

mini Manuel

de

chimie générale

Structure de la matière

Cours + Exos

Elisabeth Bardez

Professeur des Universités honoraire
au Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris)

2^e édition

DUNOD

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2007, 2014

5 rue Laromiguière, Paris 5^e

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-071013-3

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

États de la matière, corps purs et mélanges

PLAN

- 1.1 États physiques de la matière
- 1.2 Corps purs et changements de phase des corps purs
- 1.3 Mélanges

OBJECTIFS

- Revoir les notions fondamentales sur les états de la matière et sur les changements d'état.
- Associer qualitativement les propriétés macroscopiques de la matière aux interactions intermoléculaires à l'échelle atomique.
- Savoir distinguer corps purs et mélanges, mélanges homogènes et mélanges hétérogènes.
- Découvrir les systèmes dispersés, en relation avec leur omniprésence dans notre quotidien.

La chimie est la science de la matière et de ses transformations. Comment cette matière nous apparaît-elle ? Quelle relation existe-t-il entre son apparence macroscopique et sa constitution à l'échelle élémentaire ?

1.1 ÉTATS PHYSIQUES DE LA MATIÈRE (OU PHASES)

États solide, liquide et gazeux

La matière nous apparaît sous trois **états physiques**, l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux.

- Un **solide** est rigide ; il possède sa forme propre, indépendante du récipient qui le contient, et son volume propre.
- Un **liquide** n'a pas de forme propre. Il prend la forme de la partie du récipient qui le contient ; en revanche, il possède son volume propre.

- Un **gaz** (également appelé vapeur) s'épand dans tout le récipient qui le contient, dont il prend la forme et le volume, si grand soit celui-ci. Un gaz n'a ni forme propre, ni volume propre ; un gaz occupe un volume.

Le *tableau 1.1* résume les points essentiels.

TABLEAU 1.1 PROPRIÉTÉS DÉFINISSANT LES TROIS ÉTATS DE LA MATIÈRE.

État	Symbole	Forme propre	Volume propre
solide	S ou s	oui	oui
liquide	L ou l	non	oui
gazeux	G ou g	non	non

Un état donné de la matière est aussi appelé une **phase** ; phase solide, phase liquide, phase gazeuse.



Une **mésophase** (du grec « *mesos* » = intermédiaire, médian) est une phase intermédiaire entre deux phases. En réalité, ce terme s'applique seulement aux **cristaux liquides**, dont certaines propriétés les font assimiler à des liquides, et d'autres à des solides.

Incidence des interactions intermoléculaires et de l'organisation moléculaire sur les propriétés macroscopiques d'une phase

a) Forces intermoléculaires de cohésion et agitation thermique

Les différences observées à l'échelle macroscopique entre les états solide, liquide et gazeux sont dues aux **interactions intermoléculaires**, s'exerçant entre les atomes, molécules ou ions constitutifs de la matière (*cf. chapitre 8*). Ces interactions sont responsables de la cohésion de la phase.

Isolément ces forces mettent en jeu de très faibles énergies. Cependant, parce qu'elles sont très nombreuses, elles sont d'une importance primordiale.

Les interactions intermoléculaires s'opposent, dans une phase donnée, à l'agitation propre des particules, qualifiée d'« **agitation thermique** », car d'autant plus importante que la température est plus

élevée. L'agitation thermique est un mouvement incessant, totalement aléatoire.

L'intensité des forces intermoléculaires au sein d'une substance donnée diminue généralement quand on passe de la phase solide à la phase liquide, mais diminue encore beaucoup plus quand on passe de la phase liquide à la phase gazeuse. L'agitation thermique varie en sens inverse. Les particules sont donc beaucoup plus rapprochées dans les phases solide et liquide, qu'en phase gazeuse.

Les solides et les liquides sont de ce fait peu comprimables ; ce sont des **phases condensées**. En revanche, les gaz dans les conditions usuelles sont aisément compressibles ; ce sont des phases diluées.

La compression d'un gaz tend à rapprocher ses particules constitutives les unes des autres, et à réduire le volume qu'il occupe. Elle nécessite un apport d'énergie. Au contraire, l'expansion qui tend à augmenter naturellement le volume occupé, se produit sans apport d'énergie extérieure, et éloigne les particules les unes des autres.

