

Chapitre T1 : États de la matière et description d'un système

Table des matières

I	Description d'un système	2
I.1	Définition	2
I.2	Échelles d'un système	2
I.3	État d'un système	3
I.4	Température et pression d'un système	3
I.5	Cas des mélanges	4
a)	Phases d'un système	4
b)	Mélanges en proportions comparables	4
c)	Cas des solutions	5
I.6	Échanges avec l'extérieur	6
II	Les états de la matière	7
II.1	L'état gazeux	7
a)	Généralités	7
b)	Modèle du gaz parfait	8
c)	Mélange de gaz	8
II.2	Etat liquide	9
a)	Généralités	9
b)	Différence microscopique entre liquide et gaz	10
c)	Mélange de liquides	10
II.3	Etat solide	10
a)	Généralités	10
b)	Le solide amorphe	11
c)	Le solide cristallin	11
d)	Le solide semi-cristallin	11
e)	Les formes allotropiques	11

Savoirs-faire

- Déterminer la quantité de matière d'un corps pur, liquide, gazeux ou solide
- Déterminer la composition d'un mélange, liquide ou gazeux, ou les grandeurs intensives associées (concentrations, pressions partielles)

Introduction

La chimie, comme la physique, est une science qui s'occupe de la matière, des transformations macroscopiques ou microscopiques. Pour ce faire, il est nécessaire de décrire le système étudié, aussi bien qualitativement, c'est-à-dire de manière non chiffrée (aspect, organisation, état), que quantitativement, c'est-à-dire de manière chiffrée (masse, concentration, fraction...). Ce chapitre se propose donc de poser les bases de la description des systèmes physico-chimiques qui seront réutilisées toute l'année.

En chimie, le vocabulaire, la nomenclature, les symboles... sont régis internationalement par un organisme appelé Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA, le sigle anglais est **IUPAC**). Les définitions, en anglais, sont rassemblées dans le Goldbook.

On rappelle le vocabulaire suivant :

Définition: Entité chimique

Une entité chimique est la vision microscopique d'un atome, ion ou molécule définie chimiquement et identifiable individuellement.

On parle aussi de composant chimique.

Définition: Espèce chimique

Une espèce chimique est la vision macroscopique associée à un grand nombre d'entités chimiques en précisant l'organisation dans laquelle se trouvent ces entités.

On parle aussi de constituant physico-chimique.

I Description d'un système

I.1 Définition

Définition: Système & Extérieur

Un système est un ensemble d'espèces chimiques qui appartiennent à un domaine de l'espace. Ce qui n'est pas le système est le milieu extérieur ou tout simplement l'extérieur.

Remarque

Le choix d'un système est parfaitement libre. Cependant, la résolution d'un exercice est facilitée par le choix d'un système judicieux permettant de mettre en avant certains phénomènes ou d'ignorer d'autres phénomènes.

I.2 Échelles d'un système

Propriété: Echelles d'un système

En physique comme en chimie, on peut considérer trois échelles pour l'étude d'un système :

Échelle microscopique : Il s'agit alors d'étudier les entités dans leur individualité. Le système est alors une unique entité.

Échelle macroscopique : Il s'agit alors d'étudier un objet dont l'échelle est du même ordre de grandeur que le monde qui nous entoure.

Échelle mésoscopique : Il s'agit d'une échelle intermédiaire entre les deux précédentes. Le système est alors composé d'une multitude d'entités pour considérer les résultats de la statistiques comme applicables. Pourtant, le système reste très petit devant l'échelle macroscopique.

Exemple

On considère de l'eau dans un verre. A l'échelle macroscopique, on étudie toute l'eau dans sa globalité. A l'échelle microscopique, on étudie une seule molécule d'eau et ses interactions avec ses voisines par exemple. A l'échelle mésoscopique, on étudie une multitude de molécules d'eau qui restent néanmoins invisible à l'œil nu. Il s'agit d'une gouttelette minuscule parmi un grand nombre de gouttelettes analogues.

I.3 État d'un système

Le système est défini à tout instant t par la matière qui l'occupe. Cette matière possède différents propriétés comme des états chimiques, des phases différentes ou tout simplement une température.

