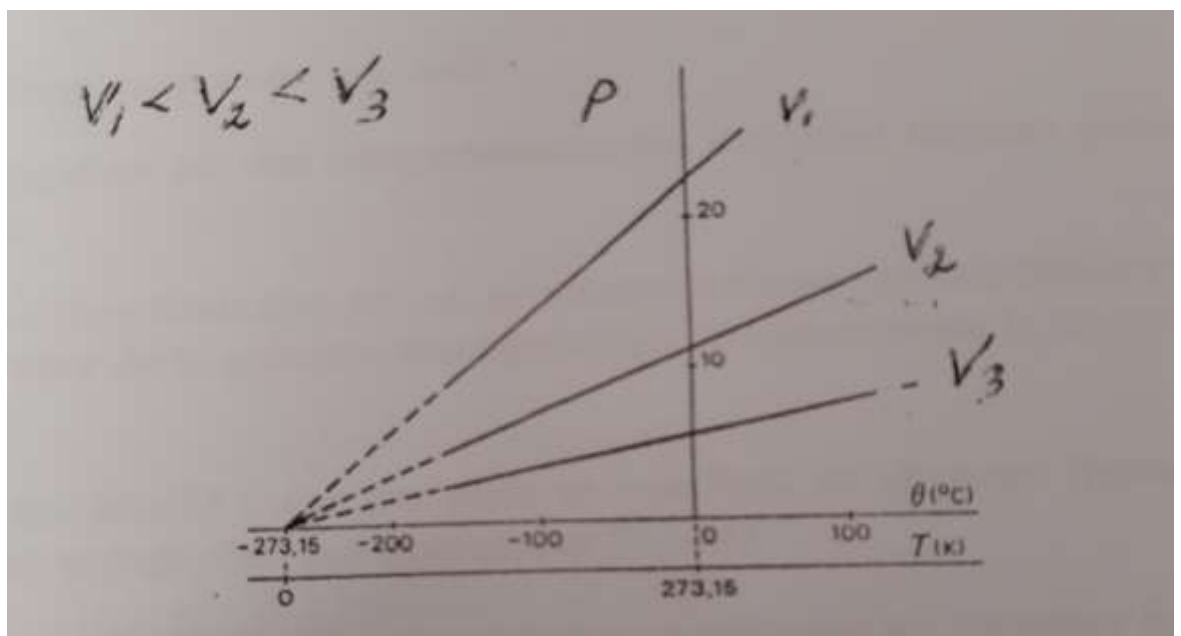


Figure 1.5 : Les isochores du gaz parfait

### 1.2.4 Mélange de gaz. Pression partielle

Dans le cas d'un mélange de plusieurs gaz, considérés chacun comme parfait, le volume total du mélange, sa pression globale et le nombre total de moles qu'il contient satisfont à la relation  $PV=nRT$ .

On peut alors considérer que la pression totale sous laquelle se trouve le mélange est la somme de contributions dues à chacun de ses constituants. Chacun d'eux, par sa présence, crée une pression partielle et la pression totale est la somme des pressions partielles de tous les constituants (loi de Dalton).

La pression partielle d'un gaz dans un mélange peut être définie comme la pression qui existerait si ce gaz occupait seul le même volume que le mélange (la température étant la même dans les deux cas).

Chaque constituant d'un mélange gazeux apporte à la pression totale une contribution proportionnelle à la fraction (en moles) du mélange qu'il représente. Si  $n_i$  est le nombre de moles d'un constituant et  $n_t$  le nombre total de moles dans le mélange, la pression partielle  $p_i$  de ce constituant est liée à la pression totale  $P_t$  par la relation :

$$p_i = \frac{n_i}{n_t} P_t = X_i P_t$$

$X_i$  est la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

*La somme des pressions partielles est égale à la pression totale.*

$$\frac{n_1}{n_t} P_t + \frac{n_2}{n_t} P_t + \dots + \frac{n_i}{n_t} P_t = \frac{n_1 + n_2 + \dots + n_i}{n_t} P_t = P_t$$

La loi de gaz parfait s'applique tout à la fois au mélange, tous constituants confondus, et à chacun de ses constituants. Pour chacun d'eux on peut écrire une équation d'état de la forme :

$$p_i V = n_i R T$$

### 1.2.5 Comportement des gaz réels

Les gaz réels ont des comportements qui s'écartent toujours plus ou moins de ceux du gaz parfait.

