

TRANSFORMATION DE LA MATIÈRE

Vincent Robert : vrobert@unistra.fr

Ce cours est découpé en trois Chapitres consécutifs à un Chapitre introductif (Chapitre I.). Il vise à rendre compte des transformations de la matière. Celles-ci peuvent être le résultat d'une action extérieure au système (exemple : un refroidissement) et conduire à des changements auxquels nous sommes confrontés quotidiennement (Chapitre II.). D'autres sont intimement attachés à la constitution du système, aux espèces en présence, dont la cohabitation est impossible et conduit nécessairement à une évolution. Cette évolution, depuis une situation initiale vers une situation finale, constitue le monde de la thermodynamique (Chapitre III.) La dépendance temporelle des grandeurs que nous définirons, complète la description des systèmes chimiques par une approche cinétique (Chapitre IV.)

Notations : par souci de simplification, et suivant un usage courant, les grandeurs vectorielles seront notées en caractères gras. Par exemple, le vecteur vitesse d'une particule ponctuelle $\vec{v} = v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k}$ est noté \mathbf{v} . La norme $\|\vec{v}\| = \|\mathbf{v}\|$ du vecteur vitesse \mathbf{v} est simplement notée v accompagnée d'une unité (par exemple, $v = 3,5 \text{ m.s}^{-1}$). Remarquons que dans la base orthonormée $\{\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}\}$, le carré de la vitesse est (grandeur que nous rencontrerons fréquemment) $\|\mathbf{v}\|^2 = v^2 = \mathbf{v}^2 = \vec{v} \cdot \vec{v} = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$.

Remarque : quelques exercices sont proposés, accompagnés d'éléments de réponse. Pour certains d'entre eux, nous ne nous préoccupons que des ordres de grandeur. En pratique, les évaluations numériques sont effectuées en arrondissant "généreusement" pour en simplifier les expressions.

Références bibliographiques utiles :

- P. Arnaud : *Cours de Chimie Physique*
- P. Arnaud, Françoise Rouquérol, Gilberte Chambaud, Roland Lissillour : *Les cours de Paul Arnaud- exercices résolus de chimie générale*
- P. W. Atkins : *Physical Chemistry*. Cet ouvrage, dont une traduction est disponible, est très complet, constituant une merveilleuse source de développements, d'explications et de données utiles en chimie-physique.

I. Quelques rappels utiles

Dans toute démarche scientifique, la détermination du nombre d'entités en présence N (individus, atomes, molécules) est essentielle. On parle alors de comptage, de dénombrement, de dosage et titrage. Ce nombre est susceptible d'évoluer au cours du temps (exemple : la population mondiale), de même que la distribution de ces entités suivant des critères à préciser (exemple : les femmes et les hommes, les lieux de naissance).

Exemple : $N = 45$ étudiants sont présents dans une salle de l'Université, 29 sont natifs de Strasbourg et 16 en dehors de la ville de Strasbourg.

En chimie-physique, nous sommes attachés à compter les atomes ou les molécules d'un échantillon à notre échelle dite macroscopique et à introduire la notion de *mole* comme mesure plus pratique.

Définition : une mole contient $6,022 \cdot 10^{23}$ entités (atomes ou molécules dans notre contexte).

Exemple : 1,3 mole d'œufs correspond à $1,3 \times 6,022 \cdot 10^{23} = 7,83 \cdot 10^{23}$ œufs.

exercice : appréhension du nombre d'Avogadro. L'Europe a une superficie d'environ 10 millions de km^2 . En assimilant un grain de sable à un cube de $300 \mu\text{m}$ de côté, calculer :

- le nombre de grains de sable N réalisant une unique couche couvrant l'Europe (réponse : $1,1 \cdot 10^{20}$, soit pour simplifier $N = 10^{20}$ grains).
- le nombre de couches N_c réalisables avec une mole de grains de sable (réponse : $N_c = 6000$).
- la hauteur h de sable dont l'Europe serait recouverte si une mole de grains de sable venait à se déposer (réponse : $h = 1,8 \text{ m}$!).