Propriété

Tout système est décrit parfaitement par un ensemble de grandeurs (ou variables) d'état. Une grandeur d'état est une grandeur physico-chimique caractérisant le système.

Exemple

On connaît comme grandeurs d'état la quantité de matière, la température, la pression, le volume etc...

Définition: Extensif et intensif

- Une grandeur d'état extensive est une grandeur d'état qui est proportionnelle à la taille du système.
- Une grandeur d'état intensive est une grandeur d'état qui n'est pas proportionnelle à la taille du système.

Exemple

La pression et la température sont intensives. Le volume ou la quantité de matière sont extensifs.

Propriété: Quotient de deux grandeurs extensives

Le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

Exemple

La masse volumique est intensive, elle s'exprime comme le quotient de la masse (extensive) sur le volume (extensif).

Propriété: Equation d'état

Une équation d'état est une équation reliant entre elles les grandeurs d'état. La connaissance de cette équation permet de prévoir le comportement du système dans des conditions précises.

Exemple

La loi des gaz parfaits montre la relation entre P , T , n et V pour un système gazeux.

I.4 Température et pression d'un système

Ces deux grandeurs sont bien définies par la *théorie cinétique des gaz*.

Définition: Température

La température d'un gaz est une grandeur macroscopique qui traduit l'agitation des entités à l'échelle microscopique. On la note T (en K) ou θ (en $^{\circ}\text{C}$).

Ce n'est certes pas une définition rigoureuse mais celle-ci est largement hors programme. Il faut simplement comprendre que plus la température est élevée, plus les entités ont de la vitesse et des mouvements. On parle de chaos moléculaire.

Propriété

Les deux unités les plus répandues de la température sont le degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$) et le Kelvin (K) :

$$\theta(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$$

Définition: Pression

La pression d'un gaz est une grandeur macroscopique qui représente les chocs des entités sur les parois. Il s'agit de considérer l'ensemble des forces issues de ces chocs. On la note P et on peut utiliser comme unités usuelles le Pascal (Pa), le bar, le millimètre de mercure (mmHg).

A nouveau ce n'est pas une définition rigoureuse mais on s'en contentera. Les autres unités habituelles de la pression sont l'atmosphère, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$, le bar, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ou encore le millimètre de mercure, $1 \text{ mmHg} = 133,322 \text{ Pa}$. La température et la pression sont liées bien évidemment mais restent intrinsèquement différentes.

I.5 Cas des mélanges

Définition: Mélange

Un mélange est un système comprenant au moins deux espèces chimiques.

a) Phases d'un système

Définition: Phase

Une phase est un volume de l'espace dans lequel les grandeurs d'état sont des fonctions continues de l'espace.

Exemple

La densité est une variable d'état. Elle est continue dans l'eau liquide et dans l'eau solide. Mais le passage d'une phase à l'autre marque une discontinuité.

Remarque

Un système peut être composé de plusieurs phases : il peut être homogène (monophasé) ou hétérogène (polyphasé). A ne pas confondre avec un système uniforme pour lequel les grandeurs d'état sont des constantes dans l'espace.

b) Mélanges en proportions comparables

Un système peut être constitué de différentes phases et dans chaque phase peuvent être mélangés différents constituants. Considérons une phase avec différents constituants de quantités de matière n_i . On appelle n_{tot} la quantité de matière totale de la phase étudiée.

Définition: Fraction molaire

On note x_i et on appelle fraction molaire de l'espèce i dans la phase étudiée la grandeur définie par :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

Définition: Fraction massique

De même, on définit la fraction massique de l'espèce i dans la phase étudiée par :

$$\omega_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$$

Propriété

On a les relations :

$$\sum_i x_i = 1$$

$$\sum_i \omega_i = 1$$

✎ Pour s'entraîner: Exercices 1 et 2.

Remarque

Pour un système hétérogène, il y a donc autant de fraction massique pour le constituant i qu'il y a de phase. De même pour la fraction molaire.

c) Cas des solutions**Définition: Solution, solvant, soluté**

On appelle solution un mélange dans lequel il y a une espèce majoritaire, le solvant, et au moins une autre espèce minoritaire, le ou les solutés.

