

---

## Thème 2 : Structure et transformations de la matière

### Cours

---



FIGURE 1 – Chimiste et physicien italien, Amedeo Avogadro (1776–1856) est connu pour son hypothèse énoncée en 1811 : à température et pression identiques, des volumes égaux de gaz contiennent le même nombre de particules. Cette idée, longtemps ignorée, devient fondamentale pour la chimie et la physique moléculaire. La constante d'Avogadro, qui relie la quantité de matière au nombre de particules, porte son nom.

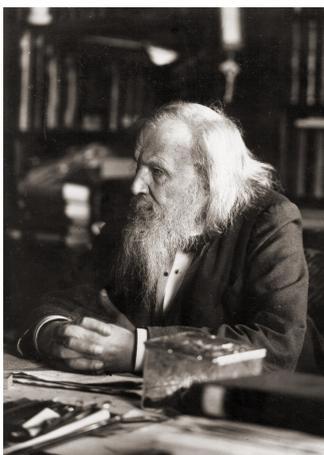


FIGURE 2 – Chimiste russe, Dmitri Mendeleïev (1834-1907) est le créateur du tableau périodique des éléments. En 1869, il classe les éléments chimiques connus selon leur masse atomique et leurs propriétés chimiques, laissant volontairement des cases vides pour des éléments encore inconnus, dont il prédit avec justesse l'existence et les propriétés. Son travail marque une étape majeure dans la compréhension de la structure de la matière et reste au cœur de la chimie moderne.

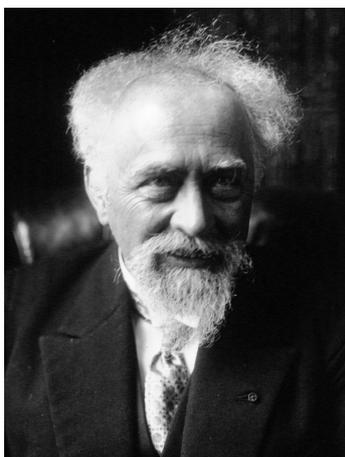


FIGURE 3 – Physicien français, Jean Perrin (1870–1942) est célèbre pour ses travaux sur la nature discontinue de la matière. En 1908, il confirme expérimentalement la réalité des atomes en étudiant le mouvement brownien des particules, validant ainsi les prédictions d'Einstein. Il détermine également une valeur précise de la constante d'Avogadro. Lauréat du prix Nobel de physique en 1926, il a joué un rôle clé dans le développement de la physique moderne et la diffusion de la pensée scientifique en France.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Description de la matière</b>	<b>4</b>
1.1	Atomes, molécules et ions . . . . .	4
1.2	Nombre de particules et quantité de matière . . . . .	7
1.3	Agitation atomique et température . . . . .	8
1.4	Chocs et pression . . . . .	10
1.5	Énergie microscopique et macroscopique d'un système . . . . .	10
1.6	Exemples de modélisations de corps purs . . . . .	13
1.6.1	La phase condensée incompressible et indilatable (ou phase condensée idéale) . . .	13
1.6.2	Le gaz parfait . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Transformations de la matière</b>	<b>18</b>
2.1	Caractérisations macroscopiques des transformations de la matière . . . . .	18
2.1.1	Les transformations quasi-statiques . . . . .	18
2.1.2	Les transformations isochores . . . . .	19
2.1.3	Les transformations monobares et isobares . . . . .	20
2.1.4	Les transformations monothermes et isothermes . . . . .	21
2.2	Caractérisations microscopiques des transformations de la matière . . . . .	22
2.2.1	Les transformations nucléaires . . . . .	22
2.2.2	Les transformations physiques . . . . .	23
2.2.3	Les transformations chimiques . . . . .	29

# Chapitre 1 : Description de la matière

## Objectifs :

- Déterminer la composition d'un noyau  ${}^A_ZX$ .
- Reconnaître deux noyaux isotopes d'un même élément.
- Utiliser le terme adapté parmi molécule, atome, anion et cation pour nommer une entité chimique à partir d'une formule chimique.
- Déterminer la quantité de matière d'une entité dans une masse donnée, et inversement, sa masse molaire étant fournie.
- Connaissant la masse molaire, calculer une grandeur molaire à partir d'une grandeur massique et vice-versa.
- Définir et caractériser les différents états de la matière.
- Exploiter l'équation d'état du gaz parfait.
- Déterminer la masse volumique d'un gaz parfait en fonction de la température, de la pression et de sa masse molaire.
- Déterminer le volume molaire d'un système en phase condensée à partir de sa masse volumique et de sa masse molaire.
- Déterminer la variation d'énergie interne d'un système assimilé à un gaz parfait ou à une phase condensée incompressible et indilatable en fonction de la variation de température pour une capacité thermique à volume constant indépendante de la température.

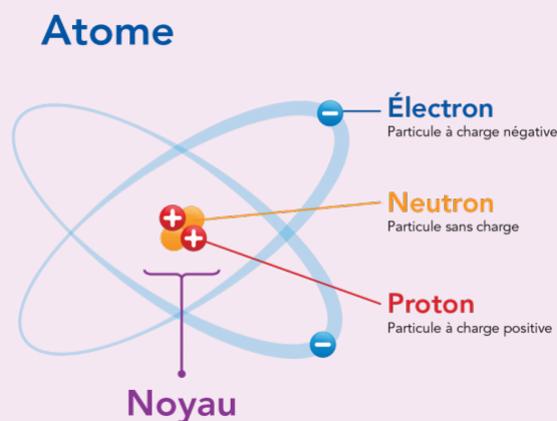
## 1.1 Atomes, molécules et ions

### L'atome

Un **atome** est une des « briques élémentaires » de la matière. Ceci signifie que toute la matière (donc essentiellement tout sauf la lumière) est constituée, au niveau microscopique, d'atomes.

Un atome est lui-même constitué :

- de **protons** de charge électrique positive, situés dans le **noyau** ;
- de **neutrons**, sans charge électrique, situés dans le noyau ;
- d'**électrons**, de charge électrique négative, qui se déplacent autour du noyau.



On appelle **nucléon** une particule présente dans le noyau : les protons et les neutrons sont donc des nucléons.

**Électronneutralité de l'atome et numéro atomique**

Un atome possède autant de protons que d'électrons : sa charge totale est donc nulle. Le nombre de protons  $Z$  (et donc d'électrons) d'un atome est appelé **numéro atomique**.

**Les éléments chimiques**

On définit un **élément chimique** par son numéro atomique  $Z$ , c'est-à-dire son nombre de protons. La plupart des propriétés physiques (température de fusion, de vaporisation, ...) d'un atome sont dues à son noyau, et plus particulièrement au nombre de protons présents.

Ainsi, on regroupe sous un même symbole toutes les entités monoatomiques possédant un nombre précis de protons. Par exemple, l'oxygène correspondra à toutes les entités monoatomiques qui possèdent 8 protons, quel que soit le nombre de neutrons ou d'électrons présents. On regroupe toutes ces entités sous le nom d'« élément chimique oxygène ». On associe alors un symbole à cet élément chimique ; ici : O.

☛ *Remarque* : Un élément est toujours symbolisé par une ou plusieurs lettres, la première étant en majuscule et les autres en minuscule. Par exemple, il faut différencier le cobalt Co du monoxyde de carbone CO, composé d'un atome de carbone C et d'un atome d'oxygène O.

**Entité chimique et espèce chimique**

Une **entité chimique** est un nom générique pouvant désigner une particule, un noyau, un atome, une molécule, etc.