Le nombre $6,022 \cdot 10^{23}$ est appelé nombre d'Avogadro (sans unité !) qui fixe la constante d'Avogadro \mathcal{N}_a exprimée en mol^{-1} : $\mathcal{N}_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Ce nombre et la constante associée étant définis, nous utilisons couramment la notion de *quantité de matière* $n = \frac{N}{\mathcal{N}_a}$. L'unité de quantité de matière est la mole, notée mol. Historiquement, cette quantité était définie comme le nombre d'atomes de carbone contenu dans 12 g de carbone 12 (^{12}C). Jean Perrin au début du XX^{ième} met au point une expérience permettant d'évaluer le nombre d'Avogadro, et du même coup de confirmer l'hypothèse atomique.

Exemple : Soit $4,00 \cdot 10^{23}$ œufs. La quantité de matière est simplement $\frac{4,00 \cdot 10^{23}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 0,66$ mol d'œufs.

Remarque importante : les atomes n'ayant pas la même masse (nombre de masse différent), la masse d'une mole dépend de la nature chimique de l'atome ou de la composition chimique de la molécule.

exercice : Calculer la masse molaire M du dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$. On donne les masses molaires $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{K}) = 39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Celle-ci correspond à la masse d'une mole de molécules $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ (réponse : $M = 246 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). En déduire la masse m d'une molécule de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ (réponse : $m = 4,1 \cdot 10^{-21} \text{ g}$).

exercice : Calculer le nombre de moles n_{eau} de molécules d'eau contenues dans un volume de un litre d'eau. On rappelle que la masse de un litre d'eau est $m = 1,0 \text{ kg}$. $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (réponse : $n_{\text{eau}} = 55 \text{ mol}$). En conclusion, et cette question peut être déroutante *a priori*, la concentration de l'eau est $55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

II. États physiques de la matière

1. Référence incontournable : le gaz parfait

(a) État gazeux

La notion de gaz est particulièrement utile et nous nous y référerons fréquemment, comme un modèle pour construire la réalité observable. Le gaz parfait est un cas particulier, un système hypothétique très utile pour construire de nombreux raisonnements et modèles. Dans la suite, nous caractériserons un système gazeux par un ensemble de N d'entités (ou n moles) dans une "enveloppe" caractérisée par un volume V .

Définition d'un gaz : Un gaz est un ensemble de N molécules dont les déplacements sont aléatoires et liés à la température. Il est important de noter qu'aucun ordre n'est installé dans un gaz. Nous parlerons de *système désorganisé*. En pratique, un gaz occupe tout le volume V qui lui est accessible. n nombre de moles et V permettent de définir la concentration molaire $c = \frac{n}{V}$ exprimée en mol.L⁻¹.

Un cas particulier est le gaz parfait dont les constituants sont sans interaction. Il s'agit d'un modèle très utile, point de départ de nombreuses constructions, mais ne permettant cependant pas de rendre compte de toutes les observations. L'ambition d'un modèle n'est pas d'accéder aux détails d'une réalité, mais de fournir une appréhension des propriétés d'un système en distordant à peine cette réalité. Nous verrons que cette démarche est fréquente en physico-chimie, et d'un usage très courant dans la communauté des physiciens.

Digression : Soit une particule ponctuelle de masse m animée d'une vitesse \mathbf{v} . L'énergie cinétique de ce cette particule s'écrit $\epsilon_c = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$. Comme toute énergie, l'énergie cinétique s'exprime en Joule (J). Une particule chargée est également sensible à un champ électrique (loi de Coulomb), et peut interagir avec d'autres molécules. L'énergie totale ϵ_{tot} de la particule comporte donc une composante potentielle, de sorte que $\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_c + \epsilon_{\text{pot}}$. L'énergie macroscopique du gaz est la somme des contributions de chacune des molécules individuelles. Cette vision nous permet de revenir sur la définition d'un gaz parfait.

