

## 2 Transformation de la matière

### Transformations de la matière

- On distingue trois types de transformations de la matière :
  - nucléaires : transformation du noyau atomique entraînant un changement d'élément chimique (fission, fusion, désintégration) ;
  - physiques : modification de l'état ou de l'aspect de la matière sans changement de la nature des espèces chimiques ;
  - chimiques : transformation résultant d'une réorganisation des atomes par rupture et formation de liaisons, avec conservation des éléments.

### Transformations physiques

- L'état gazeux est un état totalement désordonné où les particules n'ont quasiment aucune interaction. Un gaz occupe tout le volume disponible. La force exercée par un gaz sur une surface est mesurée par la pression  $P$  et la force exercée sur une surface de normale extérieure  $\vec{u}$  vaut

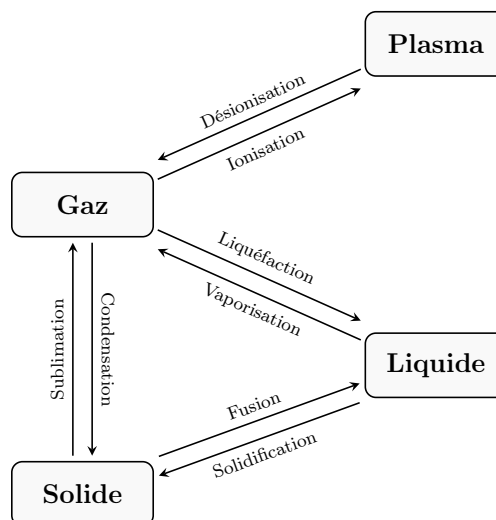
$$\vec{F} = P \cdot S \cdot \vec{u}.$$

Le modèle du gaz parfait suit la loi

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

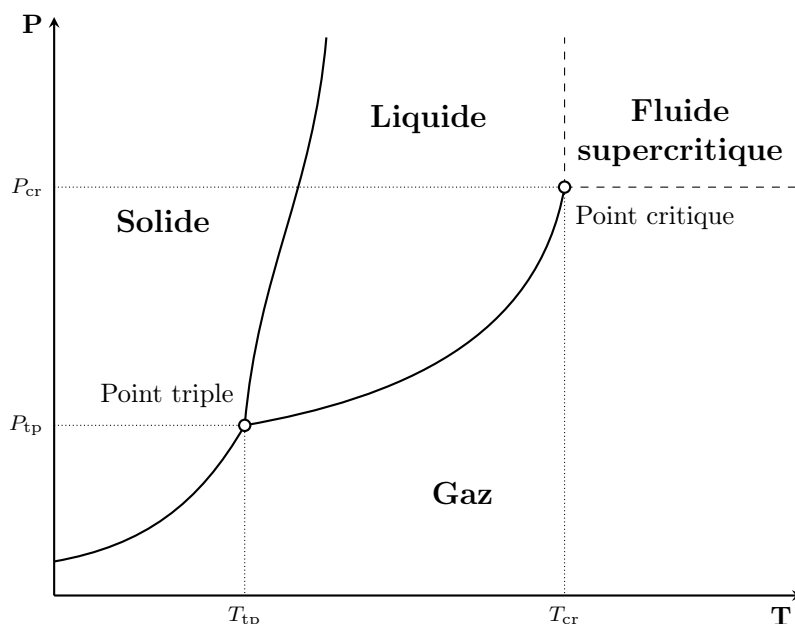
avec  $P$  la pression (Pa),  $V$  le volume ( $\text{m}^3$ ),  $n$  la quantité de matière (mol),  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température (K).

- L'état liquide est partiellement désordonné. Le volume est quasi fixe, les liquides sont donc peu compressibles. Il n'a pas de forme propre.
- L'état solide est très ordonné (volume et forme fixes). On distingue :
  - le solide cristallin : arrangement géométrique régulier (ex : NaCl) ;
  - le solide amorphe : pas d'organisation interne régulière (ex : verre) ;
  - le solide semi-cristallin : zones cristallines et zones amorphes (ex : polymères).
- On donne ainsi les différentes transformations physiques entre les états :



Le passage d'un état solide à un autre est appelé transformation allotropique.

