

L. Almeras • J. Appenzeller • C. Giroud • C. Vilain

CHIMIE

MPSI • PTSI

Tout-en-un

- Tout le cours
- Conseils méthodologiques
- Fiches de synthèse
- Vrai/faux
- Exercices guidés
- Exercices d'approfondissement
- Tous les corrigés détaillés



Avant-propos

Cet ouvrage vous propose, en un seul volume, toutes les clés nécessaires pour réussir votre année de Chimie en MPSI ou en PTSI :

Cours complet

Rigoureusement conforme aux nouveaux programmes, il contient tous les outils pour acquérir les connaissances et les savoir-faire indispensables.

Fiches de synthèse

Pour une révision efficace avant les kholles ou les épreuves, l'essentiel du cours est présenté de manière synthétique sous forme de fiches de révision.

Vrai/faux

Première étape vers l'entraînement, des vrais/faux sont proposés pour permettre de tester rapidement la compréhension du cours.

Exercices guidés

Ces exercices, de difficulté croissante, fournissent de nombreux conseils visant à vous aider à démarrer dans la résolution de l'exercice. Ils sont assortis d'un corrigé détaillé.

Exercices d'approfondissement corrigés.

Pour se mettre en situation d'épreuves, de nombreux exercices vous sont proposés. Chacun à un niveau de difficulté clairement identifié : ●○○, ●●○ ou ●●●.

Tous ces exercices sont intégralement corrigés.

Table des matières

Préface	VII
I. Transformations de la matière	1
Chapitre 1. Les états physiques de la matière	3
1. Les différents états de la matière 3 – 2. Notion de phase 9 – 3. Changements d'états de la matière 12 – Synthèse 18 – Exercices 20 – Corrigés 24	
Chapitre 2. Le système physico-chimique : description et évolution vers un état final	29
1. Le système physico-chimique 29 – 2. Les transformations chimiques 35 – Synthèse 49 – Exercices 51 – Corrigés 55	
Chapitre 3. Évolution temporelle d'un système : vitesses de réaction et lois de vitesse	61
1. Vitesse d'une réaction chimique dans un système fermé 61 – 2. Ordre d'une réaction chimique 68 – 3. Paramètres cinétiques 79 – 4. Méthodes expérimentales de suivi d'une réaction chimique 84 – Synthèse 88 – Exercices 90 – Corrigés 96	
II. Architecture de la matière	101
Chapitre 4. La classification périodique des éléments	103
1. L'élément chimique 103 – 2. Configuration électronique des atomes 110 – 3. Construction du tableau périodique 123 – Synthèse 129 – Exercices 131 – Corrigés 135	
Chapitre 5. Périodicité des propriétés chimiques des éléments	143
1. Périodicité des propriétés chimiques : étude expérimentale 143 – 2. L'électronégativité 150 – Synthèse 154 – Exercices 155 – Corrigés 158	
Chapitre 6. Architecture des molécules	161
1. La liaison covalente localisée : modèle de Lewis 161 – 2. Propriétés des liaisons covalentes 170 – Synthèse 175 – Exercices 176 – Corrigés 178	
Chapitre 7. Interactions intermoléculaires	181
1. Les interactions de Van der Waals 182 – 2. La liaison hydrogène 190 – 3. Les solvants moléculaires 194 – Synthèse 200 – Exercices 202 – Corrigés 205	

III. Architecture de la matière condensée : solides cristallins 211

Chapitre 8. Le modèle du cristal parfait 213

1. L'état cristallin : un état particulier de la matière 213 – 2. Définitions relatives à l'étude du cristal parfait 214 – 3. Étude de la maille cubique faces centrées (CFC) 216 – **Synthèse** 222 – **Exercices** 223 – **Corrigés** 227

Chapitre 9. Cristaux métalliques, solides ioniques, solides macrocovalents et moléculaires . 233

1. Cristaux métalliques 234 – 2. Empilements compacts d'atomes 235 – 3. Coordinence d'un atome dans les structures hexagonale compacte et cubique faces centrées 239 – 4. Interstices octaédriques et tétraédriques entre les plans d'empilement 239 – 5. Sites interstitiels de la maille CFC 241 – 6. Alliages de substitution et d'insertion 244 – 7. Solides macrocovalents 246 – 8. Solides moléculaires 250 – 9. Solides ioniques 252 – **Synthèse** 257 – **Exercices** 259 – **Corrigés** 265

IV. Transformations chimiques en solution aqueuse 273

Chapitre 10. Réactions d'oxydoréduction 275

1. Oxydant et réducteur 275 – 2. Nombre d'oxydation 276 – 3. Réactions de dismutation et de médismutation 281 – 4. Demi-pile, électrode et cellule électrochimique 281 – 5. Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction 284 – 6. Domaines de prédominance ou d'existence 288 – 7. Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction 291 – 8. Calcul du potentiel standard d'oxydoréduction E° d'un couple à partir de ceux d'autres couples 294 – 9. Capacité d'une pile 296 – 10. Dosage rédox 297 – **Synthèse** 298 – **Exercices** 300 – **Corrigés** 306

Chapitre 11. Réactions acido-basiques en solution aqueuse 319

1. Acido-basité de Brønsted 319 – 2. Distribution des espèces selon le pH 326 – 3. Détermination de la constante d'équilibre d'une réaction acide-base 330 – 4. Méthode pour le calcul du pH d'une solution aqueuse 332 – 5. Exemples de calcul de pH 333 – 6. Solutions tampon 342 – **Synthèse** 343 – **Exercices** 345 – **Corrigés** 350

Chapitre 12. Équilibres de précipitation 359

1. Présentation des équilibres de précipitation 359 – 2. Détermination d'un produit de solubilité 365 – 3. Facteurs influençant les équilibres de précipitation 367 – **Synthèse** 376 – **Exercices** 377 – **Corrigés** 380

Chapitre 13. Diagrammes potentiel-pH 387

1. Principe de construction des diagrammes E -pH 387 – 2. Diagramme potentiel-pH de l'eau 389 – 3. Tracé du diagramme E -pH du zinc 391 – 4. Règles générales pour le positionnement des espèces dans un diagramme E -pH 395 – 5. Utilisation des diagrammes E -pH 395 – **Synthèse** 399 – **Exercices** 401 – **Corrigés** 407

1

Chapitre

Les états physiques de la matière

L'enjeu des sciences de la matière, que sont la physique et la chimie, est de comprendre, d'analyser, d'expliquer et de prédire le comportement de la matière qui nous constitue et qui nous entoure. Nous allons voir au cours de ce chapitre quelles sont les méthodes dont nous disposons pour décrire et étudier les différents états de la matière.