Un gaz dans lequel les interactions entre atomes ou molécules sont négligeables se comporte comme le **gaz parfait**, gaz modèle dont une des particularités est que ses particules sont supposées sans interactions mutuelles.

b) Fluidité et désordre

Au sein des liquides et *a fortiori* des gaz, les interactions ne sont pas assez fortes pour assurer la rigidité. Les particules sont mobiles les unes par rapport aux autres ce qui confère aux liquides et aux gaz une fluidité expliquant qu'ils épousent la forme de leur contenant. Les **fluides** que sont les liquides et les gaz sont cependant sensiblement différents les uns des autres.



L'agitation des particules gazeuses est considérable : dans l'air qui nous entoure, les molécules de dioxygène et de diazote ont, à la température ambiante, une vitesse de l'ordre de $1\,800\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$, soit une vitesse supérieure à celle du son qui est de l'ordre de $1\,250\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$.

L'état gazeux est donc désordonné. Le gaz parfait, où aucune interaction entre les particules ne vient contrarier l'agitation moléculaire, est le siège d'un désordre parfait.

Dans l'état liquide, l'agitation des particules est limitée par leur proximité mutuelle, un liquide est moins désordonné qu'un gaz ;

cependant, l'agitation moléculaire permet à des liquides miscibles mis en contact de se mélanger, comme par exemple l'eau et l'éthanol.

Selon l'importance des forces intermoléculaires s'opposant à l'agitation thermique et au glissement des particules les unes sur les autres, les liquides sont plus ou moins visqueux. Les huiles sont des liquides visqueux, les colles le sont encore plus. La viscosité diminue quand l'agitation moléculaire augmente, donc lorsque la température augmente.

c) Solides : de l'ordre au désordre

Au sein des phases solides, les particules élémentaires peuvent être organisées de façon ordonnée et régulière ; la structure est alors cristalline.

Le cuivre Cu, le quartz (silice SiO_2 cristallisée), le chlorure de sodium NaCl, la glace (H_2O solide) sont des solides cristallins. Chacun d'eux illustre un type donné de **solides cristallins** : cristaux métalliques, covalents, ioniques et moléculaires.

Les structures cristallines sont, soit **isotropes**¹ comme, par exemple, la structure du diamant, soit **anisotropes**² comme la structure du graphite, le diamant et le graphite correspondant à deux cristallisations différentes du carbone (*figure 1.1*). Il en résulte des propriétés spécifiques : optiques, électriques, mécaniques, etc. différentes.

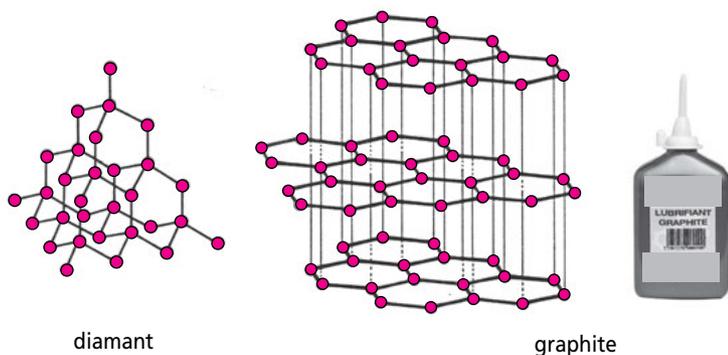


Figure 1.1 Structure isotrope du diamant et structure lamellaire du graphite.

Les cercles rouges représentent les atomes de carbone ; les traits noirs, les plus courtes distances entre atomes de carbone, zones privilégiées où s'établissent les liaisons chimiques.

1. Qui possèdent les mêmes propriétés dans toutes les directions.
2. Dont les propriétés varient en fonction de la direction.

Exemple. L'organisation des atomes de carbone en plans d'hexagones du graphite lui confère la propriété d'être clivable. Le graphite est donc utilisé comme lubrifiant avec l'avantage qu'il résiste à des températures élevées (jusqu'à 3 600 °C) et qu'il est insoluble dans de nombreux solvants. Au contraire, le diamant est la substance la plus dure connue, utilisée comme abrasif.

D'autres solides ne présentent pas d'organisation ordonnée, leur structure est dite **amorphe**.

Le caoutchouc, le verre, le beurre, etc. sont amorphes. Lorsqu'on augmente la température, ces solides fondent sans changement de structure. Les solides amorphes sont en quelque sorte des liquides figés.

Il existe aussi des situations plus complexes où certaines structures sont douées d'un ordre cristallin partiel. Par exemple, un cristal liquide est désordonné comme un liquide dans certaines directions, et ordonné comme un cristal dans d'autres. Les gels, les colloïdes, les polymères, etc. sont encore d'autres exemples. À chaque fois, les formes spécifiques des molécules constituantes permettent d'expliquer la constitution de ces phases solides de matière dite « molle ». À l'extrémité de cette énumération se trouve la matière vivante, dont la structure est l'objet aujourd'hui de beaucoup de recherches.