En fait, dans beaucoup de cas, et notamment dans les conditions usuelles, lorsque la pression est voisine de la pression atmosphérique, les écarts entre la théorie et l'expérience sont assez faibles.

La « non-idéalité » des gaz réels se manifeste de diverses façons. D'une part, leur volume molaire normal n'est pas exactement 22.414 l.

D'autre part, les relations de proportionnalité entre les variables d'état, ne sont pas exactement vérifiées.

Les familles d'isothermes et d'isobares des gaz réels ont des allures très différentes de celles que montrent les figures (fig. 3, 4, 5). Le gaz parfait quelles que soit les conditions, reste un gaz ; ni sous une très forte pression, ni à une très basse température, il ne se condense en un liquide. Mais les gaz réels, par compression et/ou refroidissement se liquéfient, et les liquides formés peuvent, à leur tour, se solidifier à température encore plus basse.

### 1.2.6 Diagramme $P=f(V)$

L'isotherme (b) de la figure 6 est isotherme critique et M est le point critique. Au-dessus de la température à laquelle correspond cette isotherme (température critique), le gaz ne se liquéfie pas, quelle que soit la valeur de la pression. Les isothermes situées au-dessus de l'isotherme critique ont donc leur allure normale, à ceci près qu'elles ne correspondent pas exactement à l'hyperbole qu'elles devraient être (tracés (a) et (a')).