1. Les différents états de la matière

Décrire la structure de la matière, c'est décrire la manière dont sont disposées les particules – atomes ou molécules – qui constituent cette matière. Il est possible de décrire l'arrangement des particules selon deux principaux critères :

- ▶ *L'intensité des interactions entre les particules* : on distingue d'un côté la matière condensée où les interactions entre les particules sont fortes, comme dans un liquide ou dans un solide, et d'un autre côté la matière à l'état gazeux où les interactions entre les particules sont faibles.
- ▶ *La régularité dans la manière dont sont disposées les particules* : si les particules sont disposées régulièrement, à partir de la position d'une particule donnée il est possible de déterminer avec précision la position des particules voisines : on dit que la structure de la matière est ordonnée ou qu'elle admet un ordre, comme par exemple dans un cristal. À l'inverse si les particules ne sont pas disposées régulièrement, il n'est pas possible de déterminer la position des particules voisines à partir de la position d'une particule donnée : on dit que la structure de la matière est désordonnée ou qu'elle n'admet pas d'ordre, comme dans un gaz.

La combinaison de ces deux critères – l'intensité des interactions entre les particules et la régularité dans la manière dont sont disposées les particules – permet de décrire et de distinguer les différents états de la matière.

1.1. Les gaz

- ▶ Intensité des interactions entre les particules : très faible.
- ▶ Régularité dans la disposition des particules : aucune.

Définition 1.1. Gaz

Un gaz est constitué d'un ensemble de particules – atomes ou molécules – quasiment indépendantes les unes des autres. L'état gazeux de la matière est aussi appelé vapeur.

Le volume propre des particules de gaz est très petit devant le volume de l'enceinte contenant le gaz, ce qui donne au gaz la propriété d'être facilement *compressible*. Les interactions entre les particules étant très faibles, les particules de gaz sont animées de mouvements aléatoires : cela rend le gaz *informe* et lui permet d'occuper entièrement le volume de l'enceinte où il se trouve.

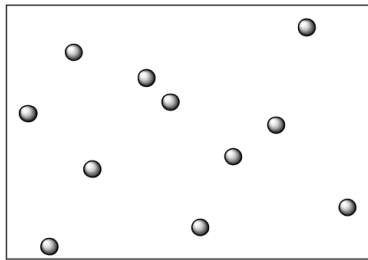


Figure 1.1. À température et pression ambiantes, le dioxyde de carbone est gazeux, chaque sphère représente une molécule CO_2 .

Le gaz représente l'état de la matière le plus désordonné possible : les positions des particules sont aléatoires à l'intérieur de l'enceinte contenant le gaz.

Le gaz parfait est un modèle très utilisé pour décrire le comportement des gaz. Ce modèle sera étudié en détail dans le cours de physique.

Définition 1.2. Gaz parfait

Un gaz parfait est constitué de particules *identiques, ponctuelles et sans interactions entre elles*. Les seules interactions que subissent les particules sont les chocs avec la paroi de l'enceinte contenant le gaz. Le gaz parfait est à l'équilibre thermodynamique, il est homogène et isotrope.

Définition 1.3. Équation d'état du gaz parfait

Un gaz parfait vérifie l'équation d'état suivante :

$$PV = nRT$$

- ▶ P est la pression exercée par le gaz en un point donné (Pa).
- ▶ V est le volume de l'enceinte contenant le gaz (m^3).
- ▶ n est la quantité de matière de gaz dans l'enceinte (mol).

...

- ▶ $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.
- ▶ T est la température absolue du gaz (K).

Remarque (Les unités du système international)

L'équation d'état du gaz parfait utilise les unités du système international (unités S.I.) :

- ▶ L'unité S.I. de pression est le pascal (Pa). Les autres unités de pression couramment utilisées sont : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg}$.
- ▶ L'unité S.I. de volume est le mètre cube (m^3). Les autres unités de volume couramment utilisées sont : $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ dm}^3$, $1 \text{ mL} = 10^{-6} \text{ m}^3 = 1 \text{ cm}^3$.
- ▶ L'unité S.I. de quantité de matière est la mole (mol). Une mole de particules contient $6,022 \times 10^{23}$ particules, ce nombre est le nombre d'Avogadro (N_A).
- ▶ L'unité S.I. de température est le kelvin (K) : le kelvin mesure la température absolue. L'échelle de température Celsius qu'on utilise couramment est simplement décalée en origine par rapport à l'échelle kelvin : si on note T la température absolue en K et θ la température en $^{\circ}\text{C}$, on obtient : $T = \theta + 273,15 \text{ K}$.

Les gaz réels ne vérifient jamais rigoureusement l'équation d'état des gaz parfaits. En effet, les particules de gaz ne sont pas strictement ponctuelles (un atome ou une molécule possède un volume propre petit mais non nul) et les particules exercent des interactions les unes sur les autres comme des chocs entre les particules ou des interactions de Van der Waals (ces interactions seront étudiées dans le chapitre 7).

On peut toutefois constater que les gaz réels tendent à vérifier approximativement l'équation d'état des gaz parfaits dans des conditions expérimentales de pression faible et température faible. En pratique, à température et pression ambiantes, les gaz réels vérifient l'équation des gaz parfaits de manière assez satisfaisante pour des applications ne demandant pas une trop grande précision.

Résultat 1.1.

Dans tous les exercices de chimie, sauf indication contraire de l'énoncé, à température et pression ambiantes, on pourra considérer les gaz comme des gaz parfaits.

Application

On considère une enceinte de volume $V = 10 \text{ L}$ à la température $T = 25^{\circ}\text{C}$ qui contient une quantité de matière $n = 0,5 \text{ mol}$ de diazote N_2 gaz. On peut calculer la pression P dans l'enceinte.

Il faut d'abord convertir les données dans les unités du système international :

$V = 10 \text{ L} = 0,01 \text{ m}^3$, $T = 25^{\circ}\text{C} = 298,15 \text{ K}$ et $n = 0,5 \text{ mol}$.

On obtient : $P = nRT / V = 1,2 \times 10^5 \text{ Pa}$.

1.2. Les liquides

- ▶ Intensité des interactions entre les particules : faible à moyenne.
- ▶ Régularité dans la disposition des particules : faible.

Définition 1.4. Liquide

Un liquide est constitué d'un ensemble de particules – atomes ou molécules – reliées les unes aux autres mais disposées de manière irrégulière.

La structure comporte de nombreux vides qui permettent aux particules de se déplacer, ce qui donne au liquide la propriété d'être fluide, c'est-à-dire *déformable* : le liquide épouse la forme du récipient qui le contient. Les interactions entre les particules étant d'intensité moyenne, les particules de liquide restent quasiment au contact les unes des autres : cela rend le liquide *peu compressible*, contrairement au gaz.

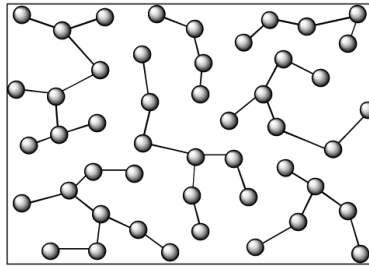


Figure 1.2. À température et pression ambiantes, l'eau est liquide, chaque sphère représente une molécule H_2O .

