

Transformations,  
approche  
thermodynamique

# Systemes physico- chimiques (suite)

Chapitre 1

## ***II - Composition d'un système : corps purs et mélanges***

---

Tout d'abord, on constate que de nombreux systèmes ne sont pas homogènes. Ils sont constitués de plusieurs phases.

Schéma d'un système hétérogène :

Exemple tiré de l'exercice 1 :

Dans un premier temps, on va préciser cette notion de phase, puis on explicitera la façon de décrire une phase en particulier.

### **II.1 Définition d'une phase**

On retiendra la définition suivante :

« Une **phase** est une région de l'espace où **tous** les paramètres intensifs varient continûment dans l'espace. »

Autrement dit, le passage d'une phase à une autre est caractérisé par la discontinuité d'au moins un paramètre intensif. Il ne s'agit pas en général de la pression ou de la température, mais le plus souvent **de la masse volumique (densité), ou d'autres propriétés (couleur, indice optique, conductivité électrique), etc...**

Exemples :

- l'éprouvette de l'exercice 1.5 :

- un morceau de graphite et un morceau de diamant en contact

- l'intérieur d'une bouteille d'eau salée partiellement gelée :

### **Phase uniforme**

Une phase est dite uniforme lorsque les paramètres intensifs ont la même valeur en tout point.

Par exemple, une solution **parfaitement agitée** permet d'avoir une concentration en soluté identique en tout point, une couleur unique, etc...

Exemple de la concentration :

- l'ensemble des océans de la Terre constitue-t-il une phase uniforme du point de vue de la concentration en sel ?

- et le contenu d'un becher lors d'un titrage ?

### Systeme homogène / hétérogène

Le système est **homogène** s'il contient une seule phase, et **hétérogène** s'il y en a plusieurs.

### Propriétés d'une phase :

Une phase peut être considérée comme un sous-système du système complet.  
*Autrement dit, un système est la réunion de toutes les phases qu'il contient.*

Ainsi, on décrit une phase par tous les paramètres d'état utilisés pour décrire un système.

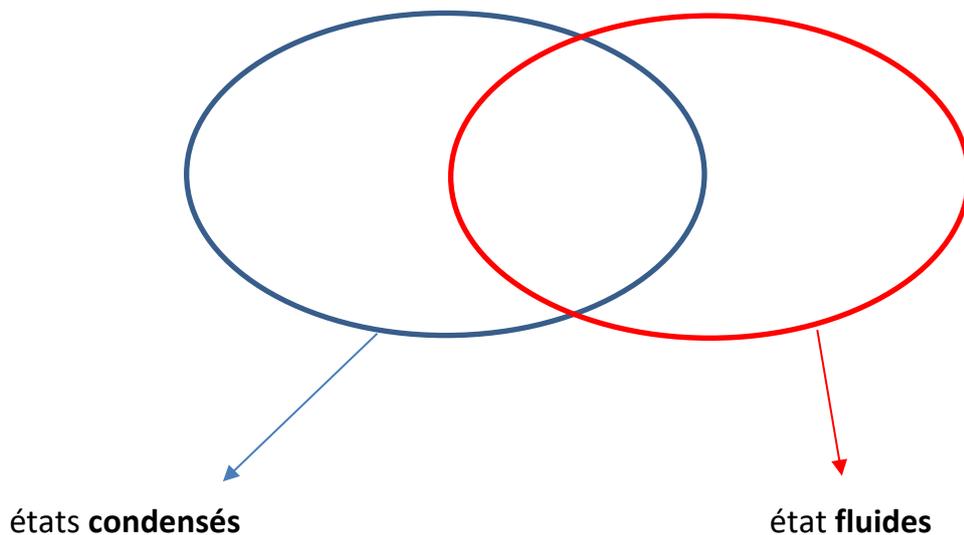
Il existe une propriété importante caractérisant une phase : son **état physique**.