On appelle **espèce chimique** une collection d'un nombre très élevé d'entités chimiques identiques. Ainsi, si le fer est une espèce chimique car un morceau de fer est constitué d'un nombre très élevé d'atomes de fer Fe. De même, l'oxyde de fer(II) est une espèce chimique car il est constitué d'un nombre très élevé de molécules d'oxyde de fer(II)  $\text{Fe}_2\text{O}$ .

On utilise usuellement en physique et en chimie le nom de l'entité chimique pour désigner le nom de l'espèce chimique.

**Question 1** : On donne les masses du proton, du neutron et de l'électron :  $m_p = 1,673 \times 10^{-27}$  kg,  $m_n = 1,675 \times 10^{-27}$  kg et  $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$  kg. Commenter ces valeurs.

**Nombre de masse et isotopes**

Le nombre  $A$  de nucléons dans le noyau atomique est appelé **nombre de masse**.

Deux noyaux atomiques possédant le même numéro atomique  $Z$  mais des nombres de masse  $A$  différents sont des **isotopes**.

### Écriture conventionnelle du noyau

Pour préciser combien de neutrons et de protons existent dans le noyau d'un atome d'élément X, on utilise son **écriture conventionnelle**  ${}^A_ZX$ .

Par exemple, pour le noyau de l'atome de lithium (de symbole Li), qui possède 3 protons et 4 neutrons, on écrira :  ${}^7_3\text{Li}$ . Le « 7 » en haut correspond au nombre de nucléons (donc ici 3 + 4), et le « 3 » en bas correspond au nombre de protons.

☛ **Remarque** : Noter le numéro atomique en bas est parfois superflu, car on sait que l'élément Li ne possède que trois protons. On écrit donc parfois tout simplement  ${}^7\text{Li}$ , et on parle de « lithium 7 ».

**Question 2** : Déterminer le nombre de neutrons présents dans le carbone 12, le carbone 13 et le carbone 14 sachant que le numéro atomique du carbone est  $Z(\text{C}) = 6$ . Donner également les écritures conventionnelles de ces noyaux.

### Les molécules

Une **molécule** est un petit ensemble d'atomes liés entre eux. Elle représente la plus petite partie d'une substance qui garde les mêmes propriétés.

Par exemple, une molécule d'eau est formée de deux atomes d'hydrogène H et d'un atome d'oxygène O : sa formule est  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Les ions

Un **ion** est un atome (ou un groupe d'atomes) qui a perdu ou gagné un ou plusieurs électrons. Cela lui confère une charge électrique.

- S'il perd des électrons, il devient positif : on l'appelle un **cation**. Exemple : l'ion sodium  $\text{Na}^+$ .
- S'il gagne des électrons, il devient négatif : on l'appelle **anion**. Exemple : l'ion chlorure  $\text{Cl}^-$ .

**Question 3** : Donner la composition de l'ion moléculaire dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sachant que les éléments O et Cr correspondent respectivement à l'oxygène et au chrome. S'agit-il d'un anion ou d'un cation ?

## 1.2 Nombre de particules et quantité de matière

### La quantité de matière

La **quantité de matière**  $n$  est une grandeur physique représentant, à un facteur près, le nombre d'entités présentes dans une substance. Elle s'exprime, dans le système international, en moles, de symbole mol.

Historiquement, la quantité de matière est liée au nombre d'atomes de carbone C présents dans 12 grammes de carbone  $^{12}_6\text{C}$  (six protons et six neutrons). Le facteur de conversion entre le nombre d'entités  $N$  et la quantité de matière  $n$  est la **constante d'Avogadro**  $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ; la formule est alors :

$$n = \frac{N}{\mathcal{N}_A}$$

Ainsi, une mole d'entités représente  $6,022 \times 10^{23}$  entités.

### Masse molaire

La **masse molaire**  $M$  d'une espèce chimique correspond à la masse  $m$  de cette espèce par unité de quantité de cette espèce  $n$  :

$$M = \frac{m}{n}$$

On retient souvent cette formule sous la forme :

$$n = \frac{m}{M}$$

☛ *Remarque* : En physique, la masse  $m$  doit s'exprimer en kg, et la masse molaire en  $\text{kg mol}^{-1}$ . Il faut donc faire attention aux données de masses molaires, qui sont souvent données en  $\text{g mol}^{-1}$ .

☛ *Remarque* : La masse molaire dépend en réalité des isotopes présents dans l'échantillon mesuré. La convention est de prendre pour masse molaire la moyenne des nombres de masse retrouvés sur Terre pour un élément précis.

**Question 4** : Calculer la quantité d'hydrogène présente dans 1,5 kg de dihydrogène  $\text{H}_2$ , sachant que sa masse molaire est  $M(\text{H}_2) = 2 \text{ g mol}^{-1}$ . À combien de molécules cela correspond-il ?

**Question 5 :** Quelle est la masse de  $1 \times 10^{10}$  molécules de diazote  $N_2$ ? La masse molaire du diazote est  $M(N_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Masse volumique

On appelle **masse volumique**, notée <sup>a</sup>  $\rho$  ou  $\mu$ , le rapport constant entre la masse  $m$  d'un corps et son volume  $V$  :

$$\mu = \frac{m}{V}$$

Elle s'exprime, dans le Système International, en  $\text{kg/m}^3$ .

<sup>a</sup>. Je préfère la noter  $\mu$  dans le cours, afin de ne pas confondre les lettres  $\rho$  pour la masse volumique et  $p$  pour la pression.

## 1.3 Agitation atomique et température

En 1827, le botaniste écossais Robert Brown a observé les mouvements spontanés de grains de pollen en suspension dans un liquide. Entre 1907 et 1909, le physicien français Jean Perrin a mené une série d'expériences pour interpréter et quantifier le « mouvement brownien » observé presque un siècle auparavant (figure 1.1), et notamment décrit par Albert Einstein en 1905 lors de son *annus mirabilis*<sup>1</sup>.

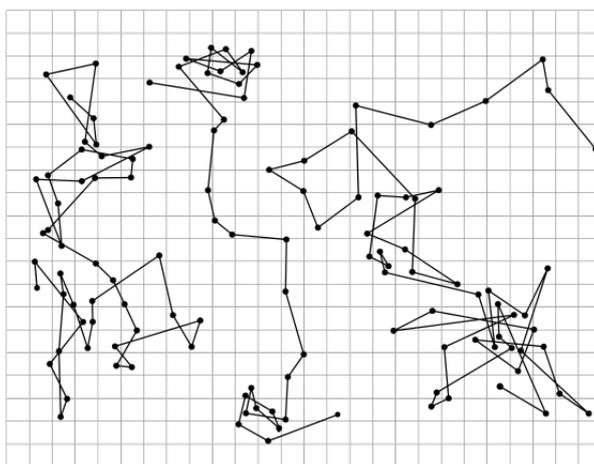


FIGURE 1.1 – Trajectoires de particules de mastic d'environ  $1 \mu\text{m}$  de diamètre. Les positions successives des particules, pointées toutes les 30 secondes, sont reliées par des segments. Par J. B. Perrin, SVG drawing by MiraiWarren — SVG drawing based on File :PerrinPlot2.gif, itself from J. B. Perrin, *Mouvement brownien et réalité moléculaire*, *Ann. de Chimie et de Physique* (VIII) 18, 5-114 (1909)., Domaine public, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=42216060>

1. Locution latine pouvant se traduire par « merveilleuse année », « année de merveilles » ou encore « année des miracles ». Il s'agit de l'année la plus prolifique du scientifique, pendant laquelle il publie dans quatre articles qui contribuent de façon significative à établir les fondements de la physique moderne



Le mouvement aléatoire des grains de pollen ou des particules de mastic est due aux chocs des molécules du fluide environnant : celles-ci sont animées d'une énergie cinétique microscopique, que l'on appelle **énergie thermique** (voir lien du QR code ci-contre). La valeur moyenne de celle-ci est proportionnelle à la température  $T$  du milieu :

$$T \propto \left\langle \frac{1}{2} m v_{\text{particule}}^2 \right\rangle$$

### Température absolue et kelvin

La **température absolue**  $T$  d'un milieu reflète l'agitation thermique des entités constituant ce milieu. Elle s'exprime en **kelvin** K, qui est l'unité du Système Internationale pour les températures.