1.2 CORPS PURS ET CHANGEMENTS DE PHASE DES CORPS PURS

Un **corps pur** possède une composition chimique bien définie. Ce peut être un corps simple ou un corps composé.

Un **corps simple** est une espèce chimique qui ne comporte qu'un seul élément chimique. Par exemple : l'hélium (He), le cuivre (Cu), le dioxygène (O₂), le diazote (N₂).

Un **corps composé** est une espèce chimique formée de plusieurs éléments dans des proportions fixes et déterminées. Par exemple : l'eau (H₂O), le chlorate de sodium (NaClO₃), l'éthanol (C₂H₅OH).

Changements de phase (ou changements d'état) des corps purs

a) Définitions

Les changements de phase (ou **changements d'état**) d'un corps pur sont les transformations inversibles d'une phase en une autre.

Ils sont schématisés sur la *figure 1.2*.

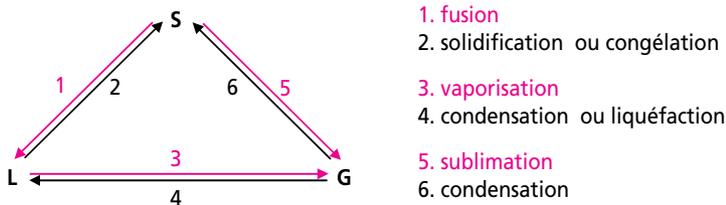


Figure 1.2 Changements de phase d'un corps pur.

Les transformations représentées par des flèches rouges sur la *figure 1.2* (numérotées 1, 3, 5) requièrent de l'énergie, les étapes opposées (2, 4, 6) en libèrent. Les énergies échangées par le système avec le milieu extérieur à pression constante sont des quantités de chaleur appelées chaleurs latentes de changement d'état.

Lors de la vaporisation (transformation 3), la phase vapeur est caractérisée par sa pression de vapeur, qui augmente avec la température. Si la température est telle que la pression de vapeur est inférieure à la pression atmosphérique, on observe l'**évaporation** (l'évaporation de l'eau permet le séchage du linge, par exemple) ; si la température a atteint la valeur à laquelle la pression de vapeur est égale à la pression atmosphérique, on observe l'**ébullition**.

Les transformations 4 et 6 correspondent au passage de la phase gazeuse vers les phases condensées, soit liquide, soit solide ; ce sont des **condensations**. Pour les distinguer, il peut être précisé « condensation en phase liquide », ou « condensation en phase solide ».

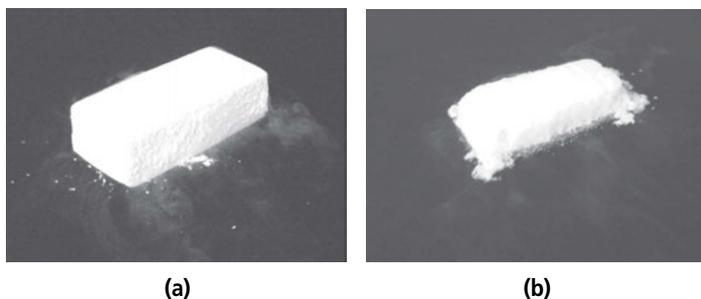


Figure 1.3 Sublimation de la carboglace : $\text{CO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$.

Les clichés (a) et (b) ont été pris à une heure d'intervalle. La condensation de la vapeur d'eau ambiante sur les vapeurs de CO_2 émises à -78°C permettent de matérialiser ces dernières par le brouillard d'eau formé.

La **sublimation** (transformation 5) est le passage direct de la phase solide vers la phase vapeur, sans apparition de liquide intermédiaire. Peu de corps purs se subliment à la pression atmosphérique.



On peut citer la carboglace (ou neige carbonique, dioxyde de carbone solide) qui se sublime à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, est ainsi utilisée pour la réfrigération dans les avions, sur les plages, etc., avec l'avantage de ne pas « mouiller » (figure 1.3).

b) Température et changement d'état des corps purs

L'expérience montre que la succession des transformations d'un corps pur : $S \rightarrow L \rightarrow G$ est provoquée, à pression constante, par un apport de chaleur.