Définition d'un gaz parfait : Un gaz parfait est un système dont l'énergie est purement cinétique, sans interactions inter-moléculaires.

Avec ce modèle type boules de billard, l'image d'*agitation thermique* est souvent utilisée pour appréhender le désordre existant. La température T est directement liée à l'énergie cinétique moyenne $\langle \epsilon_c \rangle$ des N molécules, $\langle \epsilon_c \rangle = f(T)$. Celle-ci s'exprime en Kelvin (K).

Remarque : la température d'un gaz parfait se définit sans difficulté. Nous reviendrons sur les gaz de Joules, dont les gaz parfaits sont un cas particulier.

(b) Observations et équation d'état

L'étude des gaz, et plus particulièrement celle des gaz parfaits, passe d'abord

par la donnée du nombre de moles n et du volume V . Le système est alors défini, indépendamment de la nature chimique des molécules. Il reste à préciser la température T (voir précédemment) et enfin la pression P .

Définition de la pression : la pression exercée sur une surface S est le rapport de la force F sur cette surface, $P = \frac{F}{S}$. La pression P s'exprime en N.m^{-2} , ou Pascal : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2}$.

Remarque : d'autres unités, bar et atmosphère, sont fréquemment utilisées. $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ et $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$. Une unité plus ancienne, liée au baromètre à mercure (instrument de mesure de Torricelli) est le Torr : $1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg} = 133 \text{ Pa}$, et $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$.

exercice : Soit un individu de 70 kg. Calculer la pression exercée sur le sol par cet individu chaussé de bottes d'une surface de 300 cm^2 (P_1), puis de patins à glace d'une surface de $3,0 \text{ cm}^2$ (P_2). On donne l'accélération de la pesanteur $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$. (réponse : $P_1 = 2,3 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ et $P_2 = 2,3 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ soit 23 fois la pression atmosphérique (1 atm) !).

exercice : Calculer la pression P à la base d'une colonne de hauteur h d'un liquide de masse volumique ρ . Aide : on considérera une colonne cylindrique de rayon r . Donner alors la hauteur h_{eau} d'une colonne d'eau exerçant une pression de $P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$. On donne $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ (réponse : $P = \rho gh$. Et $h_{\text{eau}} = 10,2 \text{ m}$. Ce chiffre est bien connu des plongeurs qui sont soumis à chaque 10 mètres supplémentaires à une pression de 1 atmosphère.)

L'accumulation de données expérimentales (T constante, loi de Boyle; P constante, loi de Gay-Lussac) a permis d'énoncer (de formaliser plus tard dans un contexte statistique) l'équation des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

où $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est appelée *constante des gaz parfaits*, P en Pa, V en m^3 , T en K et n est le nombre de moles. L'équation des gaz parfaits relie les *variables d'état* du système. On parle de l'équation d'état des gaz parfaits.

Remarque : Le principe d'Avogadro stipule que des volumes égaux de gaz à la même pression P et température T , contiennent un même nombre de molécules, quelle que soit la nature du gaz. Cet énoncé découle directement de l'équation régissant les gaz parfaits, avec $n = \frac{PV}{RT}$. On définit alors le volume molaire V_m :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

exercice : Soit un gaz parfait de masse molaire M et de masse volumique ρ . Montrer que le volume molaire est $V_m = \frac{M}{\rho}$. Aide : la masse molaire d'un composé est la masse d'une mole.

exercice : Calculer le volume molaire V_m dans les conditions normales de température et pression, $T = 0^\circ \text{ C} = 273,15 \text{ K}$, et $P = 1 \text{ atm}$ (réponse : $V_m = 22,4 \text{ L}$).