Les solutés peuvent provenir d'espèces liquides et se mélanger ou d'espèces solides et se dissoudre.

Remarque

On différencie le mélange de la solution par le fait que dans le mélange, les constituants ont tous des proportions comparables. Au contraire de la solution dans laquelle on distingue solvant et soluté. La solution est donc un cas particulier de mélange.

Définition: Concentration molaire

On appelle concentration molaire du soluté i la grandeur :

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

Cette grandeur a usuellement pour unité le $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Définition: Concentration en masse

On appelle concentration en masse du soluté i la grandeur :

$$C_i = \frac{m_i}{V}$$

Cette grandeur a usuellement pour unité le $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Remarque

Le cas le plus souvent rencontré est la solution liquide. Dans de rares cas, peu abordés à notre niveau, on peut étudier des solutions solides.

✎ Pour s'entraîner: Exercice 4

I.6 Échanges avec l'extérieur

Un système peut échanger deux grandeurs avec l'extérieur : de l'énergie ou de la matière. Pour ces deux types d'échanges, on applique la "convention du banquier" :

Propriété: Convention

Toute grandeur entrant dans le système est comptée positivement. Toute grandeur sortante est comptée négativement.

Propriété

Les transferts de matière sont associés à des débits.

On peut parler par exemple de débit volumique ou de débit massique.

Exemple

Si on considère le système {cœur humain + sang dedans}, il y a une phase où il se remplit et une phase où il se vide. Chacune des phases est associée à un débit, c'est-à-dire une quantité de sang (en volume ou en masse) qui sort/rentre par unité de temps.

Définition: Transferts d'énergie

Les transferts d'énergie ont lieu sous forme de travail, noté W , ou de transfert thermique, noté Q .

L'unité fondamentale de l'énergie, donc des échanges, est le J (Joule). Ces échanges d'énergie peuvent se traduire ensuite par différents phénomènes comme un changement de température ou de pression, une réaction chimique ou encore un changement d'état physique.

Exemple

Considérons une main sur une tasse avec une boisson chaude. Si le système est la tasse, le transfert d'énergie Q est compté négativement. C'est bien la tasse qui donne de l'énergie à la main, qui est l'extérieur. En revanche, si le système défini est la main, alors le transfert d'énergie est positif. C'est pour cela que le système doit être choisi astucieusement.

Propriété

On ne considère pas les transferts à l'intérieur du système.

Exemple

Si maintenant le système choisi est la tasse **et** la main, alors la description physique indique aucun transfert d'énergie avec l'extérieur.

Définition

Un système peut être :

Fermé : Il n'y a aucun échange de matière avec l'extérieur.

Ouvert : Il peut y avoir des échanges de matière et/ou d'énergie avec l'extérieur.

Calorifugé : Il n'y a aucun transfert d'énergie thermique avec l'extérieur.

Isolé : Il n'y a aucun transfert d'énergie (ni thermique ni travail) avec l'extérieur.

En pratique, il n'est pas possible d'échanger de la matière mais pas d'énergie avec le système. Il n'y a donc pas de mot pour désigner un tel système.