Analyse thermique. Étudions cette succession de transformations dans un réacteur fermé¹ soumis à un échauffement régulier dans le temps, et homogène dans la masse du système. La température du système est enregistrée en fonction du temps. La courbe obtenue, appelée courbe d'analyse thermique, est schématisée sur la figure 1.4.

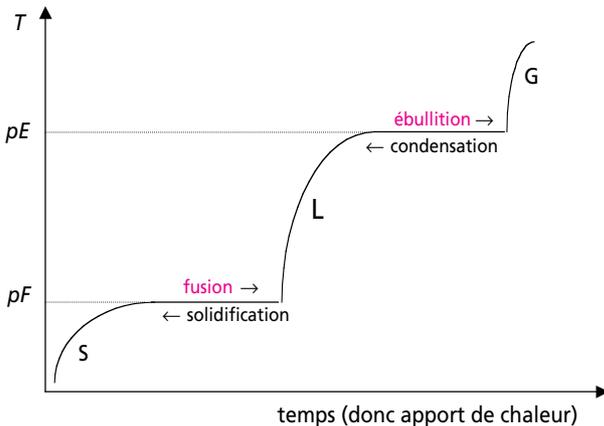


Figure 1.4 Courbe d'analyse thermique d'un corps pur.

Quand une seule phase est présente, l'apport de chaleur provoque une augmentation de sa température.

En revanche, pendant tout le temps de la fusion $S \rightarrow L$, puis de l'ébullition $L \rightarrow G$, la température reste constante tant que les deux

1. Un système « fermé » n'échange pas de matière, mais échange de l'énergie, avec le milieu extérieur.

phases coexistent. L'apport de chaleur provoque alors le changement d'état à température constante.

Le refroidissement du système en partant de la phase gaz correspond au parcours de la même courbe en sens inverse.

Équilibres de fusion et d'ébullition. Imaginons que, soit au cours de la fusion, soit au cours de l'ébullition, on isole¹ le système. La température reste alors constante dans le temps et égale respectivement aux température de fusion (notée T_f ou pF), et température d'ébullition (notée T_e ou pE). Les quantités des phases solide/liquide, ou liquide/gaz demeurent constantes. Le système est le siège de :

- ▶ l'équilibre solide/liquide, schématisé par $S \rightleftharpoons L$
ou de
- ▶ l'équilibre liquide/vapeur, schématisé par $L \rightleftharpoons G$.



Dans l'un ou l'autre cas, un tel système, comme tout système en état d'équilibre, n'est pas figé. En effet, l'invariance des quantités de matière dans chaque phase ne résulte pas de l'absence de transformations : les deux transformations opposées continuent à avoir lieu, mais à la même vitesse.

Températures de fusion et d'ébullition. La température de fusion et la température d'ébullition d'un corps pur à la pression atmosphérique font partie de ses propriétés physiques, et peuvent servir à l'identifier. Le *tableau 1.2* permet de comparer plusieurs substances.

TABEAU 1.2 TEMPÉRATURES DE FUSION, ET D'ÉBULLITION
DE QUELQUES SUBSTANCES SOUS 1 BAR.

L'état physique dans les conditions habituelles de température et de pression est indiqué entre parenthèses.

	pF (°C)	pE (°C)
Iridium (s)	2 450	4 430
Quartz (s)	1 610	2 230
Cuivre (s)	1 084	2 562
Chlorure de sodium (s)	801	1 413
Eau (l)	0	100
Éthanol (l)	- 114,5	78,4
Dioxygène (g)	- 218,8	- 183

1. Un système « isolé » n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.



Les températures de changement d'état reflètent elles aussi l'importance des liaisons intermoléculaires au sein des phases, la cohésion de la phase solide, illustrée par la valeur du pF , et celle de la phase liquide, illustrée par la valeur du pE , croissent de bas en haut pour les substances du tableau 1.2.

c) Diagramme d'état du corps pur

Les températures de changement d'état sont fonction de la pression. Les courbes correspondantes (courbe de fusion, courbe d'ébullition et courbe de sublimation) sont rassemblées sur le **diagramme d'état du corps pur** (figure 1.5).

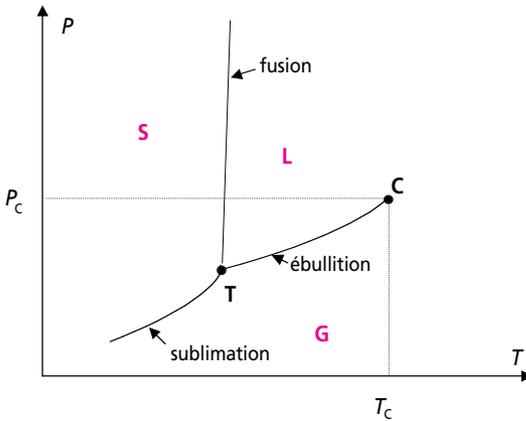


Figure 1.5 Allure générale du diagramme d'état d'un corps pur.