- Une phase est une zone de l'espace où les paramètres physiques varient continûment. Elle est dite homogène si ses propriétés sont identiques en tout point. Les notations usuelles sont : (s) pour solide, (ℓ) pour liquide pur, (g) pour gaz, (aq) pour une espèce dissoute en solution aqueuse.



## Système chimique

- Le nombre d'Avogadro est  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . La mole est une quantité qui représente  $N_A$  objets.
- La masse molaire  $M$  ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) représente la masse d'une mole d'entités chimiques. Ce concept s'applique de manière analogue au nucléide (valeur proche du nombre de masse  $A$ ), à l'élément ou à la molécule (somme des masses molaires atomiques la constituant).
- Le volume molaire  $V_m$  ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est le volume occupé par une mole de gaz. Pour un gaz parfait, il ne dépend que de la pression et de la température.
- La charge molaire correspond en valeur absolue à la charge électrique d'une mole d'électrons. Son unité est le faraday (F) qui représente donc la charge d'une mole d'ions  $\text{H}^+$ . On a donc  $1\text{F} = N_A \cdot e = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Dans un mélange de gaz, la pression partielle  $P_X$  d'un gaz  $X$  est la pression qu'il exercerait s'il était seul dans le même volume. Selon la loi de Dalton, la pression totale est la somme des pressions partielles. On définit ainsi la fraction molaire  $x_X$  comme suit :

$$x_X = \frac{n_X}{n_{tot}}; \quad P_X = x_X \cdot P_{tot}; \quad i.e. \quad P_X = P_{tot} \cdot \frac{n_X}{n_{tot}};$$

$n_{tot}$  étant la quantité de matière totale des gaz uniquement.

## Avancement d'un système chimique

- Une transformation chimique est notée à l'aide d'une équation chimique bilan de la forme réactifs  $\rightleftharpoons$  produits.
- On définit le nombre stœchiométrique algébrique  $\nu_X$  d'un élément  $X$  comme le nombre de fois où cet élément apparaît dans l'équation chimique. Il est positif pour les produits et négatif pour les réactifs.

- L'avancement (molaire)  $\xi$  est la quantité de matière formée d'un produit, ou consommée d'un réactif, de nombre stœchiométrique égal à 1. L'avancement initial est nul, puis il augmente au cours de la réaction et atteint en fin de réaction sa valeur finale. La quantité de matière d'un élément  $X$  au temps  $t$  est donnée par :

$$n_X(t) = n_{X,0} + \nu_X \cdot \xi(t).$$

- Le tableau d'avancement est l'outil central pour étudier une réaction chimique. Le voici pour une réaction générique  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  :

Équation	$a A$	$+ b B$	$\rightleftharpoons c C$	$+ d D$
État initial	$n_i(A)$	$n_i(B)$	$n_i(C)$	$n_i(D)$
État inter.	$n_i(A) - a\xi(t)$	$n_i(B) - b\xi(t)$	$n_i(C) + c\xi(t)$	$n_i(D) + d\xi(t)$
État final	$n_i(A) - a\xi_f$	$n_i(B) - b\xi_f$	$n_i(C) + c\xi_f$	$n_i(D) + d\xi_f$