Rappel sur les états physiques :

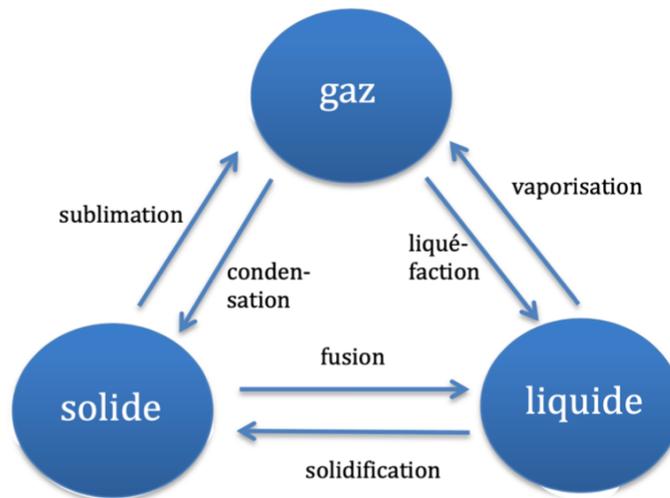
Il existe trois états classiques, car on les rencontre en permanence autour de nous dans les conditions usuelles : l'état **solide**, l'état **liquide** et l'état **gazeux** (ou **vapeur**).

*Remarque : il existe parfois des états plus exotiques comme l'état supercritique, l'état superfluide, les cristaux liquides, les plasmas... Ces états sont très rarement rencontrés au laboratoire.*

Préciser ce que signifient les termes « condensés » et « fluides » et placer les trois états physiques (S, L, G) dans le diagramme suivant :



Rappel : le vocabulaire des changements d'état physique, voir document 1



On va maintenant s'intéresser aux **paramètres de composition** d'une phase.

Il existe deux types fondamentaux de phases : **les corps purs et les mélanges**.

Pour définir ces notions, il va être nécessaire de faire le lien entre la matière que l'on observe à notre échelle et les entités microscopiques qui la constituent.

Ainsi, la chimie est une science qui fait le lien entre :

- **l'échelle macroscopique** (la matière qui nous entoure, que l'on voit, que l'on touche, sur laquelle on effectue des mesures) : au niveau macroscopique, on parle **d'espèces chimiques** (l'eau contenue dans un verre est une espèce chimique.)
- **l'échelle microscopique** (le domaine des atomes, des molécules, des ions... ordre de grandeur  $10^{-10}$  m ; au niveau microscopique, on dit que la matière est constituée **d'entités chimiques** (par exemple la molécule d'eau).

Les **atomes**, les **molécules** et les **ions** sont désignés par le terme général **d'entités chimiques**.

## II.2 Corps purs : corps constitués d'une unique espèce chimique

Le titre de ce paragraphe est la définition d'un corps pur... et entraîne immédiatement la nécessité de définir une espèce chimique :

Une espèce chimique est définie par un ensemble d'entités chimiques (molécules, atomes ou ions) toutes identiques, ou bien en proportions définies.

À la notion de corps pur (et donc d'espèce chimique) sont associées les idées suivantes :

- une invariabilité stricte des proportions (soit toutes les entités sont identiques, soit elles sont en proportions définies) ;
- le fait que les entités chimiques sont les mêmes en cas de division de la phase, de changement de température, de pression et surtout de transition de phase ; les entités chimiques se font que alors que changer leurs positions relatives

### a) Les différents types d'espèces chimiques et leur notation

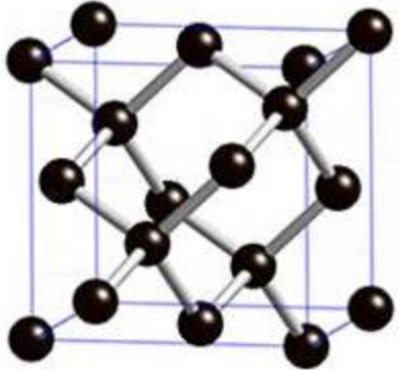
On se rapportera au document 2.

Il existe trois grandes familles d'espèces chimiques

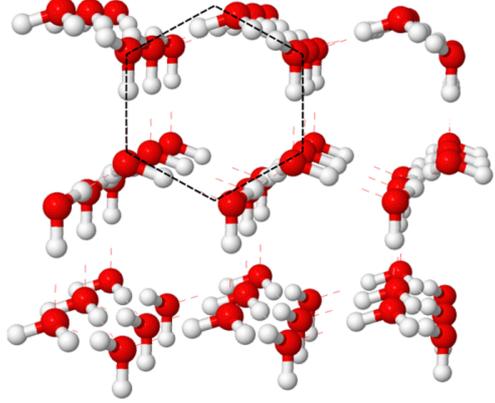
- **espèces chimiques atomiques** = association d'entités chimiques qui sont des atomes.