L'état liquide présente un ordre à faible distance, car les particules sont au contact les unes des autres, mais pas d'ordre à grande distance, à cause de la disposition irrégulière des particules.

1.3. Les solides amorphes

- Intensité des interactions entre les particules : moyenne à forte.
- Régularité dans la disposition des particules : faible.

Définition 1.5. Solide amorphe

Un solide amorphe est constitué d'un ensemble de particules – atomes ou molécules – reliées les unes aux autres et disposées de manière irrégulière, exactement comme dans un liquide ; mais contrairement aux particules d'un liquide, les particules d'un solide amorphe ne se déplacent pas, elles sont figées dans un état désordonné.

Les interactions entre les particules étant d'intensité assez forte, les particules sont incapables de se déplacer, ce qui rend le solide amorphe *très peu déformable* et *très peu compressible*, c'est pourquoi on dit qu'il est solide.

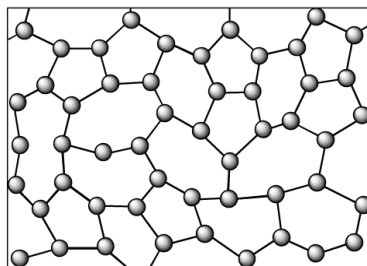


Figure 1.3. Le matériau que nous appelons « verre » est un solide amorphe constitué de silice, chaque sphère représente une molécule SiO_2 .

Comme les liquides, les structures amorphes présentent un ordre à faible distance, car les particules sont au contact les unes des autres, mais pas d'ordre à grande distance, à cause de la disposition irrégulière des particules.

1.4. Les solides cristallins

- ▶ Intensité des interactions entre les particules : moyenne à forte.
- ▶ Régularité dans la disposition des particules : très grande.

Définition 1.6. Solide cristallin

Un solide cristallin est constitué d'un ensemble de particules – atomes ou molécules – reliées les unes aux autres et disposées selon un arrangement bien défini qui se répète à l'identique dans tout le cristal.

Les interactions entre les particules sont d'intensité moyenne à forte, la structure est régulière et ne comporte pas de vides : cela empêche les particules de se déplacer, ce qui rend le solide cristallin *indéformable* et *incompressible*.

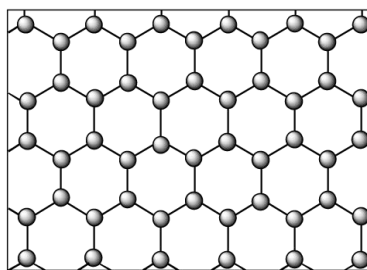


Figure 1.4. À pression atmosphérique et en dessous de 0°C , l'eau se présente sous forme de glace qui est un solide cristallin, chaque sphère représente une molécule H_2O .

L'état cristallin représente l'état de la matière le plus ordonné possible : les positions des particules sont parfaitement définies dans toute la structure du cristal.

Les structures et les propriétés des solides cristallins seront étudiées dans les chapitres 8 et 9.

Rappel (corps simple)

Un corps simple est un corps constitué d'atomes d'un seul élément chimique.

Définition 1.7. Variétés allotropiques

Des variétés ou formes allotropiques sont différentes structures cristallines d'un même corps simple.

Résultat 1.2. Propriétés physico-chimiques des variétés allotropiques

Comme les propriétés des matériaux dépendent de l'organisation des atomes les uns par rapport aux autres, deux formes allotropiques d'un même corps simple ont des propriétés physico-chimiques différentes.

Exemple

Le graphite et le diamant sont deux variétés allotropiques du carbone.

Le diamant est un solide très dur, transparent et isolant électrique, alors que le graphite est un solide friable de couleur gris-noir qui conduit moyennement l'électricité.

1.5. Les autres états de la matière

Il existe une multitude d'états de la matière, intermédiaires entre structures ordonnées et structures désordonnées.

1.5.1. Les solides polycristallins

Un solide polycristallin est constitué d'un très grand nombre de petits cristaux, appelés cristallites, assemblés de manière compacte et désordonnée. Bien que de très petite taille (souvent inférieure à 100 μm), chaque cristallite contient un très grand nombre d'atomes rangés de manière régulière. On considère donc les solides polycristallins comme des structures ordonnées. En pratique, les solides monocristallins, constitués d'un unique cristal, sont très rares : quasiment tous les solides cristallins sont polycristallins.

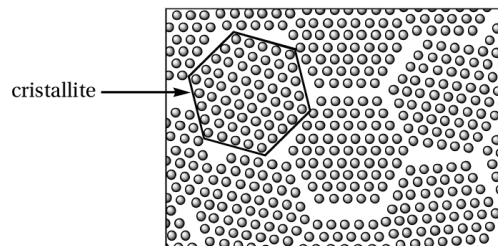


Figure 1.5. Représentation schématique du silicium polycristallin, chaque sphère représente un atome de silicium. Le silicium polycristallin est utilisé dans la fabrication des circuits intégrés et des cellules photovoltaïques.

1.5.2. Les solides semi-cristallins

Un solide semi-cristallin désigne un polymère à longue chaîne partiellement cristallisé : il est constitué de parties cristallines où les chaînes de polymère adoptent une disposition régulière les unes à côté des autres, et de parties amorphes où les chaînes de polymère sont enchevêtrées de manière désorganisée.

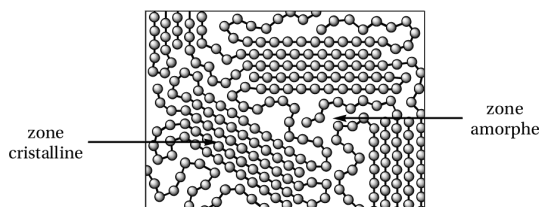


Figure 1.6. Représentation schématique du PET (polytéréphtalate d'éthylène) semi-cristallin, chaque sphère représente un motif ET (téréphtalate d'éthylène). Le PET sert à fabriquer de nombreux objets de la vie courante : bouteilles d'eau gazeuse, fibres textiles polaires, etc.

1.5.3. Les cristaux liquides

Un cristal liquide est constitué de molécules qui peuvent bouger librement comme dans un liquide, tout en restant partiellement ordonnées les unes par rapport aux autres : selon les cas, les molécules se déplacent en gardant toutes la même orientation, ou se déplacent mais seulement à l'intérieur d'un plan, etc.

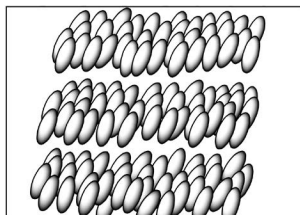


Figure 1.7. Représentation schématique d'un cristal liquide de type smectique, comme l'argile smectique qui est utilisée dans la fabrication de produits cosmétiques (savons, shampoings).