Ces courbes concourent au **point triple T**, dont les coordonnées sont spécifiques de chaque corps pur. En ce point, les trois phases coexistent. La température du point triple de l'eau définit le kelvin et vaut $273,16\text{ K}$ ($P = 6,11\text{ mbar}$).

La courbe d'ébullition s'arrête au **point critique C**, de coordonnées T_C , P_C . Si on chauffe un liquide au-delà de T_C , l'interface entre les phases liquide et vapeur disparaît ; le corps pur est alors dans l'état de **fluide supercritique**. Le *tableau 1.3* donne les constantes critiques de quelques corps purs.

On constate que les trois gaz principaux constituant l'air (N_2 , O_2 et Ar) sont, à la température ambiante, au-delà de leur température critique.

TABLEAU 1.3 CONSTANTES CRITIQUES DE Ar, O₂, N₂ et CO₂.

	P_C (atm)	T_C (K)
Ar	48	150,7
O ₂	50,1	154,8
N ₂	33,5	126,2
CO ₂	72,8	304,2

1.3 MÉLANGES

Un **mélange** est la juxtaposition, plus ou moins intime, de plusieurs corps purs. Les mélanges sont soit homogènes, soit hétérogènes.

Mélanges homogènes

a) Définition. Mélanges gazeux

Un **mélange homogène** est un système dont les constituants sont uniformément mélangés, même à l'échelle moléculaire.

Par conséquent, un mélange homogène ne comporte qu'une seule phase et ses propriétés sont uniformes. Par exemple : l'or de bijouterie ; l'eau sucrée, ou salée, ou alcoolisée ; l'air.



Soulignons que, compte tenu de leur caractère dilué, tous les gaz forment toujours des mélanges homogènes, dont l'air est un exemple.

b) Solutions

Dans un mélange homogène, si l'un des constituants est majoritaire et les autres par conséquent minoritaires, le mélange est appelé **solution**. Le constituant majoritaire est le **solvant**, les constituants minoritaires sont les **solutés**.

- Les **solutions solides** les plus utilisées sont les alliages (or de bijouterie, aciers, etc.).
- Les **solutions liquides** les plus utilisées dans la vie courante sont les solutions aqueuses, dont le solvant est l'eau. Les solutés sont très divers : sucre, alcool, acides, sels, etc.

Les températures d'ébullition/condensation et de fusion/congélation des solutions sont respectivement supérieures et inférieures à celles du solvant pur, et dépendent de la composition.

Exemple. La température de fusion/congélation des solutions aqueuses est inférieure à 0 °C. Divers solutés tels que le méthanol ou d'autres alcools, le chlorure de sodium, l'acétate de potassium, peuvent ainsi être utilisés dans des dispositifs antigivrage ou antigel (par exemple, l'éthylène glycol ou le méthanol dans les liquides lave-glaces des voitures).

c) Diffusion

La **diffusion** est le processus de dispersion et de mélange spontané au sein des phases, dû à l'agitation thermique des particules. Ce processus tend à homogénéiser les concentrations. Une augmentation de température en accélère la vitesse.

Exemple. C'est la diffusion qui est responsable de l'homogénéisation du contenu d'un verre dont le fond serait initialement rempli de sirop de menthe plus dense que l'eau, recouvert d'eau pure. En l'absence de toute agitation mécanique (mouvement de la cuillère) le système évolue naturellement vers une solution de « menthe à l'eau » par diffusion.

Mélanges hétérogènes

a) Définition

Un **mélange hétérogène** est un système dont les constituants se trouvent dans des phases distinctes décelables à l'œil ou au microscope, et dont les propriétés ne sont donc pas uniformes.

Ces phases, qui sont non miscibles (ou immiscibles) peuvent être constituées de corps purs et/ou de mélanges homogènes. Par exemple, un béton, un brouillard, une peinture, une vinaigrette, etc.

b) Cas des mélanges huile/eau

Le cas de la vinaigrette retient l'attention car c'est une situation où il y a juxtaposition d'une phase huile et d'une phase aqueuse. La phase huile est un mélange homogène de plusieurs corps gras, insolubles dans l'eau. La phase vinaigre est une solution aqueuse homogène d'acide éthanoïque, d'aromates, de colorants, etc. insolubles dans la phase huile.