- Le tableau peut aussi être réalisé en concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) lorsque le volume est constant, en introduisant l'avancement volumique  $x = \xi/V$ .
- Une réaction est dite totale ( $\longrightarrow$ ) si elle continue jusqu'à épuisement d'un des réactifs. Le réactif qui s'épuise est appelé réactif limitant. L'avancement maximal  $\xi_{max}$  est la plus petite valeur de  $\xi$  qui annule la quantité de l'un des réactifs.
- Un mélange est stœchiométrique si les réactifs sont introduits dans les proportions des nombres stœchiométriques. Pour une transformation totale, à l'état final, tous les réactifs sont consommés.
- Le dosage d'une espèce chimique en solution est la détermination de sa concentration molaire.
- Lors d'un dosage volumétrique (titrage), on verse à l'aide d'une burette la solution titrante jusqu'à ce que le réactif titré ait totalement réagi. L'équivalence est repérée par un changement de couleur (colorimétrie), une rupture de pente (conductimétrie) ou un saut de pH (pH-métrie). On mesure alors le volume de solution titrante versé à l'équivalence, qui permet de calculer la quantité de matière du titrant, dont on connaît la concentration, puis la quantité de matière et la concentration de la solution titrée.
- Une réaction est équilibrée ( $\rightleftharpoons$ ) si elle s'arrête avant la disparition totale de l'un des réactifs. Il y a coexistence des réactifs et produits. L'équilibre est dynamique (la réaction continue microscopiquement dans les deux sens). On définit le taux d'avancement final

$$\tau = \frac{\xi_f}{\xi_{max}},$$

avec  $\xi_{max}$ , l'avancement que l'on aurait obtenu avec une réaction totale.

## Évolution spontanée d'un système chimique

- L'activité chimique  $a(X)$  est une grandeur sans dimension qui dépend de l'état de l'espèce :
  - Pour le solvant (eau) :  $a = 1$ .
  - Pour un solide ou un liquide pur non miscible  $X$  :  $a(X) = 1$ .
  - Pour un soluté  $X$  en solution diluée :  $a(X) = \frac{[X]}{C^\circ}$  avec  $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - Pour un gaz  $X$  supposé parfait :  $a(X) = \frac{P_X}{P^\circ}$  avec  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  ( $10^5 \text{ Pa}$ ).
- Le quotient de réaction  $Q$  est défini pour une réaction  $\sum \nu_i X_i = 0$  par le produit des activités des constituants élevées à la puissance de leur nombre stœchiométrique algébrique :

$$Q = \prod_i a(X_i)^{\nu_i} = \frac{a(C)^\gamma \cdot a(D)^\delta}{a(A)^\alpha \cdot a(B)^\beta} \quad (\text{pour } \alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D)$$

- À l'équilibre thermodynamique, le quotient de réaction prend une valeur constante appelée constante d'équilibre  $K^\circ$ . Cette constante ne dépend que de la température.

$$Q_{eq} = K^\circ$$

- Critère d'évolution spontanée : on compare  $Q$  à un instant donné avec  $K^\circ$  :
  - Si  $Q < K^\circ$  : évolution dans le sens direct ( $\rightarrow$ ).
  - Si  $Q > K^\circ$  : évolution dans le sens indirect ( $\leftarrow$ ).
  - Si  $Q = K^\circ$  : le système est à l'équilibre, il n'évolue plus.
- Si  $K^\circ > 10^4$ , la réaction est considérée comme totale. Si  $K^\circ < 10^{-4}$ , la réaction est considérée comme nulle ou très limitée.
- La méthode pour trouver l'état final d'une réaction équilibrée consiste à :
  - dresser le tableau d'avancement exprimé en fonction de  $\xi_f$  ;
  - exprimer  $Q_{eq}$  en fonction de  $\xi_f$  ;
  - résoudre l'équation  $Q_{eq} = K^\circ$  permettant de déterminer  $\xi_f$ .
 On peut ainsi calculer, à l'aide du tableau d'avancement, toutes les quantités de matières à l'état final.
- La conductimétrie permet de suivre une réaction ou déterminer une constante d'équilibre. La conductivité  $\sigma$  ( $\text{S.m}^{-1}$ ) d'une solution contenant des ions  $X_i$  est donnée par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$$

avec  $\lambda_i$  la conductivité molaire ionique ( $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) et  $[X_i]$  la concentration en **mol.m<sup>-3</sup>**. Tous les ions présents en solution participent à la conductivité.

On a aussi

$$\sigma = k_{cell} \cdot G$$

avec la constante de cellule  $k_{cell}$  ( $\text{m}^{-1}$ ) et  $G$  la conductance, inverse de la résistance.