Revenons enfin sur la définition de la température. Celle-ci est directement liée à la pression pour un nombre de moles de gaz n et un volume V fixés ($T = P \frac{V}{nR}$). Il reste à trouver une température de référence $T_{\text{réf}}$ associée à une pression de référence mesurable $P_{\text{réf}}$ pour traduire la température suivante $T = T_{\text{réf}} \times \frac{P}{P_{\text{réf}}}$. Nous verrons en pratique que cette température de référence est celle du point triple de l'eau pour lequel $T_{\text{triple}} = 273,16 \text{ K}$. On parle parfois de température thermodynamique. Cette définition repose bien évidemment sur l'équation des gaz parfaits, alors que le gaz parfait demeure un modèle hypothétique. Cependant, nous pouvons en donner une réalisation expérimentale. À volume constant, la pression peut être progressivement diminuée en réduisant le nombre de moles de gaz. En conséquence, les interactions inter-moléculaires sont réduites et un comportement de type gaz parfait est attendu. Finalement, la température thermodynamique peut être ainsi définie :

$$T = \lim_{P \rightarrow 0} T_{\text{réf}} \times \frac{P}{P_{\text{réf}}}.$$

Dorénavant, et suivant les observations expérimentales, tous les gaz manipulés seront considérés comme parfaits.

(c) Mélange de gaz parfaits : pression partielle et loi de Dalton

Soit un mélange parfait de volume V et à la température T formé de deux gaz parfaits A et B . Si n_A et n_B désignent les nombres de moles des deux gaz, alors $n = n_A + n_B$ est le nombre total de moles de gaz. Nous pouvons donc écrire :

$$PV = nRT = (n_A + n_B) RT = n_A RT + n_B RT$$

Par conséquent,

$$P = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} = P_A + P_B.$$

Définition : Dans un mélange de gaz parfaits de volume V à la température T , la *pression partielle* du gaz i est $P_i = \frac{n_i RT}{V}$.

Les expressions précédentes permettent de formuler la loi de Dalton : la pression totale exercée par un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles.

Reprenons les expressions de la pression partielle $P_i = \frac{n_i RT}{V}$ et de la pression totale $P = \frac{nRT}{V}$. Le rapport donne immédiatement

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n}, \text{ soit } P_i = \frac{n_i}{n} \times P \text{ avec } n = \sum_i n_i$$

$y_i = \frac{n_i}{n}$ est appelé *fraction molaire* du gaz i dans le mélange.

Remarque : nous essayerons de préserver la notation y pour les fractions molaires en *phase gazeuse*. Les fractions molaires en *phase liquide* sont souvent notées x .

exercice : On place $m = 1,0$ g d'air dans un volume $V = 500$ mL à la température $T = 25^\circ$ C. L'air est composé de 80% de diazote N_2 et 20% de dioxygène O_2 . Donner la pression totale P , les fractions molaires y_{N_2} et y_{O_2} , et les pressions partielles P_{N_2} et P_{O_2} des gaz. (réponse : *faire!*).

exercice : Un mélange gazeux de masse $m = 0,428$ g, contenu dans une enceinte à la pression de $P = 1,75$ atm, est constitué (en masse) de 15,6% de N_2 , 46,0% de N_2O et 38,4% de CO_2 . Calculer la pression partielle de chacun des gaz du mélange. (réponse : *faire!*).

(d) Gaz de van der Waals

Il est d'usage de représenter les isothermes ("iso = même", température T constante) d'un gaz, soit $P = f(V_m)$. Pour un gaz parfait, la relation $P = \frac{RT}{V_m}$ indique une forme hyperbolique (voir Figure 1). En deçà d'une température T_c appelée température critique, le comportement dévie très fortement du comportement gaz parfait. Nous voyons apparaître les limites de ce modèle. Pour $T < T_c$, un plateau $P = \text{cte}$ de liquéfaction apparaît avec la coexistence de deux phases. La co-existence des phases est intimement liée à la présence de ce plateau. Bien que nous reviendrons sur ce point ultérieurement, signalons dès à présent que le liquide est surmonté à une température donnée d'un gaz à la pression appelée *pression de vapeur saturante* P^* .