La température absolue d'un milieu est toujours positive ; elle ne peut être nulle que si les entités chimiques constituant ce milieu ne possèdent pas d'énergie cinétique <sup>a</sup>.

a. Ce qui est notamment interdit par la mécanique quantique... d'où l'impossibilité d'atteindre ce « zéro absolu ».

☛ *Remarque* : On ne parle pas de « degré kelvin », mais uniquement de kelvin.

### Échelle de température Celsius

La **température Celsius** est définie comme étant la température thermodynamique exprimée en kelvins moins 273,15 K, afin que zéro soit la température de solidification de l'eau. Elle s'exprime en **degré Celsius** °C.

En d'autres termes, si  $T$  est la température en kelvin et  $\theta$  celle en degré Celsius, on a alors :

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

☛ *Remarque* : On approxime souvent la relation entre kelvin et degré celsius par  $T = \theta + 273$ .

☛ *Remarque* : Il faut toujours penser à convertir les températures en kelvin : le degré Celsius n'est plus adapté dans les calculs.

**Question 6** : Que valent 15 °C en kelvin ? Que valent 300 K en degré Celsius ?

## 1.4 Chocs et pression

Considérons un fluide<sup>2</sup> assimilé à un corps pur. On appelle **libre parcours moyen**, que l'on note  $\ell_p$ , la distance moyenne parcourue par les constituants du fluide entre deux chocs successifs.

- Pour un liquide, les constituants sont tous au contact les uns des autres, et  $\ell_p \sim 1 \times 10^{-10}$  m ;
- Pour un gaz, les constituants sont relativement éloignés les uns des autres, et  $\ell_p \sim 1 \times 10^{-7}$  m.

On en déduit que les chocs interviennent moins souvent dans un gaz que dans un liquide. De ce fait, la force exercée par le fluide sur une de ses parois dépend notamment de la densité de constituants dans ledit fluide, ainsi que leurs énergies cinétiques microscopiques.

Bien entendu, plus la surface de cette paroi augmente, plus la force exercée sera importante, car la paroi subira davantage de chocs de la part des constituants du fluide. Cette augmentation est expérimentalement proportionnelle à la surface de la paroi<sup>3</sup>.

Ainsi, la force exercée par le fluide sur une paroi dépend de plusieurs paramètres :

$$F = \underbrace{\text{fonction}(\text{densité de particules, énergie cinétique microscopique})}_{\text{vision microscopique}} \times \underbrace{\text{surface de la paroi}}_{\text{vision macroscopique}}$$

### Pression

La **pression**  $p$  est une grandeur caractérisant la force pressante  $F$  (en newton N) qu'exerce un fluide sur une surface donnée  $S$  (en mètre carré m<sup>2</sup>) :

$$p = \frac{F}{S}$$

La pression s'exprime en pascal Pa dans le Système International. Elle regroupe de nombreux aspects microscopiques, non-accessibles à l'échelle macroscopique.

☛ *Remarque* : On utilise parfois d'autres unités pour la pression, comme le bar (1 bar =  $1 \times 10^5$  Pa) ou l'hectopascal (1 hPa = 100 Pa).

## 1.5 Énergie microscopique et macroscopique d'un système

L'énergie d'un système thermodynamique est décomposable selon deux échelles :

- L'échelle macroscopique, visible à l'œil nu. On y associe une énergie macroscopique  $\mathcal{E}_{\text{macro}}$ , constituée de l'énergie cinétique du centre de masse et de l'énergie provenant des interactions du système avec l'extérieur.
- L'échelle microscopique, invisible à l'œil nu. On y associe une énergie microscopique  $\mathcal{E}_{\text{micro}}$ , constituée de la somme des énergies cinétiques microscopiques de chacune des particules contenues dans le système et de la somme des énergies microscopiques d'interaction entre lesdites particules.

### Énergie interne

L'**énergie interne**  $U$  d'un système thermodynamique correspond à la somme des énergies microscopiques cinétiques et d'interaction internes au système.

Physiquement, il s'agit donc de l'énergie qu'un système a accumulé et redistribué à chacun de ses composants élémentaires, très souvent sous forme d'agitation thermique.

2. C'est-à-dire un liquide ou un gaz.

3. Ce qui ne contredit pas, à mon sens, l'*a priori* que l'on pourrait avoir.

### Énergie totale d'un système

L'énergie totale d'un système est donc :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_c^{\text{macro}} + \mathcal{E}_{\text{interactions}}^{\text{macro}} + U$$

**Question 7** : L'énergie interne augmente-t-elle ou diminue-t-elle avec la température ? Justifier.

### Grandeurs intensives et extensives

Certains paramètres thermodynamiques d'un système dépendent du nombre d'entités  $N$  le contenant. Si un paramètre évolue proportionnellement à  $N$ , on dit qu'il est **extensif**. Si un paramètre reste constant quelle que soit la taille du système (tous les autres paramètres du système restant par ailleurs constants), on dit qu'il est **intensif**.

☛ *Remarque* : Certaines grandeurs peuvent n'être ni extensives, ni intensives.

**Question 8** : Déterminer si les grandeurs suivantes sont extensives ou intensives : masse, température, pression, volume, vitesse, énergie.

### Grandeurs massiques, grandeurs molaires

Soit une grandeur  $G$  extensive (comme l'énergie interne  $U$  ou le volume  $V$ ). Afin de pouvoir tabuler des valeurs ne dépendant pas de la taille du système étudié, on définit la **grandeur massique**  $g$  et la **grandeur molaire**  $G_m$  associées à la grandeur  $G$  :

$$g = \frac{G}{m} \quad \text{et} \quad G_m = \frac{G}{n}$$

Par exemple, l'énergie interne massique est  $u = \frac{U}{m}$  (unité :  $\text{J kg}^{-1}$ ) et l'énergie interne molaire est  $U_m = \frac{U}{n}$  (unité :  $\text{J mol}^{-1}$ ).

**Question 9** : Donner le lien entre le volume massique  $v$  et la masse volumique  $\mu$ .

**Question 10** : Montrer qu'il existe un lien une grandeur massique, une grandeur molaire et la masse molaire.

**Passage d'une grandeur massique à une grandeur molaire**

Soit un système de masse molaire  $M$ , caractérisé par une grandeur massique  $g$  et sa grandeur molaire  $G_m$  associée. On peut exprimer  $G_m$  en fonction de  $g$  par la formule :

$$G_m = M \times g$$

**Question 11** : À 15 °C et 1 bar, l'énergie interne massique de l'eau liquide est  $u(\text{eau}) = 1,21 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$ . Quelle est l'énergie interne molaire de l'eau liquide dans ces mêmes conditions ? On donne la masse molaire  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g mol}^{-1}$  de l'eau.

## 1.6 Exemples de modélisations de corps purs

Afin d'étudier des systèmes thermodynamiques de manière quantitative, il est nécessaire de faire des approximations. Ces approximations ne sont pas un défaut : par exemple, dans les problèmes de chute libre en mécanique, on a absolument négligé l'effet de la masse de Jupiter sur le mouvement de la balle !