2. Notion de phase

2.1. Définitions

Pour décrire la matière, nous utilisons spontanément deux types de paramètres : certains sont des paramètres intensifs, les autres sont des paramètres extensifs.

Définition 1.8. Paramètres intensifs, paramètres extensifs

- ▶ Un *paramètre intensif* est un paramètre *local* défini en tout point de l'espace, il est non additif et ne dépend pas de la quantité de matière contenue dans le système.
- ▶ Un *paramètre extensif* est un paramètre *proportionnel à la quantité de matière* contenue dans le système, il est additif, il décrit le système dans son ensemble et n'a pas de sens au niveau local.

Exemple

La température, la pression, la densité, l'indice de réfraction sont des paramètres intensifs.

La quantité de matière, la masse, le volume sont des paramètres extensifs.

Pour déterminer simplement si un paramètre est intensif ou extensif, on peut imaginer qu'on multiplie par deux la taille du système : si le paramètre a été multiplié par deux c'est un paramètre extensif, si le paramètre est inchangé c'est un paramètre intensif. Par exemple, si on double la quantité d'eau dans un récipient, la température ou la densité de l'eau sont inchangées, ce sont des paramètres intensifs. En revanche, la masse et le volume de l'eau ont été multipliés par deux, ce sont des paramètres extensifs.

Définition 1.9. Phase

Une phase est une région de l'espace où les grandeurs intensives varient de manière continue en fonction des coordonnées de l'espace.

Une phase est dite *uniforme* lorsque les grandeurs intensives ont la même valeur en tout point de la phase.

Résultat 1.3. Phases et états de la matière

De manière générale, une phase correspond à un état donné de la matière : gaz, liquide, solide amorphe, solide cristallin, etc.

Exemple

L'air contenu dans un récipient présente une température et une densité identiques en tout point du récipient : l'air constitue une phase uniforme.

En revanche, si le récipient comporte une source de chauffage à une de ses extrémités, l'air est plus chaud et moins dense au voisinage de la source, alors qu'il est moins chaud et plus dense loin de la source. La température et la densité de l'air varient continûment quand on s'éloigne de la source de chauffage, c'est pourquoi on peut dire que l'air dans le récipient est une phase, mais c'est une phase non uniforme.

Définition 1.10. Système homogène, système hétérogène

- ▶ Un système est *homogène* lorsqu'il est constitué d'une seule phase uniforme.
- ▶ Un système est *hétérogène* lorsqu'il est constitué de plusieurs phases.

Exemple

Le contenu d'un verre d'eau est un système homogène.

Le contenu d'un verre dans lequel il y a de l'eau et de l'huile est un système hétérogène : il comporte une phase eau liquide et une phase huile liquide qui ne se mélangent pas.

Le contenu d'un verre dans lequel il y a de l'eau et des glaçons est un système hétérogène : il comporte une phase eau liquide et une phase eau solide.

Dans la suite de cet ouvrage, sauf indication contraire, on considèrera uniquement des phases uniformes : le système pourra être homogène ou hétérogène et constitué de plusieurs phases uniformes.

2.2. Phase gaz

Résultat 1.4. Phase gaz

À l'état gazeux, tous les constituants sont miscibles et forment une seule phase, la phase gaz.

Exemple

L'air est une phase gaz constituée d'un mélange de diazote N_2 (78 %), de dioxygène O_2 (21 %), d'argon Ar (1 %), de dioxyde de carbone CO_2 (0,04 %) et de quantités variables de vapeur d'eau H_2O .

2.3. Phase liquide

Résultat 1.5. Phase liquide

À l'état liquide, le nombre de phases dépend de la miscibilité des constituants :

- ▶ Si les constituants sont miscibles, ils se mélangent, et forment une seule phase liquide.
- ▶ Si les constituants ne sont pas miscibles, ils ne se mélangent pas et forment deux phases distinctes.

Exemple

L'eau et l'éthanol sont miscibles : à l'état liquide, un mélange d'eau et d'éthanol forme une seule phase liquide.

L'eau et l'éther ne sont pas miscibles : à l'état liquide, un mélange d'eau et d'éther forme deux phases liquides.

2.4. Phase solide

Résultat 1.6. Phase solide

À l'état solide, sauf indication contraire, les constituants ne se mélangent pas. Chaque constituant solide constitue une phase où il est seul.

Exemple

Si on réduit très finement en poudre deux solides différents, du fer et du cuivre, et qu'on mélange ces deux poudres, chaque grain de poussière solide ne contient qu'un seul des constituants : le mélange contient des grains qui ne contiennent que du fer d'une part et des grains qui ne contiennent que du cuivre d'autre part, c'est-à-dire que le mélange contient deux phases solides différentes.

3. Changements d'états de la matière

3.1. Transitions de phase, changements d'état

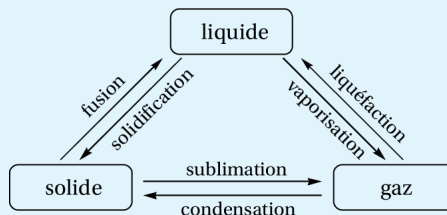
En fonction des conditions de température et de pression, un corps pur dans une phase donnée peut être stable, ou il peut passer spontanément dans une autre phase : ce type de transformation s'appelle une transition de phase.

Rappel (corps pur)

Un corps pur est un corps qui ne contient qu'une seule espèce chimique, par opposition à un mélange qui contient plusieurs espèces chimiques.

Définition 1.11. Changements d'état

Les transitions de phase d'un corps pur qui ont lieu entre les trois principaux états de la matière (gaz, liquide et solide) sont appelées des changements d'état.

**Exemple**

À pression atmosphérique, l'eau liquide est stable à 25 °C, en revanche la température descend en dessous de 0 °C, l'eau liquide se transforme spontanément en eau solide : c'est un changement d'état.

Il faut fournir de l'énergie pour provoquer le passage d'une phase où les interactions sont fortes vers une phase où les interactions sont plus faibles, comme par exemple la transition de l'état solide à l'état gaz (sublimation) : l'énergie fournie permet de rompre les interactions entre les molécules.

À l'inverse, le passage d'une phase où les interactions sont faibles vers une phase où les interactions sont plus fortes s'accompagne d'un dégagement d'énergie, comme par exemple la transition de l'état gaz à l'état liquide (liquéfaction).