Exemple : une cocotte minute permet de modifier la pression de vapeur saturante et ainsi d'élever la température d'ébullition de l'eau (typiquement de 100° C à 120° C).

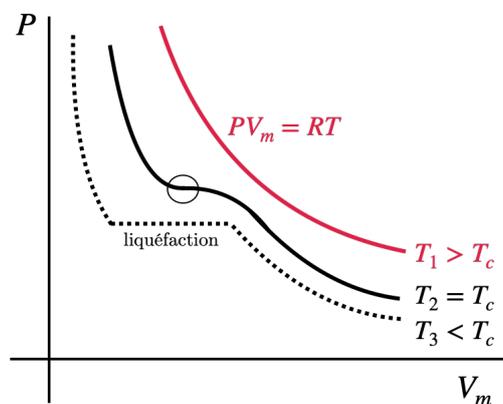


Figure 1: Isothermes successifs d'un gaz réalisés en diminuant la température T . Pour $T_1 > T_c$, un comportement gaz parfait $PV_m = RT$ est observé. À la température $T_2 = T_c$, une forte déviation par rapport au comportement gaz parfait est observée : dans la zone cerclée, une seule phase est présente dont la compressibilité est fortement réduite. Finalement pour $T_3 < T_c$, on observe la coexistence de gaz et de liquide. La proportion du liquide augmente progressivement en diminuant V_m . Une nouvelle phase, bien connue, est mise en évidence.

L'équation des gaz parfaits est alors corrigée par la prise de deux effets :

- les molécules, supposées être des sphères impénétrables, définissent un volume inaccessible. En conséquence, les mouvements des molécules s'effectuent dans un volume inférieur à V : $V \rightarrow V - nb$ où nb est le volume réalisé par ces sphères impénétrables.
- les forces d'interaction inter-moléculaires attractives, proportionnelles au nombre de moles par unité de volume $\frac{n}{V}$, réduisent à la fois la fréquence des chocs sur les parois ainsi que les forces exercées sur ces parois. La pression P se trouve d'autant réduite : $P \rightarrow P - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$

a et b sont des constantes caractéristiques du gaz considéré.

Exemple : pour le dioxyde de carbone CO_2 , $a = 3,59 \text{ atm.L}^2.\text{mol}^{-2}$ et $b = 4,27.10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}$.

Avec ces considérations, la loi des gaz parfaits $P = \frac{nRT}{V}$ prend donc la forme suivante :

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2.$$

Partant du modèle de gaz parfait, nous venons de dériver l'équation de van der Waals qui régit le comportement d'un gaz réel. L'équation de van der Waals est souvent ré-écrite sous une forme rappelant l'équation des gaz parfaits :

$$\left(P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V - nb) = nRT.$$

exercice : Avec $a = 3,59 \text{ atm.L}^2.\text{mol}^{-2}$ et $b = 4,27.10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}$ pour le dioxyde de carbone, calculer les termes correctifs au volume et à la pression, pour une mole de gaz dans les conditions normales. Commenter. (réponse : Rechercher la définition des conditions normales pour retrouver la valeur du volume molaire $V_m = 22,4 \text{ L}$. *faire!*).

L'imperfection du modèle gaz parfait est apparue lorsque les conditions sont modifiées, et s'accompagne de l'apparition d'une nouvelle phase. Gardons cependant à l'esprit que l'état gazeux peut être raisonnablement décrit par le modèle du gaz parfait (une espèce) et de la loi de Dalton (mélange d'espèces).

2. Phases condensées

(a) État liquide

Il se distingue de l'état gazeux (gaz parfait en particulier) par l'intensité des interactions inter-moléculaires. Ces dernières sont suffisamment importantes pour garantir une cohésion, une inter-dépendance des mouvements des molécules. Le liquide est tout d'abord défini par les variables d'état n et V .