### États de la matière

Les trois états classiques de la matière sont :

- L'état **solide**. Macroscopiquement, un solide a un volume propre et une forme propre. Microscopiquement, les entités le composant sont très proches et ordonnées dans une structure régulière, et vibrent autour de positions fixes : il n'y a pas de mouvement d'ensemble. Les interactions entre ces entités sont très fortes.
- L'état **liquide**. Macroscopiquement, un liquide a un volume propre mais n'a pas de forme propre. Microscopiquement, les entités le composant sont proches mais désordonnées. Elles peuvent « glisser » les unes sur les autres : c'est ce qui permet l'écoulement. Les interactions entre ces entités sont encore présentes, mais moins importantes que dans un solide.
- L'état **gazeux**. Macroscopiquement, un gaz n'a ni volume propre, ni forme propre. Microscopiquement, les entités le composant sont très éloignées les unes des autres. Elles sont en mouvement rapide et désordonné, en ligne droite entre deux collisions. Les interactions entre ces entités sont très faibles, surtout à pression pas trop importante et à température pas trop faible.

L'objectif de cette partie est de pouvoir modéliser ces trois états de la matière.

### 1.6.1 La phase condensée incompressible et indilatable (ou phase condensée idéale)

#### Phase condensée

On appelle **phase condensée** les parties d'un système thermodynamique présentes sous forme solide ou liquide.

**Question 12** : Quel effet la pression a-t-elle sur le volume d'une phase condensée ? Même question pour la température.

#### Modèle de la phase condensée incompressible et indilatable

Une **phase condensée incompressible et indilatable** (ou **phase condensée idéale**) est un modèle de phase condensée. Elle possède deux caractéristiques :

- L'incompressibilité (pas de changement de volume si la pression varie) ;
- L'indilatabilité (pas de changement de volume si la température varie).

En particulier, la masse volumique d'une phase condensée incompressible et indilatable est constante.

☛ *Remarque* : On a  $\mu_{\text{eau liquide}} \approx 1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

**Question 13** : Calculer le volume molaire de l'eau liquide.

### Énergie interne d'une phase condensée idéale

L'énergie interne d'une phase condensée incompressible et indilatable est proportionnelle à sa température, dans le domaine des températures ordinaires :

$$U = C_V \times T$$

La constante  $C_V$  est appelée **capacité thermique à volume constant**, et s'exprime en joule par kelvin  $\text{J K}^{-1}$ .

### Capacité thermique massique à volume constant

On définit la **capacité thermique massique à volume constant** par :  $c_V = \frac{C_V}{m}$ , avec  $m$  la masse du système.  $c_V$  est donc intensive, et s'exprime en  $\text{J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . On en déduit que :

$$U = m \times c_V \times T$$

☛ *Remarque* : Physiquement, il faut interpréter la capacité thermique massique comme étant l'énergie thermique accumulée (c'est-à-dire : l'énergie qu'il faut apporter) par kilogramme lors d'une élévation de température d'un degré Celsius.

☛ *Remarque* : Il ne faut pas confondre la capacité thermique massique avec la conductivité thermique, qui correspond à la facilité qu'a un système à accueillir ou libérer de l'énergie sous forme de chaleur. Dans l'idée, la capacité thermique représente la taille du réservoir de chaleur échangeable, et la conductivité thermique représente la largeur du tuyau permettant d'accueillir ou de libérer cette chaleur.

Matériau	Capacité thermique massique à volume constant ( $\text{J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ )
Béton	880
Diamant	502
Eau liquide	4185
Eau solide	2060
Fer	444
Huile	2000
Terre crue	900

TABLE 1.1 – Capacités thermiques massiques à volume constant de quelques solides et liquides courants.

**Question 14** : Expliquer pourquoi les zones océaniques et maritimes ont un climat plus tempéré que les autres zones.

### 1.6.2 Le gaz parfait

#### Modèle du gaz parfait

Un **gaz parfait** est un modèle de gaz, dont les constituants n'ont pas de volume propre, et qui n'interagissent entre elles que par chocs élastiques (pas d'interactions à distance).

#### Équation d'état du gaz parfait

Pour un gaz parfait, la pression  $p$ , le volume  $V$  dans lequel le gaz circule, la quantité de gaz  $n$  et la température  $T$  sont reliées par une **équation d'état** :

$$p \times V = n \times R \times T$$

Où  $p$  s'exprime en Pa,  $V$  en  $\text{m}^3$ ,  $n$  en mol,  $T$  en kelvin K.  $R$  est la constante des gaz parfaits, qui vaut  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

☛ *Remarque* : Pour des pressions trop élevées ou des températures trop faibles, le modèle du gaz parfait ne s'applique plus. On fait alors appel à d'autres équations d'état permettant de prendre en compte les interactions entre molécules, comme l'équation d'état de Van der Waals.

☛ *Remarque* : Dans les applications numériques, on peut approximer la constante des gaz parfaits par  $R \approx \frac{25}{3}$ .

**Question 15** : Quel est le volume occupé par 4,3 mol de gaz, à la pression atmosphérique  $p_{\text{atm}} = 10^5 \text{ Pa}$  et à la température  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ?

**Question 16 :** Montrer que le volume molaire d'un gaz parfait ne dépend que des paramètres extérieurs.

**Question 17 :** Calculer la masse volumique de l'air à pression et température ambiantes. On donne la masse molaire  $M(\text{air}) = 29 \text{ g mol}^{-1}$  de l'air.

#### Énergie interne d'un gaz parfait

L'énergie interne d'un gaz parfait est proportionnelle à sa température :

$$U = C_V \times T$$

La constante  $C_V$  est appelée **capacité thermique à volume constant**, et s'exprime en joule par kelvin  $\text{J K}^{-1}$ .

#### Capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait

On définit la **capacité thermique molaire à volume constant** par :  $C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$ , avec  $n$  la quantité de gaz du système.  $C_{V,m}$  est donc intensive, et s'exprime en  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .  
On en déduit que :

$$U = n \times C_{V,m} \times T$$

☛ **Remarque :** Pour un gaz parfait monoatomique (gaz noble du type hélium, néon, argon...), on a  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ , où  $R$  est la constante des gaz parfaits. Pour un gaz parfait diatomique (dioxygène, diazote, monoxyde de carbone...), on a  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ . On peut donc noter que la capacité thermique **molaire** est indépendante du gaz en question, tant qu'il est considéré parfait...

## Questions de cours

### À cocher quand vous savez y répondre par vous-même...

- Déterminer la composition du noyau de thorium  $232 \text{ }^{232}_{90}\text{Th}$  et du thorium  $229 \text{ }^{229}_{90}\text{Th}$ . Que peut-on dire de ces noyaux ?
- Déterminer, parmi les entités de la liste suivante, lesquelles sont des molécules, des atomes, des anions et des cations :  $\text{SN}$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{NH}_4^+$ .
- Donner la définition de la masse molaire  $M$  et son unité SI. Démontrer la relation entre une grandeur massique  $g$  et sa grandeur molaire  $G_m$  associée.
- Quelle est la masse volumique de l'eau liquide ? En déduire son volume massique et son volume molaire, sachant que sa masse molaire est  $M = 18 \text{ g mol}^{-1}$ .
- Convertir  $70^\circ\text{C}$  en kelvin et  $300 \text{ K}$  en degrés Celsius.
- Définir ce qu'est une grandeur extensive ; donner deux exemples. Définir ce qu'est une grandeur intensive ; donner deux exemples.
- Que représente physiquement l'énergie interne d'un système ?
- En quoi consiste le modèle de la phase condensée idéale (ou phase condensée incompressible et indilatable) ? Donner l'expression de l'énergie interne d'une phase condensée idéale en fonction notamment de sa capacité thermique massique à volume constant  $c_V$ .
- En quoi consiste le modèle du gaz parfait ? Donner l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait en fonction notamment de sa capacité thermique molaire à volume constant  $C_{V,m}$ .
- Rappeler l'équation d'état des gaz parfaits, ainsi que les noms et unités SI de chacune des grandeurs. Donner le volume de  $5 \text{ mol}$  d'argon, gaz parfait à pression de  $3 \text{ bar}$  et à température de  $27^\circ\text{C}$ . Que vaut sa masse volumique, sachant que la masse molaire de l'argon est  $M = 40 \text{ g mol}^{-1}$  ?