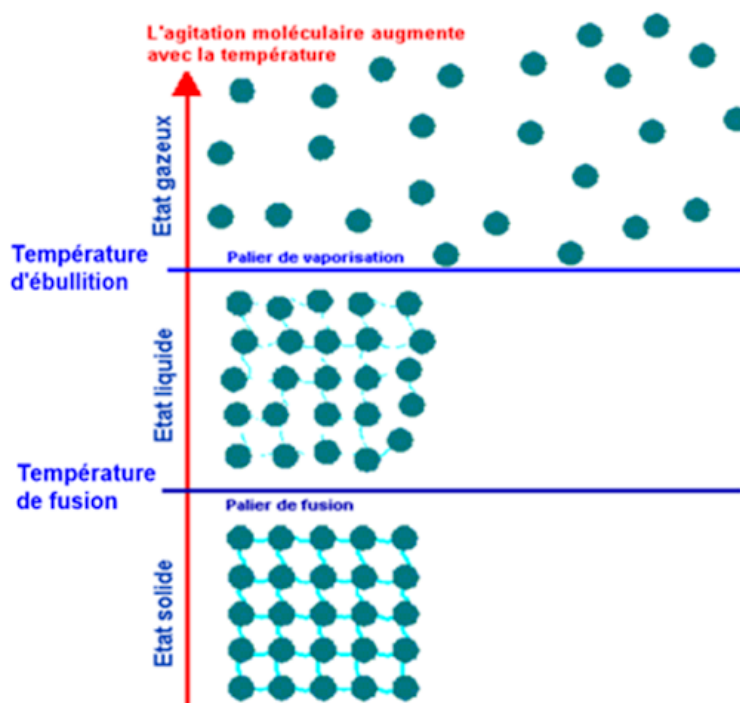
Remarques

- Isolé implique calorifugé et fermé.
- Calorifugé implique fermé.
- L'univers est un système isolé.

Souvent, les systèmes échangent de l'énergie avec l'extérieur. Il n'y a pas d'échange lorsque le système est protégé par un dispositif particulier nommé calorimètre (en gros, un isolant thermique). La réaction est alors **adiabatique**. Dans certains cas où la réaction est très rapide, on peut supposer que les transferts thermiques, phénomènes lents par nature, n'ont pas le temps de se dérouler. On considère alors la transformation comme adiabatique, même en l'absence de toute isolation thermique.

II Les états de la matière

Il existe plus que trois états de la matière. On définit généralement gaz, liquide et solides mais certains états sont intermédiaires entre ces trois états les plus simples (supercritique, plasma, gel...).



Les différentes représentations des états de la matière à l'échelle microscopique.

Définition: Phase condensée et fluide

- On appelle phase condensée les états liquide et solide.
- On appelle fluide les états gazeux et liquide.

II.1 L'état gazeux

a) Généralités

Définition: Gaz

Un gaz est une substance qui occupe tout son contenant.

Propriété: Description microscopique

A l'état gazeux, les entités ont très peu d'interactions les unes avec les autres. Elles sont très mobiles.

Les gaz ont les propriétés suivantes :

- Ils ne possèdent pas de forme définie.
 - On ne peut pas les saisir ni les sentir au toucher.
 - Leur volume s'adapte au contenant.
 - Les gaz sont extrêmement compressibles.
- Il s'agit de l'état de la matière le plus désordonné et le moins compact.

b) Modèle du gaz parfait**Définition: Gaz parfait**

Le modèle du gaz parfait est le modèle le plus simple d'un gaz. Celui-ci est fondé sur les hypothèses suivantes :

- Les entités dans le gaz sont considérées sans volume.
- Les entités dans le gaz sont considérées comme n'ayant aucune interaction entre elles.

Formule: Equation d'état des gaz parfaits

A l'aide de ces hypothèses on peut montrer l'équation d'état du gaz parfait :

$$PV = nRT$$

avec P la pression, en Pa, V le volume en m^3 , n la quantité de matière, en mol, T la température, en K, et R la constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Remarque

On constate que dans ce modèle, le volume molaire de tous les gaz est le même et vaut :

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

La valeur est de $22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 0°C sous 1 bar (conditions dites normales de température et de pression, abrégées CNTP) et $24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25°C . Ainsi ce modèle ne prend pas en compte la nature des entités dans le gaz.

c) Mélange de gaz**Propriété**

Un système constitué d'un mélange gazeux est toujours homogène.

On considère un mélange de différents gaz, supposés parfaits, de quantité de matière respective n_i . Dans la mesure où les gaz sont supposés parfaits, il n'y a aucune interaction. La situation physique ne change donc pas d'une situation où les gaz seraient séparés. On peut donc définir la pression partielle de chaque gaz.

Définition: Pression partielle

On appelle pression partielle du gaz i dans un mélange la pression qu'il exercerait s'il était seul dans le contenant, le volume et la température étant inchangés.

Formule: Pression partielle

Pour un gaz i dans un mélange de gaz de pression totale P , on a :

$$P_i = x_i \times P$$

Remarque

Cette formule n'est valable que pour les gaz parfaits.