Digression : les variables d'état étant multiples, les fonctions mathématiques manipulées sont fréquemment des fonctions de plusieurs variables. Partons d'une fonction à une variable, bien réglée au sens où cette fonction est continue, infiniment dérivable, soit $f : x \rightarrow f(x)$. Le développement de Taylor s'écrit :

$$f(x+h) = f(x) + hf'(x) + \frac{h^2}{2!}f''(x) + \frac{h^3}{3!}f'''(x) + \dots$$

Examinons le premier ordre et donnons-en une interprétation et une notation très utile. Partant de la valeur de la fonction en x_0 , soit $f(x_0)$, imaginons un point voisin x_0+h où h peut être vu comme un "petit" déplacement. La valeur de la fonction au point x_0+h est liée la *variation* de cette fonction, soit $f(x_0+h) \approx f(x_0) + hf'(x_0)$ et $f'(x_0) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0+h)-f(x_0)}{h}$

que les physiciens notent judicieusement $\left(\frac{df}{dx}\right)_{x_0}$ pour rappeler (i) la variation (taux d'accroissement), (ii) l'unité de la dérivée (exemple : $v = \frac{dx}{dt}$, vitesse en (distance au numérateur) m / (temps au dénominateur) s = m.s⁻¹). La dérivée donne donc une mesure de l'accroissement (positif ou négatif) de la fonction f en s'écartant du point x_0 . En un point x quelconque, on parle de différentielle exacte et on écrit :

$$df = f'(x)dx = \frac{df}{dx}dx$$

Pour une fonction de plusieurs variables, l'idée est la même avec des "accroissements" dx et dy suivant les "directions" x et y . Nous écrirons donc pour une fonction à deux variables $F : x, y \rightarrow F(x, y)$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$$

Insistons sur la notation des *dérivées partielles* $\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y$: celle-ci signale que seule la variable x est modifiée, alors que la variable y est maintenue constante. Finalement toute variation dF de la fonction F peut être vue comme la succession de modifications suivant x et y .

Les caractéristiques physiques d'un liquide sont très différentes, avec en particulier une insensibilité du volume aux variations de pression. Les liquides sont dits *incompressibles*, propriétés que nous pouvons traduire par $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \approx 0$. Cependant, et nous l'avons vu, un gaz et le liquide associé coexistent en fonction de la pression de la température (plateau de la Figure 1).

Définition : la *pression de vapeur saturante* P^* est la pression du gaz surmontant le liquide pur à une température donnée.

En présence d'une phase liquide (liquide pur ou mélange de liquides) il est d'usage de définir, et de différencier le solvant et les solutés. Une expérience simple consiste à dissoudre du sel de cuisine NaCl dans un volume V d'eau. Les espèces en présence sont le solvant (eau) et les solutés. Il est possible de montrer expérimentalement la formation de cations Na^+ et d'anions Cl^- . Pour toute espèce en présence (même l'eau, voir exercice précédent), nous pouvons définir sa concentration. Celle-ci peut être molaire (mol.L⁻¹) ou massique (g.L⁻¹).

Définition : Si n_A est le nombre de moles d'entités A (molécules, anions, cations)

présentes dans le volume V , la *concentration molaire* exprimée en mol.L^{-1} est définie par $c_A = \frac{n_A}{V}$. La concentration molaire de l'espèce A est usuellement notée $[A]$.

Remarque : La concentration d'un soluté est très inférieure à celle du solvant. Lorsque les concentrations deviennent comparables, nous parlerons de *mélanges* d'espèces.

exercice : Préparer 250 mL d'une solution de glucose de concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On donne la masse molaire du glucose $M_{\text{glucose}} = 180 \text{ g.mol}^{-1}$.

exercice : Préparer 0,45 L d'une solution $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide sulfurique H_2SO_4 à partir d'une solution commerciale à 98% en masse et de densité 1,87.