# Chapitre 2 : Transformations de la matière

## 📌 Objectifs :

- Identifier une transformation physique, une transformation chimique ou une transformation nucléaire à partir d'un bilan fourni.
- Caractériser les transformations isothermes, isobares, monobares et isochores.
- Utiliser le vocabulaire des changements d'états.
- Exploiter un diagramme  $(p, T)$  fourni.
- Exploiter les isothermes d'Andrews d'un diagramme de Clapeyron. Reconnaître et interpréter les courbes de rosée et d'ébullition. Identifier le point critique.
- Exploiter le théorème des moments pour déterminer la composition d'un système diphasé.
- Exploiter une équation de réaction chimique ajustée fournie pour réaliser un bilan de matière.
- Identifier le ou les réactifs limitants d'un système réactionnel.

---

La matière peut subir des transformations qui peuvent s'aborder à l'échelle macroscopique (pression, température, volume) tout comme à l'échelle microscopique ((ré)-assemblage des entités les unes avec les autres).

## 2.1 Caractérisations macroscopiques des transformations de la matière

### 2.1.1 Les transformations quasi-statiques

#### Transformation quasi-statique

On rappelle **transformation quasi-statique** une transformation thermodynamique se faisant suffisamment lentement pour que chaque état intermédiaire du système étudié entre l'état initial et l'état final soit défini. Notamment, la température et la pression sont définies à chaque instant lors d'un processus quasi-statique.

#### Diagramme de Watt

On appelle **diagramme de Watt** un diagramme traçant l'évolution d'un système thermodynamique avec son volume  $V$  en abscisse et sa pression  $p$  en ordonnée.  
Si l'on peut tracer l'évolution de la pression et du volume du fluide dans un diagramme  $(p, V)$  de manière continue, la transformation est alors nécessairement quasi-statique (la réciproque étant également vraie).

### 2.1.2 Les transformations isochores

#### Transformation isochore

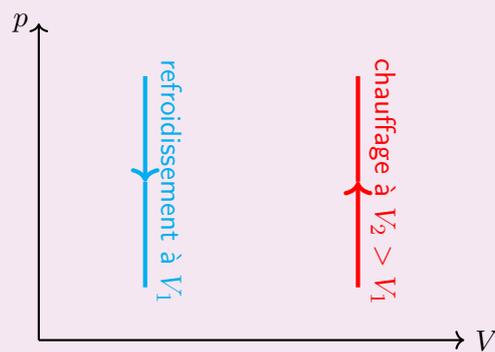
On appelle **transformation isochore** une transformation thermodynamique ayant lieu à volume constant pour le système d'étude.

**Question 1** : Justifier que toute transformation d'un corps pur sous le modèle de la phase condensée idéale sera isochore.

**Question 2** : Tracer, en justifiant, l'allure d'une transformation isochore dans un diagramme de Watt.

#### Transformation isochore sur un diagramme de Watt

Les transformations isochores se représentent comme ci-dessous sur un diagramme de Watt :



### 2.1.3 Les transformations monobares et isobares

#### Transformation monobare

On appelle **transformation monobare** une transformation thermodynamique pour laquelle la pression extérieure  $p_{\text{ext}}$  est constante au cours du processus.

Si l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre, on a donc  $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$ . Cependant, la pression  $p$  du système durant la transformation n'est pas forcément égale à  $p_{\text{ext}}$ .

#### Transformation isobare

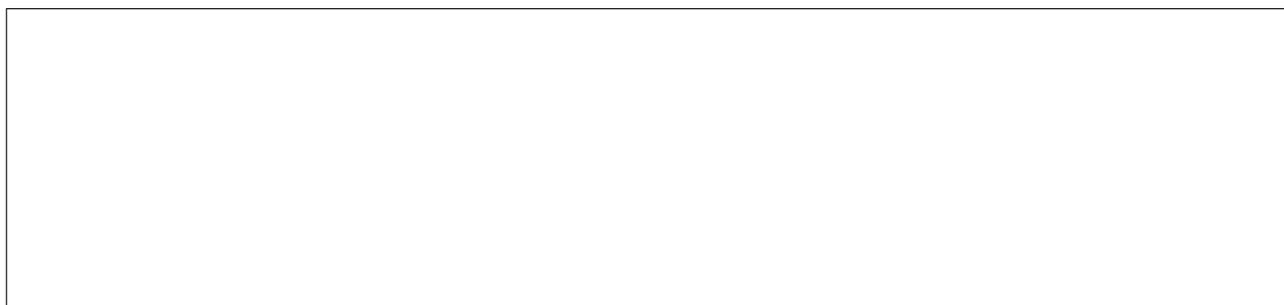
On appelle **transformation isobare** une transformation thermodynamique pour laquelle la pression intérieure  $p$  est constante au cours du processus.

Une telle transformation ne peut avoir lieu que pour un processus quasi-statique : il faut imaginer que l'on déplace d'un millimètre un piston dans un cylindre, que l'on attende quelques secondes, puis que l'on recommence jusqu'à la position souhaitée.

Chaque état, du début à la fin de la transformation, est donc en particulier un état d'équilibre mécanique. Il vient alors que  $p = p_{\text{ext}}$  durant la totalité du processus, ce qui correspond à un cas particulier de transformation monobare.

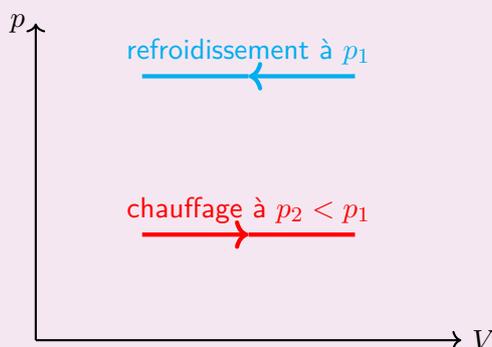
☛ *Remarque* : On a donc isobare  $\Rightarrow$  monobare, mais l'inverse est faux.

**Question 3** : Tracer, en justifiant, l'allure d'une transformation isobare dans un diagramme de Watt.



#### Transformation isobare sur un diagramme de Watt

Les transformations isobares se représentent ainsi sur un diagramme de Watt :



### 2.1.4 Les transformations monothermes et isothermes

#### Transformation monotherme

On appelle **transformation monotherme** une transformation thermodynamique pour laquelle la température extérieure  $T_{\text{ext}}$  est constante au cours du processus.

Si l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre, on a donc  $T_i = T_f = T_{\text{ext}}$ . Cependant, la pression du système durant la transformation n'est pas forcément égale à  $T_{\text{ext}}$ .

#### Transformation isotherme

On appelle transformation isotherme une transformation thermodynamique pour laquelle la température intérieure  $T$  est constante au cours du processus.

Une telle transformation ne peut avoir lieu que pour un processus quasi-statique et entouré de **parois diathermanes**, c'est-à-dire laissant passer la chaleur librement. Il vient alors que  $T = T_{\text{ext}}$  durant la totalité du processus, ce qui correspond à un cas particulier de transformation monotherme.