Notons P la pression totale, on peut toujours appliquer la loi des gaz parfait à l'ensemble du mélange :

$$P \times V = n_{tot} \times R \times T$$

avec par définition :

$$n_{tot} = \sum_i n_i$$

Formule: Loi de Dalton

On a donc établi la **loi de Dalton** :

$$P_{tot} = \sum_i P_i$$

Remarque

La loi de Dalton n'est applicable rigoureusement qu'aux gaz parfaits.

Formule: Pressions partielle d'un gaz parfait

On a également l'expression de la pression partielle pour un gaz parfait :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

✎ Pour s'entraîner: Exercices 5 et 6.

II.2 Etat liquide

a) Généralités

Définition: Liquide

L'état liquide est un état de matière moyennement désordonné. Les entités qui le constituent possèdent des interactions entre elles mais restent mobiles.

Les liquides ont les propriétés suivantes :

- Ils ne possèdent pas de forme définie.
- Ils s'adaptent au contenant sur une certaine hauteur, ce qui définit la surface.
- La surface reste plane.
- On peut les sentir au toucher mais pas les saisir.

Au sein de l'état liquide peut régner une organisation ou non. Cette organisation n'est dans tous les cas pas très rigide.

b) Différence microscopique entre liquide et gaz

Pour comprendre la différence microscopique entre un liquide et un gaz, il faut considérer deux paramètres de distance :

d : la distance moyenne entre deux molécules

a : la distance caractéristique parcourue par une molécule avant de rencontrer une autre molécule

Si $d \gg a$ alors c'est un gaz. Les molécules n'ont que peu d'interaction. Inversement, si $d \simeq a$ alors c'est un liquide. Les molécules sont quasiment en contact.

c) Mélange de liquides

Tous les liquides ne se mélangent pas toujours.

Définition: Miscible

Deux liquides qui se mélangent sont dit miscibles.

De manière générale, il y aura au plus deux phases liquides : une phase dite aqueuse et une phase dite organique. La raison pour laquelle deux liquides se mélangent sera vue dans le chapitre sur les interactions intermoléculaires.

Contrairement au mélange de gaz, le mélange de liquide ne permet pas de supposer que tout se passe comme si les liquides évoluaient de manière indépendante. En effet, il y a des interactions entre les molécules et ces interactions entraînent des changements de propriétés au niveau macroscopique. Ces changements sont généralement faibles et visibles si les deux liquides sont vraiment différents.

Exemple

Par exemple, lorsque l'on mélange 100 mL d'eau et 100 mL d'éthanol, on mesure un volume final de 192 mL. Il n'y a pas de conservation du volume.

Propriété: Mélange de solutions aqueuses

Lors du mélange de deux solutions aqueuses, on admet qu'il y a conservation du volume par approximation.

Exemple

Mélanger 50 mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium avec 20 mL d'une solution aqueuse d'acide acétique aboutira à un système dont le volume peut être approximé à 70 mL.

II.3 Etat solide**a) Généralités****Définition: Solide**

L'état solide est un état de matière qui peut être ordonné, ou non. Les entités qui le constituent possèdent des interactions fortes entre elles et sont peu mobiles.

Les solides ont les propriétés suivantes :

- Ils possèdent une forme définie.
- On peut les sentir au toucher et les saisir.

Remarque

Il existe différents types d'états solides, différents les uns des autres. Le mot solide regroupe donc de nombreuses possibilités.