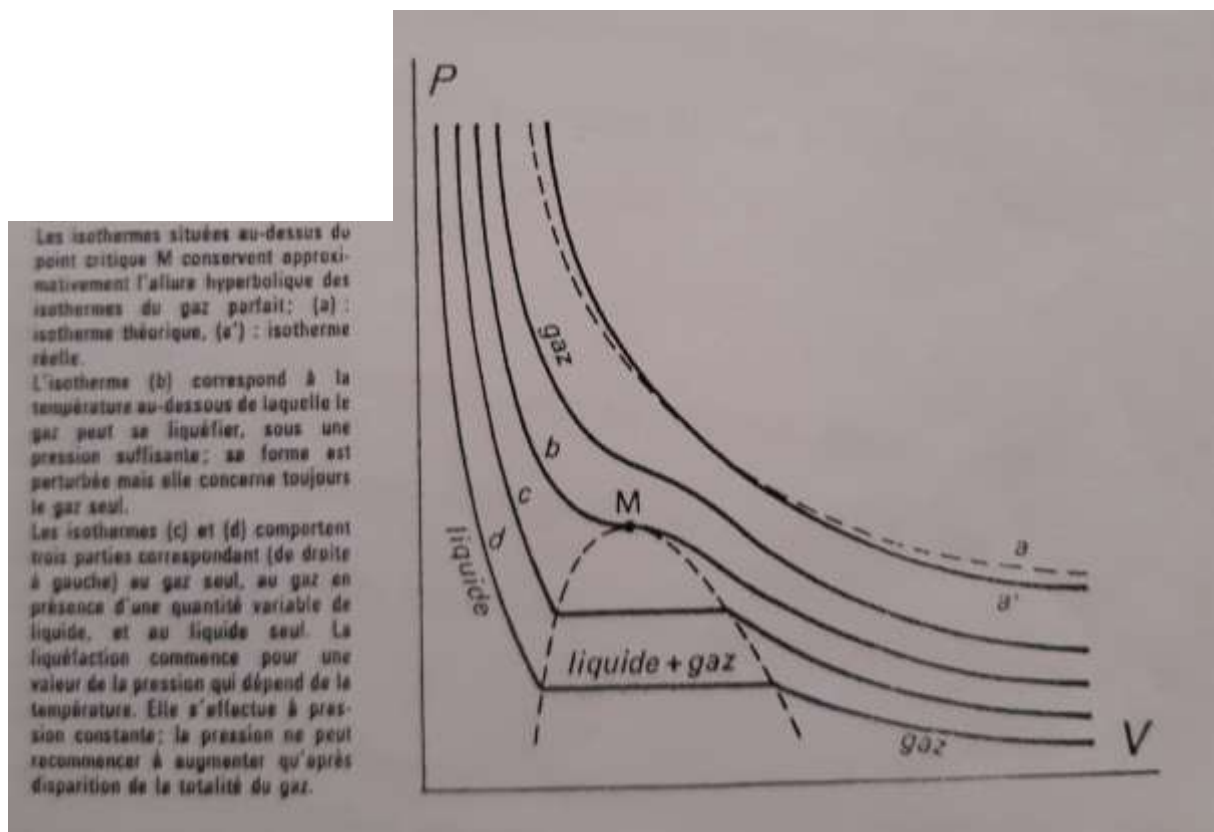


Figure 1.6 : Une famille d'isothermes pour un gaz réel

Pour les températures inférieures à la température critique, les isothermes présentent un palier horizontal, correspondant à la liquéfaction. Celle-ci s'effectue à pression constante. Les branches « hautes » des isothermes appartiennent en fait au diagramme  $p=f(T)$  du liquide ; leur pente très forte traduit le fait que les liquides sont très peu compressibles.

### 1.2.7 Diagramme $V=f(T)$

Les isobares des gaz réels suivent approximativement les isobares théoriques dans le domaine des températures supérieures au point de condensation du gaz (ou d'ébullition du liquide).

Elles en diffèrent totalement au-dessous de cette température (fig. 1.7).

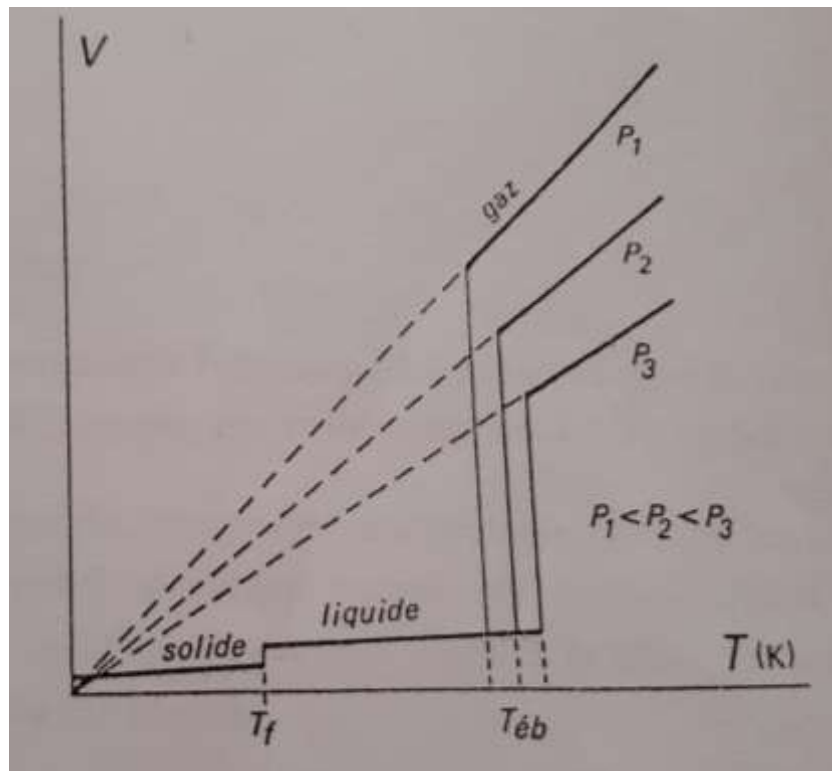


Figure 1.7 : Les isobares d'un gaz réel

#### 1.2.8 Equation d'état pour les gaz réels

Dans le cas d'un gaz réel, le volume qui vérifierait la loi du gaz parfait est donc un volume inférieur au volume apparent ; c'est le « vrai » volume de l'espace libre entre les molécules. Par contre, la pression qui la vérifierait est une pression supérieure à celle que l'on observe.