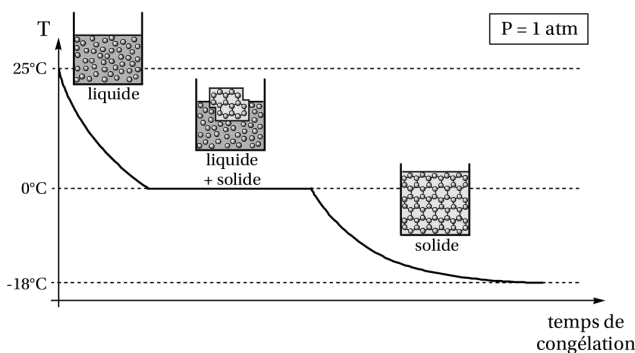
Remarque

La transformation d'un solide cristallin d'une variété allotropique en une autre variété allotropique, ou la transformation d'un solide amorphe en solide cristallin sont également des transitions de phase.

3.2. Expériences de changements d'état**3.2.1. Changement d'état à pression constante**

On place de l'eau liquide initialement à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans un congélateur à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. On peut considérer que la pression est constante au cours de la transformation et toujours égale à la pression atmosphérique.

On constate tout d'abord que la température de l'eau diminue de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu'à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, pendant ce refroidissement l'eau reste intégralement liquide. Lorsque la température atteint $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, les premiers cristaux de glace commencent à se former, et tout au long de la transformation de l'eau liquide en eau solide, la température reste constante et égale à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lorsque toute l'eau est devenue solide, la température reprend sa baisse progressive de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu'à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.



À l'inverse si on fait fondre de la glace initialement à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la plaçant à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, la température de la glace augmente jusqu'à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ où les premières gouttes d'eau liquide apparaissent, la température reste à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ tant que la glace et l'eau liquide coexistent, puis la température de l'eau liquide obtenue remonte jusqu'à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Définition 1.12. Température de changements d'état

Pour une pression P fixée, lorsque deux phases d'un même corps pur coexistent, la température ne peut prendre qu'une unique valeur appelée température de changement d'état à la pression P .

- ▶ Température du changement d'état solide-liquide : température de fusion.
- ▶ Température du changement d'état liquide-gaz : température d'ébullition ou de vaporisation.
- ▶ Température du changement d'état solide-gaz : température de sublimation.

Synthèse

Les états physiques de la matière

Un paramètre utilisé pour décrire la matière est :

- Intensif (local et non additif) : température, pression, densité...
- Extensif (global et additif) : quantité de matière, masse, volume...

Une phase uniforme est une région de l'espace où les grandeurs intensives ont la même valeur en tout point. Un système est *homogène* lorsqu'il est constitué d'une seule phase uniforme.

Phase gaz

- ▶ Un gaz est constitué de particules quasiment ponctuelles indépendantes les unes des autres, c'est l'état de la matière le plus désordonné.
- ▶ Les constituants gazeux sont assimilés à des gaz parfaits, ils vérifient l'équation d'état :

$$PV = nRT$$

avec P la pression (Pa), V le volume (m³), n la quantité de matière (mol), R la constante des gaz parfaits (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹) et T la température (K).

- ▶ Un mélange de gaz parfaits forme une seule phase uniforme.

Phase liquide

- ▶ Un liquide est constitué de particules en interaction les unes avec les autres et disposées de manière irrégulière.
- ▶ Deux liquides peuvent être miscibles et former une seule phase ou ne pas être miscibles et former deux phases distinctes.

Phase solide

- ▶ Un solide est constitué de particules en forte interaction les unes avec les autres, disposées de manière irrégulière (solide amorphe) ou selon un arrangement bien défini qui se répète à l'identique (solide cristallin). Le solide cristallin est l'état de la matière le plus ordonné.
- ▶ Des variétés ou formes allotropiques sont différentes structures cristallines d'un même corps simple. Deux formes allotropiques d'un même corps simple ont des propriétés physico-chimiques différentes.
- ▶ Les solides ne se mélangent pas, chaque solide constitue une phase où il est seul.

Changements d'états

Les transitions de phase d'un corps pur qui ont lieu entre les trois principaux états de la matière sont appelées des changements d'état.

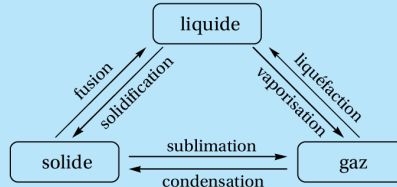
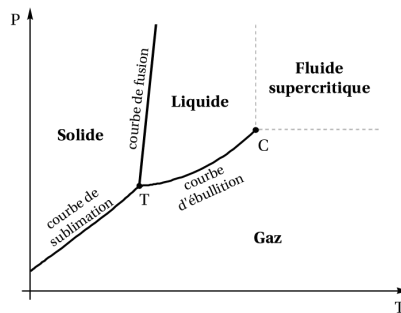


Diagramme d'état

Les domaines d'existence des phases solide, liquide et gaz en fonction de la pression et de la température sont représentés sur un diagramme d'état : pour un couple de valeurs (P,T) à l'intérieur d'un de ces domaines, le corps pur n'existe que sous une seule phase.



- Les courbes de changement d'état correspondent à l'ensemble des couples de valeurs (P,T) où la coexistence de deux phases est observée :
 - Coexistence solide-liquide : courbe de fusion.
 - Coexistence liquide-gaz : courbe d'ébullition ou de vaporisation.
 - Coexistence solide-gaz : courbe de sublimation.
- Le point triple (point T) représente les uniques valeurs de pression et de température pour lesquelles les trois phases solide, liquide et gaz peuvent coexister.
- Au-delà du point critique (point C), on ne peut plus distinguer le liquide du gaz : il n'existe qu'une seule phase fluide appelée fluide supercritique.

Exercices

Les états physiques de la matière

Vrai ou faux ?

	Vrai	Faux
a) Un solide est une phase plus ordonnée qu'un liquide.	☐	☐
b) Deux gaz sont forcément miscibles.	☐	☐
c) Deux liquides sont forcément miscibles.	☐	☐
d) Les courbes de changement d'état sont toutes croissantes dans un diagramme d'état.	☐	☐
e) Le changement d'état d'un corps pur s'effectue à pression et température constantes.	☐	☐
f) Le passage de l'état solide à l'état liquide s'appelle la liquéfaction.	☐	☐
g) Le passage de l'état solide à l'état gazeux s'appelle la sublimation.	☐	☐
h) Une augmentation de température à pression constante d'un corps pur s'accompagne toujours des changements de phase successifs : solide → liquide → vapeur.	☐	☐
i) La compression à température constante d'un gaz peut conduire directement à un solide.	☐	☐
j) Le passage de l'état gaz à l'état fluide supercritique est un changement d'état.	☐	☐

Exercices guidés

●○○ Exercice A Densité du méthane (5 min.)