Dans ce cas, l'espèce chimique est symbolisée par le symbole de l'élément.

Écrire les symboles appropriés dans les tableaux ci-dessous pour désigner les espèces ou les entités chimiques.

Échelle macroscopique	Échelle microscopique
Métaux simples	
 <p>Morceaux de fer</p>	
Non-métaux simples	
 <p>Un diamant</p>	

- **espèces chimiques moléculaires** = association d'entités chimiques qui sont des molécules.

Échelle macroscopique	Échelle microscopique
Eau	
 <i>Glaçons</i>	
Dioxygène	
	

- **espèces chimiques ioniques** (par exemple les **solides ioniques**) = association d'entités chimiques qui sont des ions

Exemple : le chlorure de sodium



*Sel de table*



*halite*

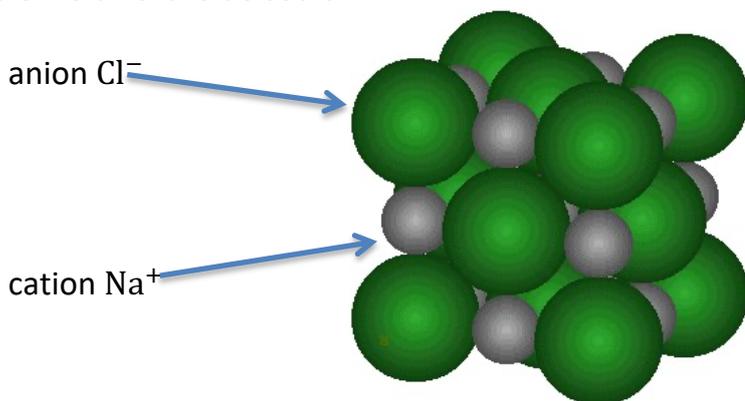
Les solides ioniques sont constitués d'anions et de cations en **proportions définies**, ceci en raison de **l'électroneutralité** de la matière.

Ils constituent donc une **unique espèce chimique**. Ce sont des **corps purs**.

On note cette espèce chimique par une **formule brute, où on affecte (en indice) les ions des plus petits entiers permettant de rendre compte de la stœchiométrie des ions** : NaCl, FeCl<sub>3</sub>, sulfate de fer Fe(SO<sub>4</sub>), sulfate ferrique Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>...

*(l'indice « 1 » n'est jamais indiqué, il est implicite)*

Exemple : le chlorure de sodium :



Dans le solide ionique, quelle sont les proportions relatives des ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> ? Justifier la réponse en énonçant l'électroneutralité de la matière.

Comment symbolise-t-on en chimie l'espèce chimique « chlorure de sodium » ?

Autres exemples : déterminer la formule brute des solides ioniques constitués par l'association des ions suivants :

- ions Mg<sup>2+</sup> et ions Cl<sup>-</sup> :

- ions Mg<sup>2+</sup> et ions O<sup>2-</sup> :

- ions Na<sup>+</sup> et ions S<sup>2-</sup> :

Important : dans les exemples précédents, les ions étaient monoatomiques, mais il existe aussi des ions polyatomiques.

Exemples : reconnaître les ions présents dans les solides ioniques de formules brutes suivantes

Na(OH) :

Na(HCO<sub>3</sub>) :

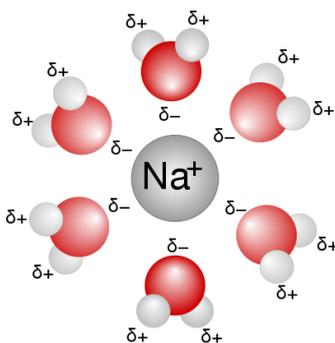
Mg(SO<sub>4</sub>) :

Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> :  
(...sachant que l'ion du fer est l'ion Fe<sup>3+</sup>)

***Dissolution dans l'eau d'un solide ionique***

Et que se passe-t-il lorsqu'on dissout un solide ionique dans un solvant comme, par exemple, l'eau ?

Dans ce cas, les ions se séparent, sont solvatés et se dispersent dans le solvant.