Pour les gaz réels on utilise la formule de Van der Waals :

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT,$$

où :

$a/V^2$  - représente l'augmentation de pression due aux interactions entre les molécules ;

$V - b$  - tient compte de dimensions des molécules.

Les conditions physiques dans lesquelles les gaz réels auront un comportement proche de celui du gaz parfait :

- faible masse molaire, molécule non polaire et faible polarisabilité,
- grand volume offert au gaz, et donc pression faible, ainsi les molécules sont très distantes les unes des autres et leurs interactions négligeables,
- température éloignées du point de condensation.

## 1.3 Etat liquide

### 1.3.1 Structure des liquides

Dans un liquide les molécules sont beaucoup plus rapprochées que dans un gaz, et ne peuvent pas être rapprochées beaucoup plus par une action externe. L'état liquide est un état condensé.

Les molécules, dans un liquide, conservent une certaine mobilité les unes par rapport aux autres. Les molécules dans un liquide possèdent encore une certaine liberté de mouvement et sont en constante agitation, elles oscillent et peuvent prendre la place les unes des autres (mouvement brownien, phénomène de la diffusion).

L'état liquide est un état désordonné sur une grande distance. Mais il peut arriver que quelques molécules, sous l'effet des forces de cohésion, se rangent les unes contre les autres dans une disposition régulière, constituant ainsi des « îlots » d'ordre partiel (fig.1.8).

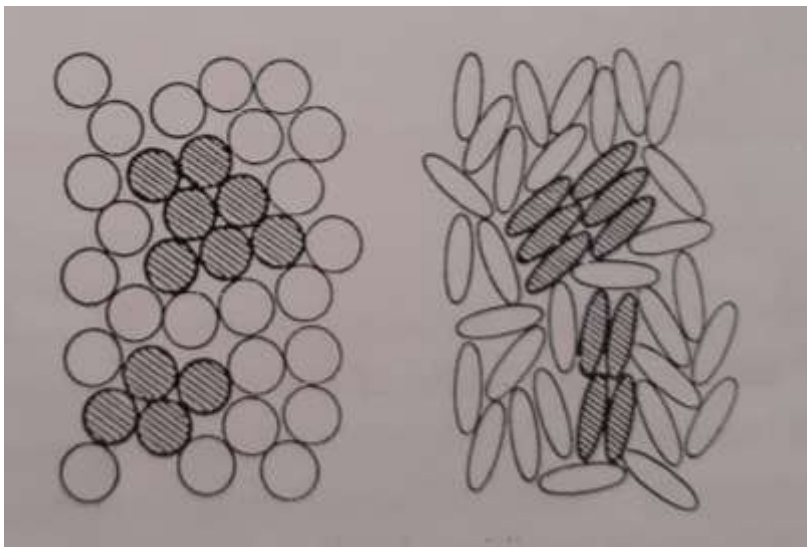


Figure 1.8 : Zones ordonnées dans un liquide

Au sein d'un milieu liquide désordonné, quelques molécules (sphériques ou allongées) peuvent s'associer plus étroitement pour constituer des îlots ordonnés. Ceux-ci ne sont pas formés définitivement : continuellement, des molécules peuvent quitter et d'autres s'y joindre.

## 1.4 Etat solide

### 1.4.1 Propriétés caractéristiques des solides

Les solides possèdent un volume défini, et sont incompressibles, et une forme propre. En plus de propriétés physiques (point de fusion, masse volumique, conductivité électrique, solubilité, etc.), ils possèdent un ensemble de propriétés mécaniques : dureté (résistance à la pénétration et à l'usure), ténacité (résistance à la rupture sous l'effet d'une force de traction), malléabilité (aptitude à se laisser déformer, laminage), ductilité (aptitude à se laisser étirer en fils).

### 1.4.2 Formation des solides

### 1.4.3 Solidification du liquide



Le refroidissement d'un liquide provoque la solidification. La figure 1.9 montre l'allure de la courbe de refroidissement d'un liquide. Le changement d'état liquide-solide s'effectue à température constante tant que la solidification ou la fusion n'est pas totale.

