

Transformations,
approche
thermodynamique

Systemes physico- chimiques

Chapitre 1

Cette première partie du cours s'intitule : « *Transformations chimiques de la matière* »

On entre ainsi de plain-pied au cœur de la chimie ! La chimie est en effet, par définition, le domaine de la science qui étudie **la matière** et ses **transformations**.

On peut d'emblée citer quelques exemples de ce qu'on appelle une transformation chimique :

- un glaçon qui fond ; de l'eau qui s'évapore ;
- la dissolution de sucre dans de l'eau ;
- la création de glucose dans une feuille par la photosynthèse ;
- la fabrication d'acier dans un haut fourneau à partir de minerai de fer et de carbone métallurgique ;
- la combustion du gaz dans le brûleur d'une cuisinière ;
- la création d'un savon dans un bécher à partir d'huile et de soude...

Remarque : Les deux premiers cas consistent uniquement en des changements de phases, et on parle dans ce cas de transformations *physiques* plutôt que *chimiques*. La distinction entre transformation *physique* ou *chimique* n'ayant pas d'intérêt dans cette partie, car on les traite de la même manière, on peut regrouper toutes ces transformations sous le terme de « **Transformations physico-chimiques** », que l'on abrègera souvent en « transformation *chimique* » pour simplifier.

Définition d'une transformation physico-chimique

Une *transformation physico-chimique*, c'est une évolution d'un système, perceptible à notre échelle, l'échelle macroscopique, se traduisant par la **modification de la quantité de matière de certaines espèces physico-chimiques**.

Cette définition fait apparaître des concepts fondamentaux : notion de *système*, échelle *macroscopique*, *espèce physico-chimique*, *quantité de matière*... Ces notions, bien que partiellement déjà vues au lycée, vont être reprises et précisées dans ce premier chapitre.

Remarque : une transformation dans laquelle des noyaux d'atomes sont modifiés est appelée transformation **nucléaire** (on peut citer la fusion de l'hydrogène en hélium au cœur du soleil ou la fission de l'uranium dans un réacteur nucléaire). Ces transformations ne seront pas concernées par cette partie du cours. Elles obéissent à des lois propres, étudiées en physique nucléaire.

Pour décrire une transformation physico-chimique, il faut commencer par définir le **système** que l'on étudie.

Définition d'un système

Système : zone de l'espace à l'intérieur d'une surface fermée Σ (ou d'une réunion de surfaces fermées)

En pratique, Σ sera constituée des parois d'un ballon, d'un réacteur, de la surface libre d'un liquide...

La partie extérieure à Σ est appelée le milieu extérieur.

Schéma de principe d'un système :

Système ouvert / système fermé :

Si de la matière peut traverser la surface Σ pendant la transformation, le système est dit ouvert. Sinon, il est dit fermé.

La notion de système ayant été définie, il faut maintenant que l'on mette en place des outils qui vont nous permettre de le décrire un système : Dans quel **état** se trouve-t-il ? De quoi est-il composé ?

Transformation d'un système = passage d'un état à un autre état

La notion d'**état** est fondamentale en physique.

Faire le schéma d'une transformation : passage de l'état initial, à un état ultérieur, à un état « final » :

L'étude d'une transformation fait appel à deux branches de la chimie :

- la **thermodynamique**, qui s'intéresse à...

- la **cinétique**, qui s'intéresse à...

La cinétique des transformations sera étudiée dans la partie suivante du cours.

Pour décrire un état en physique classique, on utilise un certain nombre de **paramètres d'état**. Ce sont des grandeurs mesurables sur le système : pression, température, masse, volume...

Ce chapitre a pour but de présenter les différents paramètres les plus utilisés pour décrire les transformations :

- des paramètres dits « physiques » : ⇒ **paragraphe I**

- des paramètres liés à la composition du système, aux quantités de matière des différentes espèces présentes dans le système : ⇒ **paragraphe II**

Remarque : en physique « quantique », un état n'est pas nécessairement défini par des valeurs d'observables déterminées. Mais la physique quantique s'applique aux systèmes constitués d'un nombre restreint de particules. Elle n'est pas adaptée aux systèmes macroscopiques que l'on décrit ici.

I - Description physique d'un système : paramètres et fonctions d'état

I.1 Principaux paramètres physiques

Un paramètre est une grandeur scalaire (*c'est-à-dire un nombre, avec en général une unité*), que l'on peut mesurer, et qui donne des informations sur l'état du système : la pression, la température, le volume, les quantités de matière des espèces chimiques, la masse, la densité, la conductivité...

La quantité de matière :

Dans cette partie, on fait l'hypothèse que le système est constitué d'une seule espèce chimique et on note n la quantité de matière de cette espèce. On complètera cela au paragraphe II.

Unité SI :

La masse

Appareil de mesure, pour les solides et les liquides :

Remarque : que mesure-t-on réellement avec une balance ?..

Unité SI :

Unité plus courante en chimie :

Le volume

Unité SI :

Unités plus courantes en chimie :

La pression :

Définition :

Unité SI :

Unité dérivée à connaître absolument, le bar, défini par :

Pression atmosphérique $p_{atm} =$

Pression standard $p^\circ =$

Appareil de mesure :

La température :

Appareil de mesure :

Unité SI :

Unité dérivée à connaître absolument : le degré celcius

Températures usuelles :

- fusion de l'eau (glace) sous p_{atm} :
- ébullition de l'eau sous p_{atm} :
- « zéro absolu » :
- conditions « ambiantes » au laboratoire :

Que sont les « CNTP » et les « CATP » ? voir exercice 1

L'indice de réfraction d'un milieu transparent

Définition :

Unité :

Appareil de mesure :

La conductivité électrique d'un solide ou d'un liquide

Appareil de mesure :

Unité :

N.B. Une fiche détaillée sur la conductimétrie se trouve dans le polycopié du TP n°1.