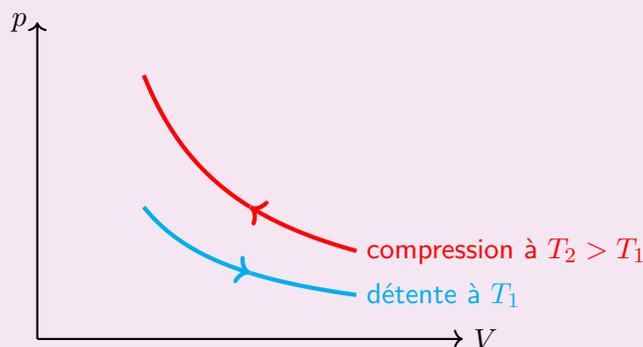
☛ *Remarque* : On a donc isotherme  $\Rightarrow$  monotherme, mais l'inverse est faux.

**Question 4** : Tracer, en justifiant, l'allure d'une transformation isotherme d'un gaz parfait dans un diagramme de Watt.



#### Transformation isotherme d'un gaz parfait sur un diagramme de Watt

Les transformations isothermes d'un gaz parfait se représentent ainsi sur un diagramme de Watt :



## 2.2 Caractérisations microscopiques des transformations de la matière

### 2.2.1 Les transformations nucléaires

#### Transformation nucléaire

Une **transformation nucléaire** modifie la composition d'un ou de plusieurs noyaux atomiques en changeant leurs numéros atomiques ou leurs nombres de masse. Elle peut transformer un élément chimique en un autre.

On modélise une telle transformation par une équation de réaction, où les noyaux initiaux/particules initiales sont indiqués à gauche de la flèche de transformation sous leur écriture conventionnelle et les noyaux finaux/particules finales à droite.

**Question 5 :** Le Soleil tire son énergie de la fusion nucléaire, qui transforme en son sein un atome d'hydrogène  ${}^2_1\text{H}$  et un atome d'hydrogène  ${}^3_1\text{H}$  en un atome d'hélium  ${}^4_2\text{He}$  et un neutron. Écrire l'équation de réaction de cette fusion.

**Question 6 :** Une centrale nucléaire tire son énergie de la fission nucléaire. Par exemple, un atome d'uranium  ${}^{235}_{92}\text{U}$  est bombardé par un neutron pour donner un noyau de strontium  ${}^{94}_{38}\text{Sr}$ , un noyau de xénon  ${}^{139}_{54}\text{Xe}$  et trois neutrons. Écrire l'équation de réaction de cette fission.

**Question 7 :** Quelle remarque peut-on faire sur les nombres de masse et les numéros atomiques des équations de réaction précédentes ?

## 2.2.2 Les transformations physiques

### Les transformations physiques (ou changements d'état)

Les trois états classiques de la matière sont l'état *solide*, l'état *liquide* et l'état *gazeux*. On appelle alors **transformation physique** (ou **changement d'état**) la transition d'un état à un autre :

- **fusion** le passage de l'état *solide* à l'état *liquide* (inverse de la **solidification**) ;
- **vaporisation** le passage de l'état *liquide* à l'état *gazeux* (inverse de la **liquéfaction**, ou **condensation liquide**) ;
- **sublimation** le passage de l'état *solide* à l'état *gazeux* (inverse de la **condensation solide**).

☛ *Remarque* : On associe parfois un quatrième état, qui est l'état plasma. Celui-ci correspond à un état ionisé de la matière, où tous les électrons sont désolidarisés des noyaux atomiques ou moléculaires. Ce n'est cependant pas l'aspect le plus courant, à notre échelle.

Pour préciser l'état d'un constituant chimique, on lui associe en indice et entre parenthèses une lettre : (s) pour solide, (ℓ) pour liquide et (g) pour gazeux. Par exemple, l'eau liquide se notera  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ , alors que la vapeur d'eau se notera  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ .

Ces changements d'état s'écrivent à l'aide d'une flèche de transformation. Par exemple, la fusion du fer Fe s'écrira :



La raison microscopique de ces trois états de la matière est due à l'agrégation des différents constituants chimiques en présence :

- l'état solide correspond à une grande interaction entre les constituants chimiques ;
- l'état gazeux correspond à des interactions quasi-inexistantes entre les constituants chimiques ;
- l'état liquide correspond à une interaction « moyenne » entre les constituants chimiques.

On peut avoir, pendant une transformation physique, la présence de deux états pour un même corps ; par exemple, lors de la fusion de la glace, de l'eau solide et de l'eau liquide sont en présence. On pourrait même noter que de la vapeur d'eau est également présente dans l'atmosphère, ce qui signifie que les trois états de la matière peuvent coexister.

### Phases

On appelle **phase** une forme de la matière qui est uniforme en tout point par sa composition chimique et par son état physique. Sauf exception, deux solides en présence forment deux phases distinctes, alors que deux liquides ou deux gaz en présence peuvent former une ou deux phases selon leur miscibilité.

### Diagramme de phases, point triple et point critique

Graphiquement, on peut représenter la présence de ces différentes phases dans un **diagramme pression-température** (voir figure 2.1 pour le diagramme  $p$ - $T$  de l'eau). On appelle également ce graphe **diagramme de phases**.

Le **point triple** correspond à l'unique combinaison de pression et de température auxquelles on peut faire coexister les trois phases d'une substance de manière macroscopique. On observera notamment que ce point correspond aux conditions à partir desquelles la phase liquide peut effectivement exister : seules la sublimation et la condensation solide ont lieu auparavant.

Le **point critique** correspond quant à lui aux conditions à partir desquelles la distinction entre liquide et gaz ne fait plus forcément sens : ces deux états ne forment qu'une seule phase : on parle alors de fluide supercritique.

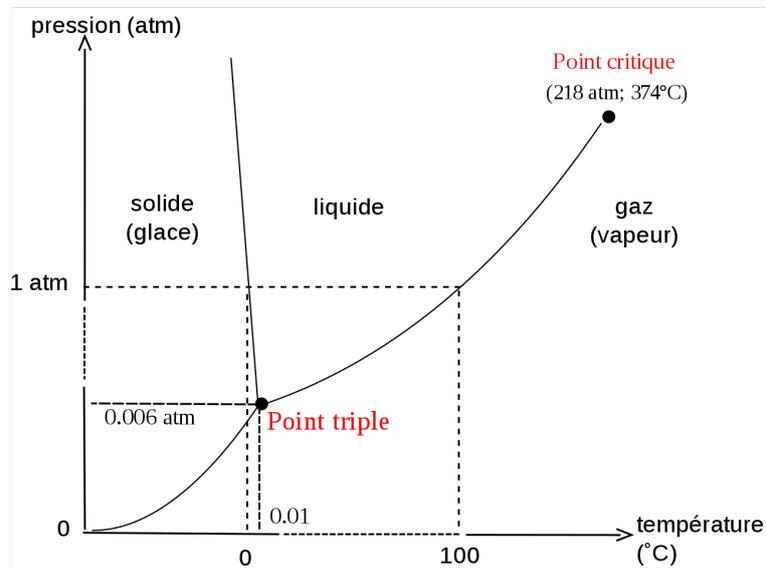


FIGURE 2.1 – Phases de l'eau selon la température et la pression du milieu extérieur.

Prenons comme exemple de l'eau liquide, initialement à la température  $T_1 = 20\text{ °C}$ , que l'on met en contact avec un thermostat de température  $T_2 = -10\text{ °C}$ . La pression extérieure reste constante et égale à la pression atmosphérique.

Expérimentalement, on obtient la courbe de refroidissement de la figure 2.2.