(b) État solide

En réduisant davantage la température, une nouvelle phase se forme dont l'ordre apparent est figé (forme définie). S'il existe une régularité spatiale dans l'agencement des entités, le solide est dit *cristallin*, par opposition à *amorphe*.

Il est d'usage de classer les solides en catégories liées à la nature des constituants (atomes ou molécules) :

- solides covalents (exemple : le diamant). Ces derniers se caractérisent par des éléments d'électronégativité élevée, dont l'unité constitutive est généralement un atome.
- solides moléculaires (exemple : la glace). Dans ce cas, les unités sont des molécules liées entre elles par des interactions. Ces interactions intermoléculaires sont plus faibles ($\sim 1 - 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que les interactions covalentes ($\sim 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$).
- solides métalliques (exemple : le fer) et solides ioniques (exemple : le chlorure de sodium NaCl). Les solides métalliques se caractérisent par des éléments d'électronégativités faibles, alors que les solides ioniques associent au moins deux éléments dont les électronégativités sont très différentes.

Remarque : En général, les systèmes solides possèdent des caractéristiques qui ne permettent pas forcément de les inscrire dans une catégorie univoque. Nous trouvons dans ces familles des cas limites utiles à la comparaison des solides entre eux. Pour un même composé, la présence de plusieurs structures ordonnées spatialement donnent naissance aux notions d'*allotropie* (unité atomique, exemple : carbone diamant et carbone graphite) et de polymorphisme (unité moléculaire, exemple : oxyde de zirconium ZrO_2).

exercice : Le volume occupé par 2,5 kg de bromure de potassium KBr est 909 mL. Calculer la quantité de matière associée. Calculer ensuite le volume molaire, la masse volumique et la densité de ce composé.

(c) États de la matière

Nous venons de décrire brièvement les trois états de la matière (voir Figure 2)

partant d'une analyse du gaz (et plus particulièrement le gaz parfait), et l'importance des variables d'état T et P lors de ces transformations. De simples observations telles que la sensation de froid en sortant en hiver les cheveux mouillés laissent penser qu'à température constante d'autres échanges opèrent, avec la notion importante d'énergie.

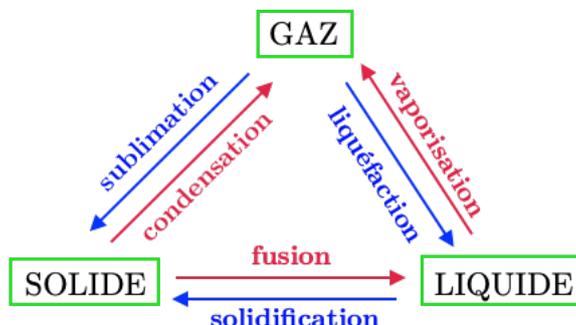


Figure 2: Changements d'états d'un corps pur.

3. Notions de travail, d'énergie et de chaleur

(a) Définitions

Rappel : un *système* est défini par une frontière établie avec l'environnement, alors que leur réunion forme l'univers. Un *système fermé* n'échange pas de matière avec son environnement. Dans le cas contraire, il est dit *ouvert*.

Nous avons déjà évoqué la notion d'équation d'état, en particulier celle d'un gaz parfait $PV = nRT$, et nous allons progressivement introduire la notion de fonction d'état d'un système. Les variables d'état décrivant le système (P , V , T ...) se classent en deux catégories :

- Les grandeurs proportionnelles à la taille du système sont dites *extensives*.
exemples : V , $E_{\text{cinétique}}$.
- Les grandeurs indépendantes de la taille du système sont elles *intensives*.
exemples : T , P , $c_A = [A]$ (concentration).

Retour sur la notion de phase : une phase est une partie d'un système dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont constantes. Pour cette raison, nous parlons usuellement de "la température de la solution", de "la pression du milieu réactionnel". Nous reviendrons en particulier sur les différences de température et leur conséquence.