Un liquide peut cependant, surtout s'il est visqueux, se refroidir au-dessous de son point de fusion, il est alors, en surfusion. Cet état, instable, conduit soit à une cristallisation différée, soit, dans certain cas, à la formation d'un solide amorphe.

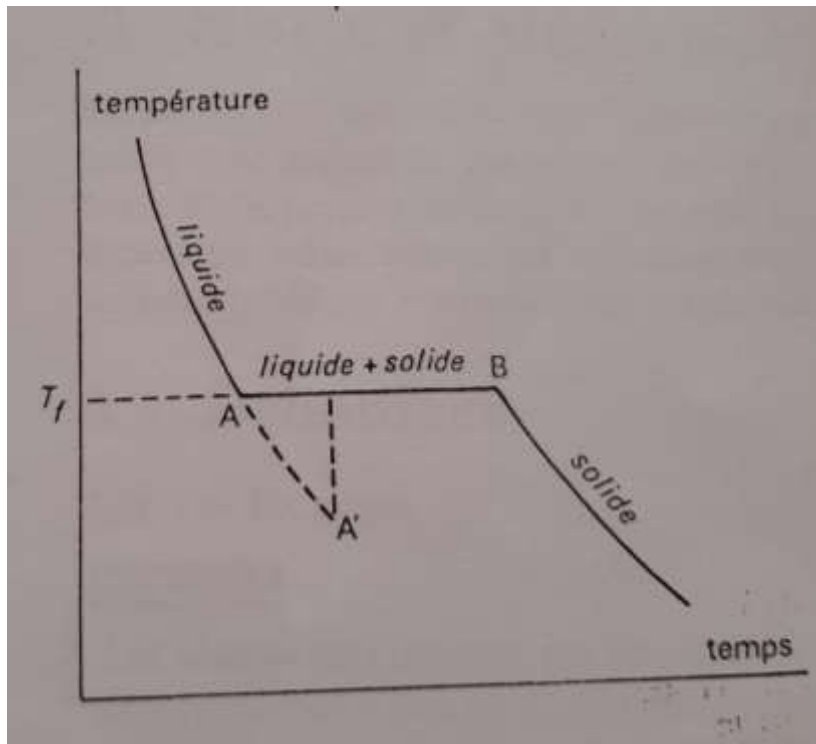


Figure 1.9 : Courbe de refroidissement et de solidification d'un liquide

En A la solidification commence et la température marque un palier jusqu'à ce qu'il ne reste plus de liquide (point B). La branche AA' correspond au phénomène de la surfusion, lorsqu'elle cesse, en A', la température remonte spontanément au niveau du palier de solidification.

Le solide formé par la solidification d'un liquide à température constante est un solide cristallin.

#### 1.4.4 Formation d'un solide amorphe

Lorsque le liquide a été amené en surfusion, il arrive que la température ait pu être abaissée suffisamment, et assez rapidement, pour que la cristallisation ne puisse plus se produire. La viscosité du milieu est devenue telle que les molécules n'ont plus assez de mobilité pour former des germes cristallins. On observe alors une solidification progressive : avec l'abaissement progressif de température, le liquide devient de plus en plus visqueux et finit par se transformer en un solide que l'on peut considérer comme un liquide infiniment visqueux.

Un solide est dans un état amorphe ou vitreux. Ce n'est pas un état ordonné. Les molécules s'y trouvent quasi immobilisées dans l'état de désordre qui caractérisait le liquide. D'autre part, ce n'est un état thermodynamiquement stable et il peut évoluer ultérieurement, parfois très lentement, vers l'état cristallin qui est plus stable.

Des métaux à l'état amorphe, sous forme de verres métalliques présentent des propriétés particulières : forte résistance à la traction, élasticité, propriétés magnétiques...).

Un solide peut se former :

- par solidification directe d'un gaz, sans passer par la forme liquide (le givre),
- cristallisation à partir d'une solution sursaturée, par évaporation du solvant ou par suite d'une variation de la solubilité avec la température (sel marin dans les marais salants),
- réaction chimique en milieu liquide ( $\text{AgCl}$ ) ou gazeux ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).