Écrire l'équation de dissolution du chlorure de sodium dans l'eau :

Dans ce cas, les ions solvatés sont considérés comme des espèces chimiques à part entière (mais ils ne peuvent pas constituer de corps pur car ils ne peuvent exister seuls...). On les note :

## b) Grandeurs utiles caractérisant les corps purs

On considère dans ce paragraphe que les corps purs sont dans une unique phase **uniforme**.

Deux grandeurs sont particulièrement importantes à connaître concernant les corps purs (notamment pour en faire des prélèvements au laboratoire).

### La masse molaire :

*Est-ce une grandeur intensive ? extensive ?*

*Remarque : attention aux solides ioniques hydratés !*

*Exemple, sur la fiche Wikipedia du sulfate de fer (II)*

Propriétés chimiques	
<b>Formule brute</b>	FeSO <sub>4</sub> FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O FeSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
<b>Masse molaire<sup>1</sup></b>	151,908 ± 0,008 g/mol Fe 36,76 %, O 42,13 %, S 21,11 %, monohydrate 169,924 heptahydrate 278,015

### La masse volumique / la densité des corps purs condensés :

Masse volumique  $\rho$  :

*Est-ce une grandeur intensive ? extensive ?*

**Pour les liquides et les solides** du laboratoire,  $\rho$  permet de passer de  $m$  à  $V$  ou réciproquement.

... et avec en plus la masse molaire, on peut relier la quantité de matière au volume que l'on prélève :

*Remarque : Pour les corps condensés,  $\rho$  dépend de la température (dilatation...) mais faiblement (et la dépendance en pression est encore plus faible).*

Densité d'un corps condensé :

Or  $\rho_{eau} = 1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  valable avec cette précision entre 0 et 32°C sous 1 bar (puis on passe à 0,99 car l'eau se dilate)...

... donc  $\rho_A = d_A \times \rho_{eau} = d_A \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

*Exemple :*

Dire « la densité de l'éther est :  $d_{ether} = 0,71$  » ... c'est équivalent à dire : « la masse volumique de l'éther est :  $\rho_{ether} = 0,71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ... »

## II.3 Mélanges : corps constitués de plusieurs espèces chimiques

**Un mélange comporte plusieurs espèces chimiques en proportions variables.**

### a) La convention mélange par référence au corps pur ; paramètres de composition

Un mélange peut être considéré comme une association d'entités qui, si on les associe différemment, pourraient reconstituer des corps purs.

Exemple : un mélange d'eau et d'éthanol

L'air de la pièce

### Paramètres caractérisant la composition d'un mélange homogène uniforme

Soit  $i = 1$  à  $N$  un indice permettant de numéroter les  $N$  espèces chimiques que contient une phase uniforme.

#### - Paramètres extensifs de composition :

Les quantités de matière :

Les masses :

- Paramètres intensifs de composition :

Les **fractions molaires** :

Les **fractions massiques** :

Ces paramètres sont fondamentaux pour connaître les propriétés d'un mélange. Par exemple, pour savoir si de l'air est respirable, il faut connaître sa composition intensive (fraction molaire par exemple), peu importe que l'on en ait 1 ou 2 m<sup>3</sup>...

Relation entre fractions molaires / entre fractions massiques :

**Important à savoir** : expression du laboratoire

« Bouteille à x% de NaCl : mélange de NaCl et d'eau, tel que la fraction massique de NaCl est de x%, le reste de la masse étant de l'eau »

**Les pressions partielles**

Dans le cas des mélanges de gaz, on utilise une autre grandeur intensive de composition, la **pression partielle**.

Définition : La **pression partielle  $p_i$  d'un constituant  $i$**  dans un mélange gazeux est la pression qu'aurait le gaz  $i$  s'il était seul dans l'enceinte à la même température.

**Cas des gaz parfaits (hypothèse faite généralement)**

Dans le cas du modèle du gaz parfait, la nature des entités constituant le gaz n'importe pas dans l'équation d'état : la quantité  $n$  représente donc la somme des quantités de chaque espèces (atomique ou moléculaire).