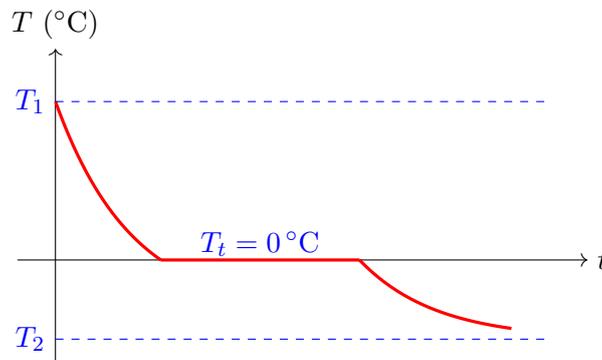


FIGURE 2.2 – Courbe de refroidissement de l'eau liquide en eau solide.

On observe ainsi que, lors de la solidification de l'eau, sa température reste constante. Ce phénomène est valable pour tous les changements d'état.

#### Isothermie d'une transition de phase

La transition de phase d'un corps pur à pression constante se fait toujours à **température constante**. La transition inverse se fera également à cette température.

Pour le mélange d'un corps pur à l'équilibre liquide-gaz (et donc à sa température de transition), on dit que :

- Le mélange est à l'**état de liquide saturé** (ou **liquide saturant**) s'il est uniquement constitué de liquide et est à sa température de transition ;
- Le mélange est à l'**état de vapeur saturée** (ou **vapeur saturante**) s'il est uniquement constitué de vapeur et est à sa température de transition.

On s'aperçoit que l'on ne passe alors pas immédiatement de l'état liquide à l'état gazeux : il existe une transition où les deux phases peuvent coexister.

#### Diagramme de Clapeyron d'un corps pur

Un **diagramme de Clapeyron** représente l'évolution de la pression  $p$  d'un système en fonction de son volume massique  $v$ .

Le **diagramme de Clapeyron d'un corps pur** fait figurer les états liquide et gazeux de ce corps pur :

- La courbe en cloche est la **courbe de saturation** : elle représente l'état de corps pur saturé (ou saturant), et son sommet est le point critique.
- La partie gauche de la courbe de saturation est la **courbe d'ébullition** : elle sépare l'état liquide de l'état diphasé liquide + vapeur. La partie droite de la courbe de saturation est la **courbe de rosée** : elle sépare l'état vapeur de l'état diphasé liquide + vapeur.
- Les isothermes suivent un palier sous la courbe d'ébullition, tant que la température est plus faible que celle du point critique. Dans un diagramme de Clapeyron, une isotherme est dénommée **isotherme d'Andrews**.

**Question 8** : Que vaut le volume massique de la vapeur d'eau à 1021 °C et à 1 bar ?

**Question 9** : Peut-on toujours estimer le volume massique d'un mélange diphasé liquide-vapeur d'eau simplement à l'aide de sa température et de sa pression ?

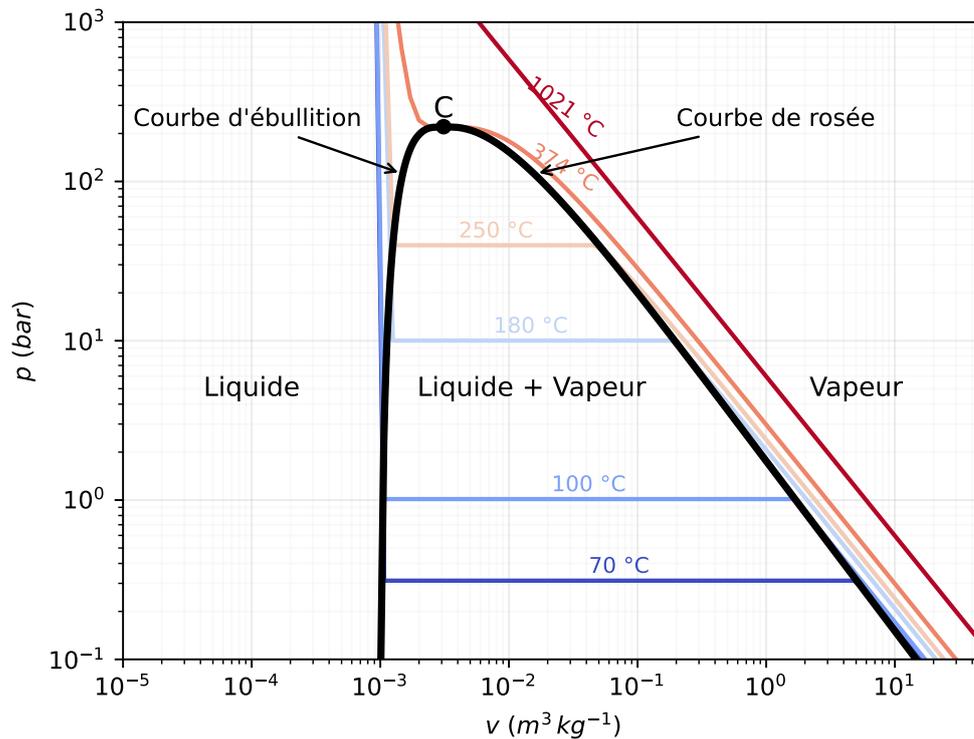


FIGURE 2.3 – Diagramme de Clapeyron de l'eau et quelques isothermes d'Andrews.

### Titres massiques

Soit un corps pur à l'équilibre entre plusieurs phases. On note  $m_\ell$  la masse de liquide,  $m_s$  celle de solide et  $m_v$  celle de vapeur. En particulier, la masse totale du système  $m = m_\ell + m_v + m_s$  est constante.

- Le **titre massique en liquide**  $x_\ell$  représente la proportion de liquide dans le système :  

$$x_\ell \triangleq \frac{m_\ell}{m} ;$$
- Le **titre massique en solide**  $x_s$  représente la proportion de solide dans le système :  

$$x_s \triangleq \frac{m_s}{m} ;$$
- Le **titre massique en vapeur**  $x_v$  représente la proportion de vapeur dans le système :  

$$x_v \triangleq \frac{m_v}{m} .$$

**Question 10 :** Montrer que  $x_\ell + x_s + x_v = 1$ . Quelle est la signification physique de cette équation ?

**Question 11 :** Que valent  $x_v$  et  $x_\ell$  sur la courbe d'ébullition ? Et sur la courbe de rosée ?

Soit un système diphasé liquide-gaz à la température  $T$ . On note  $V(T)$  son volume total,  $m_\ell$  et  $m_v$  les masses de liquide et de vapeur, ainsi que  $v_\ell(T)$  et  $v_v(T)$  les volumes massiques saturants du liquide et de la vapeur à la température  $T$ .

**Question 12 :** Exprimer  $V(T)$  en fonction de  $m_\ell$ ,  $m_v$ ,  $v_\ell(T)$  et  $v_v(T)$ .

**Question 13 :** Diviser l'équation obtenue par la masse totale  $m$  du système. En utilisant le fait que  $x_v = 1 - x_\ell$ , exprimer alors  $x_\ell$  en fonction du volume massique  $v(T) \triangleq \frac{V(T)}{m}$  du système, de  $v_\ell(T)$  et de  $v_v(T)$ .

#### Théorème des moments pour un diagramme de Clapeyron

Soit un corps pur à l'équilibre liquide-gaz. Le **théorème des moments** énonce que si l'on connaît la valeur  $v$  du volume massique de ce système, on peut en déduire sa composition :

- Le titre massique en liquide vaut  $x_\ell = \frac{v_v - v}{v_v - v_\ell}$  ;
- Le titre massique en vapeur vaut  $x_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell}$ .

☛ *Remarque* : Ce théorème est utile car si l'on note  $M$  le point courant,  $L$  le point correspondant à l'état liquide saturant et  $V$  celui correspondant à l'état vapeur saturante, on a alors  $x_\ell = \frac{MV}{LV}$  et  $x_v = \frac{ML}{LV}$  (voir figure 2.4).