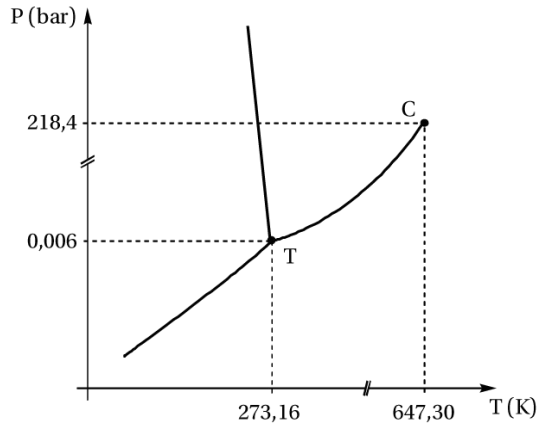
1. Exprimer la masse volumique ρ d'un gaz parfait en fonction de sa masse molaire M .
2. En déduire l'expression de la densité d'un gaz parfait en fonction de sa masse molaire M et de la masse molaire de l'air M_{air} .

Rappel : la densité d'un gaz est le rapport entre la masse volumique ρ de ce gaz et la masse volumique ρ_{air} de l'air dans les mêmes conditions de température et de pression : $d = \rho / \rho_{\text{air}}$.

3. Sachant que l'air est composé d'environ 80 % de diazote et 20 % de dioxygène, déterminer la masse molaire de l'air M_{air} .
 4. En déduire la densité du méthane CH_4 considéré comme un gaz parfait.
- Données : $M_{\text{H}} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{C}} = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{N}} = 14 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

●●○ **Exercice B Utilisation du diagramme d'état de l'eau** (15 min.)

L'allure du diagramme d'état de l'eau est la suivante :



1. Identifier sur le diagramme les domaines d'existence de l'eau sous forme de glace, d'eau liquide et de vapeur d'eau.
2. Déterminer dans quelle(s) phase(s) se trouve l'eau dans les conditions suivantes :
 - a) 400°C et $0,2 \text{ bar}$,
 - b) -10°C et $0,1 \text{ bar}$,
 - c) 100°C et 1 atm ,
 - d) $273,16 \text{ K}$ et $0,006 \text{ bar}$,
 - e) 800 K et 250 bar .
3. On considère un échantillon d'eau à la température initiale de 900 K et à la pression de $1,013 \text{ bar}$. L'échantillon est refroidi de manière régulière, la pression est maintenue constante à $1,013 \text{ bar}$. Tracer l'allure de la courbe d'évolution de la température en fonction du temps en repérant les points caractéristiques de la courbe.
4. Même question pour un échantillon d'eau à la température initiale de 900 K et à la pression maintenant constante de $0,006 \text{ bar}$.
5. Expliquer quelles variations de température et de pression un échantillon d'eau initialement à la température 500 K et à la pression $0,002 \text{ bar}$ doit subir pour passer dans un état à la température 500 K et à la pression 100 bar :
 - a) en subissant un changement d'état,
 - b) sans subir aucun changement d'état.

Exercices

●○○ Exercice 1 Point triple de l'ammoniac (5 min.)

Pour l'ammoniac NH_3 , les équations des courbes de sublimation et de vaporisation vérifient les lois empiriques suivantes :

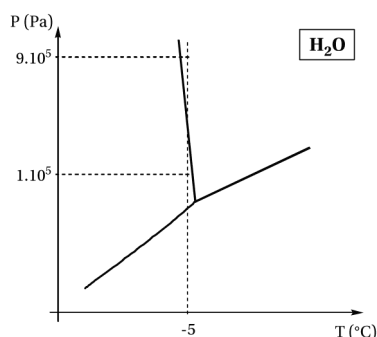
$$\text{Sublimation : } \ln\left(\frac{P_S}{P^\circ}\right) = 23,03 - \frac{3754}{T} \quad \text{Vaporisation : } \ln\left(\frac{P_V}{P^\circ}\right) = 19,46 - \frac{3063}{T}$$

où P_S est la pression d'équilibre solide-gaz, P_V est la pression de vapeur saturante, $P^\circ = 1,000 \text{ mmHg}$ et T est la température en K.

Déterminer les coordonnées du point triple de l'ammoniac en Pa et K.

●○○ Exercice 2 Physico-chimie du patin à glace (5 min.)

L'allure du diagramme d'état de l'eau est la suivante :



Un patineur de 70 kg fait du patin à glace sur une surface d'eau gelée à -5 °C et à la pression atmosphérique. La lame de chaque patin a une surface de contact au sol de $3,5 \text{ mm} \times 22 \text{ cm}$.

1. Expliquer pourquoi le patineur glisse sur la glace.
2. Expliquer pourquoi le même patineur glisserait beaucoup moins s'il portait des chaussures.

Donnée : Intensité du champ de pesanteur : $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$.

●●○ Exercice 3 Bouteille de butane (15 min.)

Une bouteille de gaz pour usage domestique contient 13,0 kg de butane C_4H_{10} partiellement liquéfié. La bouteille a un volume interne $V = 30,6 \text{ L}$.

1. Vérifier qu'à 25 °C le butane dans la bouteille est partiellement liquéfié, c'est-à-dire qu'il n'est ni complètement gazeux ni complètement liquide. Dans ces conditions, donner la valeur de la pression à l'intérieur de la bouteille.
2. Déterminer quel serait le volume de l'enceinte nécessaire pour contenir le butane à l'état gazeux dans les mêmes conditions de température et de pression. En déduire un premier avantage au fait de conserver le butane sous forme partiellement liquéfiée.
3. On ouvre légèrement le robinet de la bouteille afin de laisser sortir le butane gazeux pour l'utiliser. Déterminer qualitativement l'évolution de la pression dans la bouteille au cours de l'utilisation du gaz. En déduire un deuxième avantage au fait de conserver le butane sous forme partiellement liquéfiée.

4. Les distributeurs de gaz vendent également des bouteilles qui contiennent 13 kg de propane C_3H_8 partiellement liquéfié. Expliquer quelle est la différence majeure entre les bouteilles de propane et de butane en termes de température d'utilisation.

Données :

- $M_{\text{H}} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{C}} = 12 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Masse volumique du butane liquide à 25°C : $\rho = 590 \text{ kg.m}^{-3}$.
- Pression de vapeur saturante du butane à 25°C : $P_{\text{V}} = 2,5 \text{ bar}$.
- Températures d'ébullition à $P = 1 \text{ atm}$: $T_{\text{eb, butane}} = -0,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{eb, propane}} = -42^\circ\text{C}$.

Corrigés

Les états physiques de la matière

Corrigés des Vrai/Faux

- a) Faux. Un solide amorphe n'est pas plus ordonné qu'un liquide.
- b) Vrai.
- c) Faux. Par exemple, l'eau et l'huile ne sont pas miscibles.
- d) Faux. Les courbes de sublimation et de vaporisation sont toujours croissantes, mais la pente de la courbe de fusion dépend de la nature du corps pur : par exemple pour l'eau, la courbe de fusion a une pente négative.
- e) Vrai.
- f) Faux. Le passage de l'état solide à l'état liquide s'appelle la fusion.
- g) Vrai.
- h) Faux. Si on se place à une pression inférieure à la pression du point triple, une augmentation de température à pression constante s'accompagne uniquement du changement d'état solide $\rightarrow$ vapeur.
- i) Vrai. Il faut se placer à une température inférieure à la température du point triple.
- j) Faux. La transition gaz (ou liquide) $\rightarrow$ fluide supercritique ne s'accompagne d'aucun palier de pression ou de température, les propriétés de la phase fluide varient de manière continue.