La coexistence de phases aqueuses et de phases grasses (lipidiques), non miscibles, est une question fondamentale de la constitution de la **matière vivante**, comme de la vie courante (Comment se laver avec de l'eau, alors que la peau est couverte d'un film de graisse ? Comment hydrater la peau ?).

c) Systèmes dispersés

Certains mélanges hétérogènes résultent de la dispersion d'une phase dans une autre. Ce sont des **systèmes dispersés**. Par exemple, un brouillard est la dispersion de très fines gouttelettes d'eau dans l'air (aérosol). La phase aqueuse est appelée « phase dispersée » car elle est discontinue. La phase gazeuse est, en revanche, une « phase continue ».

Le *tableau 1.4* indique le nom attribué aux systèmes dispersés en fonction de leur constitution, et cite des exemples.

TABLEAU 1.4 TYPES DE SYSTÈMES DISPERSÉS ET EXEMPLES.

Phase dispersée	Phase continue	Système dispersé	Exemples
solide	liquide	suspension	eau sableuse
liquide	liquide	émulsion*	vinaigrette après agitation
gaz	liquide	mousse	mousse de bière (CO ₂ dans l'eau)
gaz	solide	mousse solide	mie de pain (air dispersé dans la pâte)
liquide	gaz	aérosol	brouillard
solide	gaz	fumée	toute fumée (cigarette, incendie, etc.)
solide	solide	composite	pneumatique (carbone dispersé dans le caoutchouc)
liquide	solide	gel	gélatine alimentaire

* Les émulsions les plus répandues sont les émulsions d'huile dans l'eau (H/E) ou d'eau dans l'huile (E/H).

La zone de contact entre les deux phases est l'**interface**, au niveau de laquelle existe une tension interfaciale. Cette tension résulte de la différence des forces de cohésion de part et d'autre de l'interface et dépend donc de la nature chimique des phases.

Certains systèmes dispersés ne sont naturellement pas stables, et nécessitent qu'il leur soit fourni de l'énergie pour exister. Par exemple, pour disperser le vinaigre dans l'huile d'une vinaigrette, et donc pour augmenter la surface de l'interface, il faut agiter pour fournir de l'énergie. De tels systèmes peuvent être stabilisés par des **tensioactifs** (cf. encadré 1).



Encadré 1. Tensioactifs, stabilisation des systèmes dispersés et membrane cellulaire

Les **tensioactifs** sont particulièrement utilisés pour stabiliser les **émulsions** H/E et E/H. Ils possèdent des molécules allongées dont une extrémité est soluble dans l'eau (tête polaire), la partie restante étant soluble dans l'huile (chaîne hydrophobe). Ils se localisent aux **interfaces** et diminuent la tension interfaciale, stabilisant la dispersion. Une vinaigrette peut par exemple être stabilisée par un tensioactif présent dans la moutarde (*figure 1.6*).

Les domaines des cosmétiques et de l'alimentaire sont les terrains d'élection des tensioactifs. Par exemple, le lait est une émulsion de gouttelettes de graisse dans l'eau, stabilisée par des protéines, en particulier les caséines. Quand le lait est dit « homogénéisé » (mais pas homogène pour autant), le diamètre moyen des gouttelettes est de l'ordre de 1 μm . Une telle taille des objets dispersés conduit à un certain type de diffusion de la lumière, appelée diffusion de Mie, responsable de l'aspect blanc du lait.

La mayonnaise est également une émulsion huile dans eau, stabilisée par la lécithine et les protéines du jaune d'œuf (*figures 1.6 et 1.7*). Quant à la crème glacée, dont la phase continue est de l'eau sucrée et aromatisée, elle est à la fois :

- une émulsion H/E de gouttelettes de matière grasse ;
- une suspension de cristaux microscopiques de glace (eau solide) ;
- une mousse de bulles d'air microscopiques.

Les tensioactifs ont également la propriété de s'autoorganiser. La matière vivante met à profit la faculté d'autoorganisation des phospholipides lors de la constitution de la **membrane cellulaire**. Celle-ci est constituée d'une double couche d'environ 6 nm d'épaisseur, les têtes polaires étant dirigées de part et d'autre vers l'extérieur (*figure 8.3*). Le cholestérol, les glycolipides, ainsi que des protéines qui assurent diverses fonctions : récepteurs, transporteurs, enzymes, font également partie de la membrane cellulaire.