On écrit :

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

Si on connaît la quantité  $n_i$ , la température  $T$  et le volume  $V$  de l'enceinte, alors on peut calculer la pression partielle par la loi des gaz parfaits :

$$p_i =$$

Mais on peut aussi calculer la pression partielle à partir de la pression et de la fraction molaire :

$$p_i =$$

*Par exemple, si on considère que l'air est un gaz parfait composé de 78% de  $N_2$ , de 21% de  $O_2$  et de 1% d'argon à la pression standard  $p^\circ = 1,00$  bar, quelles sont les pressions partielles de ces différents gaz ?*

Relation entre les pressions partielles, **loi de Dalton** :

Attention ! Dans le cas d'un système comportant plusieurs phases, l'équation d'état des gaz parfaits ne concerne bien sûr que les espèces présentes dans la phase gazeuse ! Les pressions partielles désignent la composition de cette phase gazeuse.

## b) Le cas particulier des solutions

Une **solution** est une façon particulière de considérer un mélange. Cela concerne très généralement des mélanges liquides (éventuellement, dans certains cas, des mélanges solides).

Dans une solution :

- un type d'entités est en quantité très largement supérieure aux autres. Si on réunit ces entités, on obtient une espèce chimique que l'on appelle le **solvant** (généralement, c'est une espèce moléculaire).

Si le solvant est l'eau, on parle d'une **solution aqueuse**. C'est le cas le plus fréquemment rencontré de solutions !

- les autres entités présentes dans le solvant se retrouvent donc « entourées » des molécules de solvant. On les appelle les **solutés**.

Si on considère toutes les entités identiques constituant un soluté, on obtient une **espèce chimique**... mais elle ne constitue pas un corps pur pour autant...

Un soluté est une espèce chimique que l'on note :

Exemple : si on considère de l'eau salée comme une solution, alors elle est constituée de trois espèces chimiques :

**Paramètre caractérisant la composition d'une solution : la concentration en quantité de matière (généralement exprimée en mol·L<sup>-1</sup>)**

Le paramètre intensif privilégié pour caractériser la composition d'une solution liquide est la **concentration**.

La concentration d'un soluté X dans une solution est définie par :

$$[X] =$$

*Indiquer les unités...*

*Est-ce une grandeur intensive/extensive ?*

Remarque : on peut aussi utiliser la notation  $C_X$  pour désigner la concentration du soluté X.

On peut aussi définir la **concentration en masse** :

$$C_{m,X} = \frac{m_X}{V} = \frac{n_X \cdot M_X}{V} = C_X \cdot M_X$$

**Préparation d'une solution, concentration en un corps pur**

Lorsqu'on prépare une solution au laboratoire, on dissout une certaine quantité  $n_A$  d'un corps pur A dans un volume de solvant, dans une fiole jaugée, de manière à connaître le volume final  $V_f$  de la solution préparée, qui doit être limpide après dissolution (cette procédure sera rappelée en TP).

Sur le flacon, on écrit alors :

- la formule de l'espèce chimique que l'on a dissoute ;
- la valeur de la concentration de la solution en A, définie par :

$$C_A =$$

ATTENTION : cette concentration ne désigne pas la concentration d'un soluté, on veillera à ne pas la confondre. La notation entre crochets est rigoureusement interdite pour la désigner.

Exemples : On a préparé une solution de chlorure de sodium au laboratoire, en dissolvant 0,1 mol de chlorure de sodium dans une fiole jaugée de 100 mL et en complétant au trait de jauge après dissolution complète.

Indiquer ce qui figure sur le flacon :

Indiquer la composition de cette solution, préciser la concentration des solutés :

Mêmes questions si on a dissous du chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3$  :

Remarque, rappel : il existe en général une concentration maximale que l'on peut dissoudre d'une espèce chimique. On l'appelle la **solubilité** de cette espèce chimique dans l'eau (voir TP1).

## II.4 Espèces physico-chimiques

Lorsqu'un système contient plusieurs phases, la même espèce chimique peut se retrouver dans plusieurs phases.  
Elle aura alors des propriétés différentes suivant la phase à laquelle elle appartient.

Ainsi, on définit ainsi la notion **d'espèce physico-chimique** :

Une espèce physico-chimique est une espèce chimique dans une phase donnée.

On la note ainsi :

Ainsi, un système physico-chimique est caractérisé par la liste de toutes les espèces physico-chimiques qu'il contient.

Exemple : un glaçon qui flotte sur de l'eau salée dans une bouteille fermée...

La notation  $X_{(\phi)}$  est particulièrement utilisée dans l'écriture des équations des réactions chimiques... qui va faire l'objet du chapitre 2.