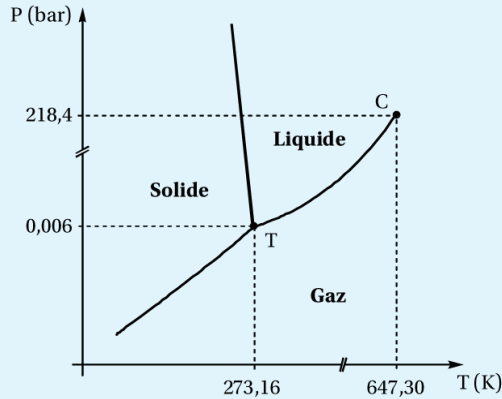
Corrigés des exercices guidés

Exercice A

1. La masse volumique d'une phase homogène de masse m et de volume V est : $\rho = \frac{m}{V}$.
La masse m d'un corps s'exprime en fonction de la quantité de matière n et de la masse molaire M : $m = nM$.
Pour un gaz parfait à la température T et à la pression P , le volume est : $V = nRT / P$.
On en déduit : $\rho = \frac{PM}{RT}$.
2. La densité d'un gaz est le rapport entre la masse volumique ρ de ce gaz et la masse volumique ρ_{air} de l'air dans les mêmes conditions de température et de pression : $d = \rho / \rho_{\text{air}}$.
Avec $\rho = \frac{PM}{RT}$ et $\rho_{\text{air}} = \frac{PM_{\text{air}}}{RT}$, on obtient : $d = \frac{M}{M_{\text{air}}}$.
La densité d'un gaz parfait est donc indépendante de T et de P .
3. L'air est composé d'environ 80 % de diazote et 20 % de dioxygène :
 $M_{\text{air}} = 0,8 \times M_{\text{diazote}} + 0,2 \times M_{\text{dioxygène}} = 0,8 \times 2 \times M_N + 0,2 \times 2 \times M_O = 28,8 \text{ g.mol}^{-1}$.
4. La masse molaire du méthane CH_4 est : $M_{\text{méthane}} = 1 \times M_C + 4 \times M_H = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.
On en déduit : $d_{\text{méthane}} = \frac{M_{\text{méthane}}}{M_{\text{air}}} = 0,56$.

Exercice B

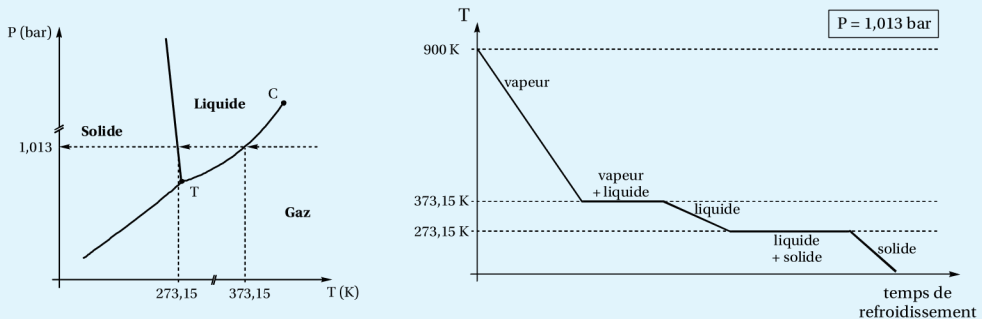
1. Domaines d'existence de l'eau sous forme de glace, d'eau liquide et de vapeur d'eau :



2.
 - a) À $400^{\circ}\text{C} = 673,15\text{ K}$ et $0,2\text{ bar}$: l'eau est sous forme gaz.
 - b) À $-10^{\circ}\text{C} = 263,15\text{ K}$ et $0,1\text{ bar}$: l'eau est sous forme solide.
 - c) À 100°C et 1 atm : on sait que 100°C est la température d'ébullition de l'eau à pression atmosphérique, donc dans ces conditions l'eau est soit sous forme liquide, soit sous forme gaz, soit un mélange à l'équilibre de ces deux formes.
 - d) $273,16\text{ K}$ et $0,006\text{ bar}$: ces conditions sont celles du point triple, l'eau est soit sous forme solide, soit sous forme liquide, soit sous forme gaz, soit un mélange à l'équilibre de deux ou trois de ces formes.
 - e) 800 K et 250 bar : la température et la pression sont supérieures à la température et la pression du point critique, l'eau est sous forme de fluide supercritique.
3. La pression $1,013\text{ bar}$ est la pression atmosphérique. On sait que pour cette pression, la température de fusion de l'eau est $T_{\text{fus}} = 0^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ K}$ et que la température d'ébullition de l'eau est $T_{\text{eb}} = 100^{\circ}\text{C} = 373,15\text{ K}$.

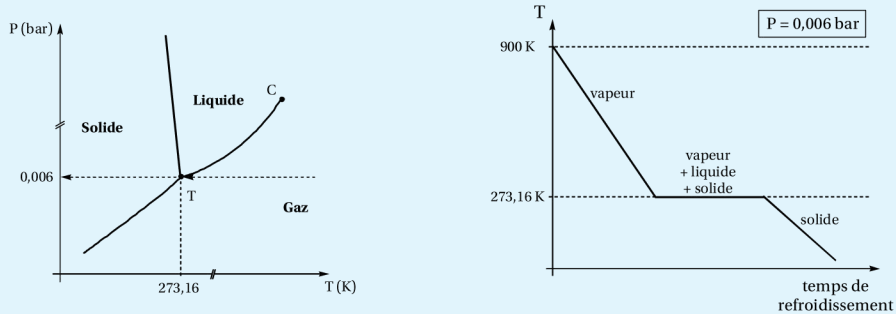
De 900 K à $373,15\text{ K}$ l'eau est sous forme de gaz, à $373,15\text{ K}$ l'eau se liquéfie, de $373,15\text{ K}$ à $273,15\text{ K}$ l'eau est sous forme liquide, à $273,15\text{ K}$ l'eau se solidifie et en-dessous de $273,15\text{ K}$ l'eau est sous forme de glace.