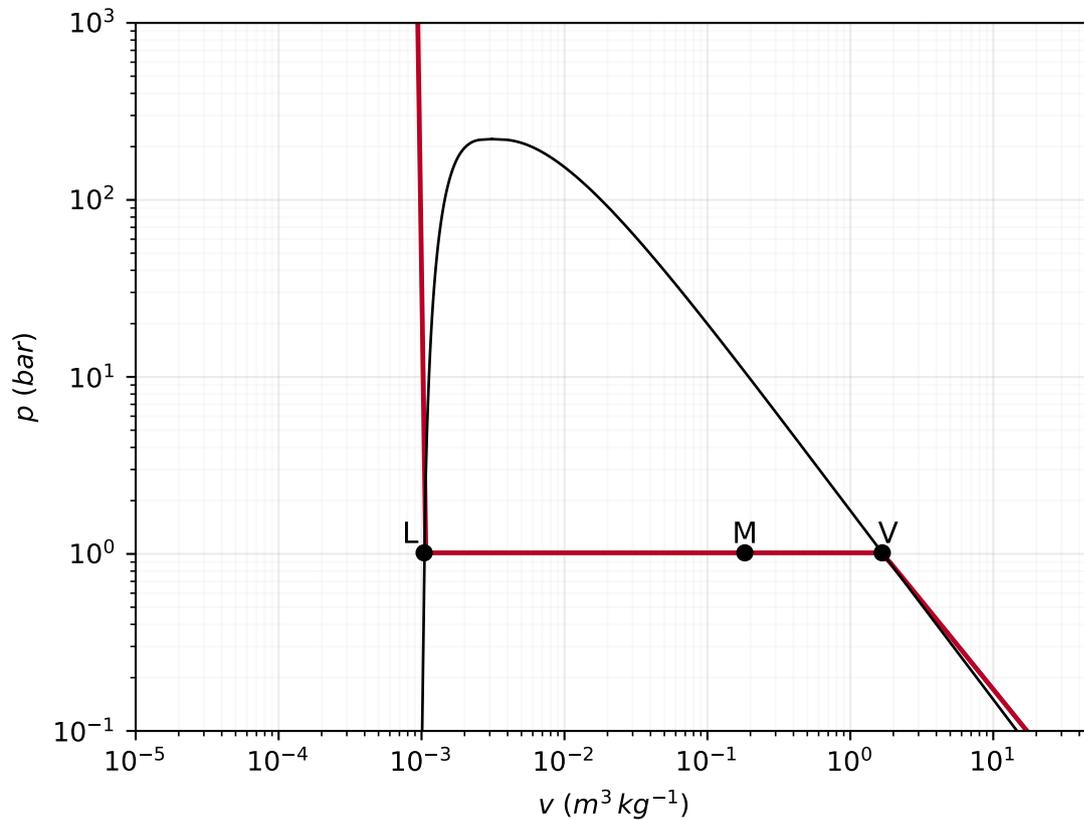


FIGURE 2.4 – Illustration du théorème des moments.

**Question 14** : À l'aide du théorème des moments, déterminer à la règle le titre massique en vapeur  $x_v$  du point  $M$ .

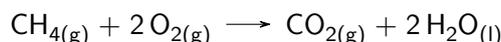
### 2.2.3 Les transformations chimiques

#### Transformation chimique

Au cours 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. Les **réactifs** sont les espèces chimiques consommées au cours de la transformation chimique, et les **produits** sont les espèces chimiques résultant de cette transformation.

Pour modéliser une transformation chimique macroscopique, on utilise une réaction microscopique décrite par une équation. Celle-ci peut s'écrire avec une flèche de transformation si au moins un des réactifs a été totalement consommé.

Par exemple, la combustion du méthane gazeux  $\text{CH}_4$  par le dioxygène gazeux  $\text{O}_2$  est totale, car le méthane est totalement consommé à la fin de la transformation :



☛ *Remarque* : On note que l'état aqueux est indiqué lorsqu'une espèce est dissoute dans de l'eau.

☛ *Remarque* : Les équations de réaction sont toujours équilibrées, c'est-à-dire qu'il doit toujours y avoir autant d'éléments chimiques au début et à la fin de la transformation, et que la charge totale doit être conservée.

Pour étudier l'avancement de la transformation chimique, on utilise un tableau d'avancement montrant la composition du système à l'état initial ainsi qu'à un état quelconque (parfois, l'état final).

	$\text{N}_{2(g)}$	+ $3 \text{H}_{2(g)}$	$\longrightarrow$	$2 \text{NH}_{3(g)}$
état initial	5 mol	8 mol		0
état intermédiaire				
état final				

**Question 15** : Lorsque l'on consomme une molécule de diazote, combien de molécules de dihydrogène sont consommées ? Et combien de molécules d'ammoniac sont produites ?

**Question 16** : Remplir alors le tableau d'avancement, en admettant que la réaction est totale (la transformation continue jusqu'à ce qu'un des réactifs soit totalement épuisé).

#### Avancement d'une transformation chimique

Pour une transformation chimique donnée, on appelle **avancement**  $\xi$  la quantité de matière consommée pour un réactif de nombre stoechiométrique égal à -1 ou pour un produit de nombre stoechiométrique égal à 1. L'avancement s'exprime donc en moles.

**Réactif limitant**

Un réactif étant totalement consommé à la fin d'une transformation chimique est appelé **réactif limitant**.

Il peut y avoir plusieurs réactifs limitants. Si deux espèces chimiques sont des réactifs limitants, on dit qu'elles ont été introduites en **proportions stœchiométriques**.

**Question 17** : Quel est le réactif limitant de la transformation chimique précédente ?

**Question 18** : Quelle quantité de dihydrogène aurait dû être introduite afin que le diazote et le dihydrogène soient en proportions stœchiométriques ?

## Questions de cours

**À cocher quand vous savez y répondre par vous-même...**

- Définir les termes suivants : quasi-statique, isochore, monobare, isobare, monotherme, isotherme.
- Qu'est-ce qu'un diagramme de Watt ? Y tracer l'allure d'une transformation isochore (en précisant les sens pour un refroidissement et un chauffage), d'une transformation isobare (en précisant les sens pour un refroidissement et un chauffage) et d'une transformation isotherme d'un gaz parfait (en précisant les sens pour une compression et une détente).
- Expliquer brièvement ce que sont une transformation nucléaire, une transformation physique et une transformation chimique.
- Rappeler les trois états classiques de la matière ainsi que les noms de chacune des transformations physiques permettant d'accéder de l'un à l'autre. Que peut-on dire de la température d'un corps pur lorsqu'il change de phase ?
- Tracer le diagramme de phase d'un corps pur. Désigner les domaines du solide, du liquide et du gaz, ainsi que le point critique et le point triple (en donnant leurs définitions).
- Tracer l'allure du diagramme de Clapeyron en faisant apparaître la courbe de rosée, la courbe d'ébullition, les domaines du gaz, du liquide et du mélange liquide-vapeur et une courbe isotherme pour  $T < T_C$ ,  $T = T_C$  et  $T > T_C$ , où  $T_C$  est la température critique du corps pur étudié.
- Rappeler les définitions des titres massiques en liquide  $x_\ell$ , en vapeur  $x_v$  et en solide  $x_s$  d'un corps pur. Montrer que la somme de ces trois quantités est égale à 1 ; commenter.
- Énoncer le théorème des moments.

- Établir le tableau d'avancement de la réaction  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$ . Déterminer le réactif limitant, en supposant que l'on a initialement 4 mol de  $\text{N}_2$  et 1 mol de  $\text{H}_2$ .