b) Le solide amorphe

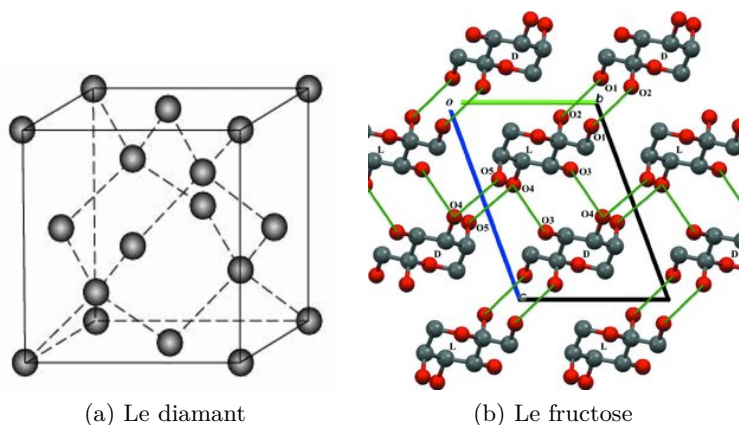
La matière est un solide amorphe lorsqu'elle est solide et que les entités qui la forment ne possèdent aucune structure particulière. On ne constate en fait aucune organisation à grande échelle, c'est-à-dire sur des distances d'au moins 1000 fois la taille des entités. Il s'agit donc d'un état désorganisé de la matière. C'est par exemple le cas des précipités. On obtient un état amorphe par un changement brutal d'état. C'est ce qui se passe lorsque l'on fait précipiter un solide.

c) Le solide cristallin

Il s'agit dans ce cas d'entités ordonnées à grande échelle au niveau microscopique. Cette organisation est due à des interactions entre les entités. on retrouve des propriétés liées à cette organisation microscopique à une échelle macroscopique. Les cristaux sont connus pour avoir des propriétés particulières par exemple avec la lumière. On obtient des cristaux laissant se faire un changement d'état de manière lente et douce. Il se génère alors un ou plusieurs germes à partir desquels le cristal va grandir dans l'organisation associée à sa structure.

Exemple

Le diamant ou le fructose (sucre de table) sont deux exemples très connus de cristaux.



Il existe différents types de cristaux que l'on étudiera plus tard dans l'année : cristaux covalents, ioniques, moléculaires, métalliques... Les cristaux peuvent présenter des défauts, c'est à dire des erreurs dans leurs structures. Ces erreurs sont souvent responsables de propriétés remarquables. On peut par exemple mentionner le sable, essentiellement constitué de silice, SiO_2 , qui a une couleur blanche. C'est la présence de minéraux, comme le fer, en petites quantités, moins de 10%, qui lui donne sa couleur. Comme pour les pierres précieuses, c'est pour cela que l'on a une si grande variété de couleurs de sable.

d) Le solide semi-cristallin

Dans certains cas, l'organisation microscopique n'est pas répandue sur tout le solide mais seulement dans des zones bien définies. Ces zones sont donc cristallines et sont séparées par des zones amorphes. On parle alors de solide semi-cristallin.

e) Les formes allotropiques

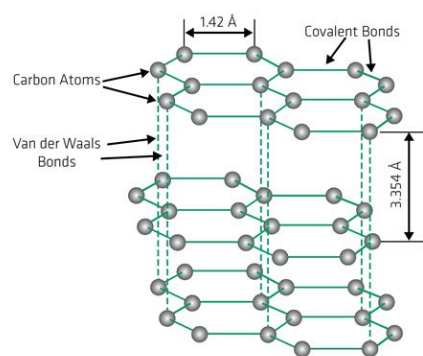
Définition: Formes allotropiques

Les différentes formes allotropiques d'une entités sont les différentes organisation qu'elle peut adopter en s'agrégeant.

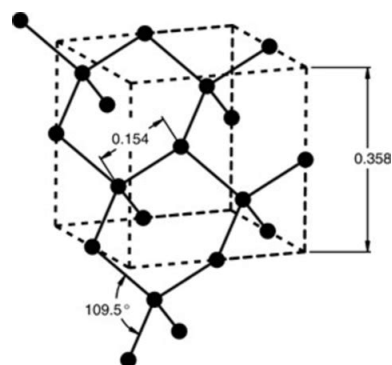
Il s'agit finalement d'avoir la même brique de base mais de l'empiler différemment. On obtient donc des cristaux différents avec potentiellement des propriétés physiques fondamentalement différentes.

Exemple

Le carbone possède deux formes allotropiques très connues : le graphite et le diamant. Ces deux formes sont constituées à 100% de carbone mais leur organisation diffère grandement. Il en découle des propriétés macroscopiques très différentes.



(c) Le graphite



(d) Le diamant