Courbe d'évolution de la température en fonction du temps :

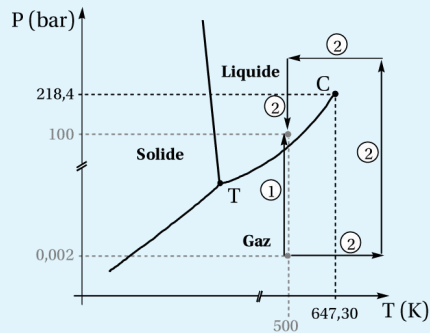


4. La pression 0,006 bar est la pression du point triple de l'eau.

De 900 K à 273,16 K l'eau est sous forme de gaz, à 273,16 K l'eau se condense en solide et en-dessous de 273,16 K l'eau est sous forme de glace.



5. a) Pour qu'un échantillon d'eau à la température 500 K et à la pression 0,002 bar passe à la pression 100 bar à la même température, on peut lui faire subir une compression à température constante. Le chemin suivi (chemin n°1) coupe la courbe de vaporisation : le système subira un changement d'état de gaz à liquide.
- b) Pour qu'un échantillon d'eau à la température 500 K et à la pression 0,002 bar passe à la pression 100 bar à la même température sans subir aucun changement d'état, il faut que le système « contourne » le point critique (chemin n°2).



Corrigés des exercices

Exercice 1

Le point triple est le point d'intersection des courbes de changement d'état :

$$23,03 - \frac{3754}{T} = 19,46 - \frac{3063}{T}$$

permet de déterminer $T_T = 193,6$ K.

On en déduit :

$$P_T = P^\circ \cdot \exp\left(23,03 - \frac{3754}{T}\right) = 37,91 \text{ mmHg} = 5,053 \times 10^3 \text{ Pa}.$$

Exercice 2

1. La force exercée par le patineur sur le sol est égale à son poids : $F = mg = 700 \text{ N}$.
La pression que la lame de surface S exerce sur le sol est : $P = \frac{F}{S} = 9,1 \times 10^5 \text{ Pa}$.
L'eau de la patinoire à -5°C et à la pression atmosphérique est sous forme solide, mais l'eau sous la lame du patin à -5°C et à la pression $P = 9,1 \times 10^5 \text{ Pa}$ est à l'état liquide : le patineur glisse sur une petite couche d'eau liquide.
2. Si le patineur portait des chaussures, la surface S de contact avec le sol serait beaucoup plus grande : la pression exercée ne serait pas suffisante pour liquéfier l'eau de la patinoire et le patineur glisserait beaucoup moins.

Exercice 3

1. La pression de vapeur saturante du butane à 25°C est $P_V = 2,5 \text{ bar}$. Si la pression est inférieure à cette valeur, tout le butane est sous forme gazeuse, si la pression est supérieure à cette valeur, tout le butane est sous forme liquide.
Si la bouteille était entièrement remplie de butane liquide, la masse de butane serait : $m_1 = V \times \rho = 18,1 \text{ kg} > 13,0 \text{ kg}$.
La bouteille contient en réalité une masse plus faible de butane, donc le butane est au moins partiellement gazeux dans la bouteille.
Si la bouteille était entièrement remplie de butane gazeux, la masse de butane serait au plus :
 $m_2 = n_{\text{gaz}} \times M$, avec $n_{\text{gaz}} = \frac{P_V V}{RT} = 3,09 \text{ mol}$, et $M = 4 \times M_C + 10 \times M_H = 58 \text{ g.mol}^{-1}$.
 $m_2 = 179 \text{ g} < 13,0 \text{ kg}$.
La bouteille contient en réalité une masse plus grande de butane, donc le butane est au moins partiellement liquide dans la bouteille.
La bouteille contient donc du butane à l'équilibre entre sa phase liquide et sa phase gaz : la pression à l'intérieur de la bouteille est égale à la pression de vapeur saturante $P_V = 2,5 \text{ bar}$.
2. Le volume de l'enceinte nécessaire pour contenir $13,0 \text{ kg}$ de butane à l'état gazeux est :
 $V_{\text{gaz}} = \frac{nRT}{P_V} = \frac{mRT}{MP_V} = 2,22 \text{ m}^3$, à 25°C et $2,5 \text{ bar}$.
Le premier avantage au fait de conserver le butane sous forme partiellement liquéfiée est de nécessiter une bouteille beaucoup plus petite que si le butane était conservé sous forme gazeuse.
3. La bouteille contient du butane à l'équilibre entre sa phase liquide et sa phase gaz : tant qu'il reste du butane liquide dans la bouteille la pression est constante et vaut $P_V = 2,5 \text{ bar}$, une fois que tout le liquide a été consommé, il ne reste plus que du gaz, la pression diminue et tend vers la pression à l'extérieur de la bouteille, c'est-à-dire la pression atmosphérique.
Le deuxième avantage au fait de conserver le butane sous forme partiellement liquéfiée est de garantir que le butane sort du robinet avec une pression constante égale à sa pression de vapeur saturante, ce qui est plus pratique pour régler les appareils qui se servent du flux de gaz.
4. Pour que le gaz sorte de la bouteille, il faut que la pression dans la bouteille – c'est-à-dire la pression de vapeur saturante du gaz – soit supérieure à la pression atmosphérique.
La température d'ébullition du butane à la pression atmosphérique vaut $-0,5^\circ\text{C}$, ce qui indique que la pression de vapeur saturante à la température $-0,5^\circ\text{C}$ est égale à la pression

VUIBERT PRÉPAS, des ouvrages pour faire la différence :

- des cours complets pour acquérir les connaissances indispensables,
- des fiches de synthèse pour réviser l'essentiel avant les kholles ou les épreuves,
- de nombreux exercices d'application intégralement corrigés pour s'entraîner : vrai/faux, exercices guidés & exercices d'approfondissement.

SOMMAIRE :

Partie I : Transformations de la matière

1. Les états physiques de la matière – 2. Le système physico-chimique : description et évolution vers un état final – 3. Évolution temporelle d'un système : vitesses de réaction et lois de vitesse

Partie II : Architecture de la matière

4. La classification périodique des éléments – 5. Périodicité des propriétés chimiques des éléments – 6. Architecture des molécules – 7. Interactions intermoléculaires

Partie III : Architecture de la matière condensée : solides cristallins

8. Le modèle du cristal parfait – 9. Cristaux métalliques, solides ioniques, solides macrocovalents et moléculaires

Partie IV : Transformations chimiques en solution aqueuse

10. Réactions d'oxydoréduction – 11. Réactions acido-basiques en solution aqueuse – 12. Équilibres de précipitation – 13. Diagrammes potentiel-pH

Les auteurs :

Loïc Almeras est professeur en classe préparatoire scientifique au lycée Chateaubriand à Rennes

Jérôme Appenzeller est professeur en classe préparatoire scientifique au lycée Vaugelas à Chambéry

Claire Giroud est professeur en classe préparatoire scientifique au lycée Aristide Briand à Évreux

Claire Vilain est professeur en classe préparatoire scientifique au lycée Le Chesnoy à Montargis