I.2 Relation entre paramètres d'état : fonctions d'état

Il est très important d'avoir conscience que de nombreux paramètres d'état ne sont pas indépendants les uns des autres.

Par exemple : la masse et la quantité de matière

Si on place 1 mole d'eau liquide dans un becher, la balance nous indiquera que sa masse est de 18 g.

Cette valeur de 18g n'a pas été choisie, on ne peut pas « décider » arbitrairement qu'elle aura une autre valeur.

Pour un système constitué d'une seule espèce chimique, on peut dire que la masse est une fonction d'état de la quantité de matière :

$$m =$$

... où M est une constante propre à chaque espèce chimique.

On peut construire de nouveaux paramètres d'état grâce à des fonctions d'état, par exemple la **masse volumique** :

$$\rho =$$

Les deux fonctions d'état que l'on vient d'écrire sont dites *explicites*, c'est-à-dire qu'on en connaît une expression mathématique, qui permet de calculer la valeur d'un paramètre connaissant la valeur des autres.

Autre exemple : de l'eau à une pression et température données a une conductivité électrique bien déterminée, et un indice de réfraction bien déterminé également

L'indice de réfraction d'une espèce chimique est une fonction d'état de la pression et le température (la conductivité électrique également).

Cela signifie qu'il existe une fonction $\sigma = f(T, p)$ pour l'eau par exemple (mais indépendant de n). Cette fonction n'est pas explicite, c'est-à-dire qu'elle n'a pas d'expression mathématique exacte (on peut en trouver des formules approchées dans certains domaines de T et p).

Cas des gaz :

Si on met une quantité n de vapeur d'eau dans une enceinte de volume V à la température T ... et qu'on place un manomètre, la pression p prendra une valeur bien définie, que l'on peut changer si on change n ou T ou V .

Les fluides ont ainsi une équation d'état $p = f(n, T, V)$.

Selon la nature de l'espèce, la fonction f est différente, et on ne connaît pas en général d'expression explicite de cette fonction.

Toutefois, de telles équations d'état explicites peuvent se trouver pour des modèles de gaz bien particuliers, notamment le **modèle du gaz parfait**.

Note : on ne va pas développer ici l'intégralité du modèle du gaz parfait. Ce serait fait ultérieurement en thermodynamique physique.

On considère une phase gazeuse uniforme.

Ce qu'il faut savoir pour l'instant :

- Un gaz parfait est un **modèle** de gaz, qui repose sur le fait que les entités qui le constituent sont supposées ponctuelles et sans interactions les unes avec les autres.

- Un gaz parfait obéit à l'équation d'état suivante :

Équation d'état des gaz parfaits :

- Les gaz réels n'ont pas d'équation d'état explicite, mais ils tendent tous à avoir un comportement proche d'un gaz parfait lorsqu'ils sont peu denses, car les entités (molécules en général) sont alors très éloignées et interagissent peu.

En général, on pourra donc utiliser l'équation d'état des gaz parfait avec une précision suffisante pour les gaz dans les conditions voisines des CATP.

I.3 Paramètres intensifs et extensifs

Les paramètres d'état peuvent être divisés en deux catégories :

a) Paramètres intensifs

- un paramètre **intensif** est un paramètre qui est **défini localement**, en chaque point de l'espace

Exemples : la **pression**, la **température** (on peut mettre un manomètre ou un thermomètre en n'importe quel point), ou bien une propriété intrinsèque, comme la **masse volumique**, la **conductivité électrique**, l'**indice de réfraction**, etc...

En chimie, les deux paramètres intensifs les plus importants, car on peut facilement les choisir et les contrôler, sont la pression et la température

À bien retenir :

Lorsqu'on réunit deux systèmes, les paramètres intensifs ne s'ajoutent pas. Ce sont des paramètres qualitatifs.

b) Paramètres extensifs

- un paramètre **extensif** caractérise le système dans son ensemble ; il est proportionnel au nombre d'entités (molécules, atomes ou ions, voir plus loin) contenues dans le système

Exemples : **La quantité de matière, la masse, le volume**

À bien retenir :

Lorsqu'on réunit deux systèmes, les paramètres extensifs s'ajoutent. Ce sont des paramètres quantitatifs.

Méthode : si on hésite pour savoir si un paramètre X est intensif ou extensif, on imagine qu'on accole deux systèmes identiques S_1 et S_2 ayant la même valeur de X , et que l'on retire la surface de séparation. On obtient un système $S = S_1 \cup S_2$:

- si la valeur de X du système S est la même que dans S_1 et S_2 ...
alors X est **intensif** ;
- si la valeur de X a doublé lors de la réunion
alors X est **extensif**.

Exemples : Pression

Température

Volume

Masse

Masse volumique

Conductivité électrique

Remarques : fonctions d'état explicites et caractère intensif/extensif

Rappeler la fonction d'état permettant de calculer :

- la masse volumique à partir de la masse et du volume :

- la quantité de matière à partir de p , V et T pour un gaz parfait :

... et conclure :

Quand on prend le quotient de deux grandeurs extensives, on obtient une grandeur

Quand on réalise le produit ou le quotient de deux grandeurs intensives, on obtient une grandeur

Le produit d'une grandeur extensive par une grandeur intensive est une grandeur