(b) Travail - Energie - Chaleur

La notion de travail vient directement de la mécanique avec l'idée d'élever un objet. Evidemment il existe plusieurs chemins pour évoluer d'un état initial (donné par P_i , V_i et T_i) vers un état final (P_f , V_f et T_f). Le travail dépend donc, *a priori*, du chemin suivi.

Définition : le *travail* élémentaire δW d'une force \mathbf{F} sur un déplacement $d\mathbf{r}$ est

$$\delta W = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$$

Remarque importante : Insistons sur la notation δ qui indique qu'il ne s'agit pas d'une différentielle au sens où nous l'avons défini.

exercice : On rappelle que la force d'un ressort de raideur k exercée sur une masse se déplaçant sur un axe s'écrit : $\mathbf{F} = -kx \mathbf{e}_x$, où x est le déplacement par rapport à la position d'équilibre et \mathbf{e}_x est un vecteur unitaire. Evaluer le travail δW de cette force pour un déplacement élémentaire $dx \mathbf{e}_x$. Montrer alors que $\delta W = -dE_p$ avec $E_p = \frac{1}{2}kx^2$. Dans ce cas, la force est dite *conservative*. Dans ce cas particulier, le travail de la force depuis un point A vers un point B ne dépend pas du chemin emprunté et $W_{A \rightarrow B} = \frac{1}{2}kx_A^2 - \frac{1}{2}kx_B^2 = -\Delta E_{p,A \rightarrow B}$. Attention au signe et aux notations. Nous parlons de *variation d'énergie* en lien avec le travail.

L'énergie d'un système peut alors être définie comme sa capacité à fournir un travail. Le ressort comprimé (ou étendu) possède plus d'énergie que dans sa position d'équilibre : en conséquence, il pourra fournir un travail.

Propriété : l'énergie est une grandeur extensive.

Enfin, l'énergie d'un système peut être modifiée en l'absence de travail. Imaginons un système 1 type gaz parfait à une température T_1 mis au contact de son environnement 2 (assimilé également à un gaz parfait) de température $T_2 > T_1$. L'environnement peut être considéré comme un réservoir de température constante sitôt que $N_2 \gg N_1$. Au bout d'un certain temps, le système 1 atteint la température T_2 . L'énergie d'un gaz parfait étant directement liée à sa température, nous pouvons conclure qu'au cours de ce processus l'énergie du système 1 augmente. On dit qu'une *quantité de chaleur* Q a été transférée.

Remarque très importante : La chaleur est une grandeur algébrique (positive ou négative) tout comme un flux. Le sens du transfert de chaleur peut être décidé arbitrairement, mais les principes de la thermodynamique nous permettront de clarifier ce point. Retenons dès à présent que le transfert se fait des points chauds vers les points froids (analogie avec un écoulement, avec le courant électrique).

Définition : Une transformation *adiabatique* vérifie $Q = 0$. Un vase Dewar, une bouteille thermos sont des instruments (imparfaits !) visant à réduire l'échange de chaleur entre le milieu et l'environnement.

Dans le cas contraire, la transformation est *endothermique* (consommation de chaleur), ou *exothermique* (production de chaleur).

exercice : Commenter l'expression courante "ne prends pas froid !".

(c) Chaleur et capacité calorifique - Grandeur d'état

Il reste à établir le lien entre la chaleur et la température T . Soit un système susceptible d'échanger de la chaleur avec le milieu extérieur. Examinons deux transformations effectuées dans des conditions différentes :

- transformation *isochore* : le volume est maintenu constant. L'échange de

chaleur élémentaire δQ_V associé à un changement de température dT peut s'écrire $\delta Q_V = C_V \times dT$ (l'indice rappelle que le volume V est constant).

Remarque : nous voyons immédiatement que la chaleur, en apparence, prend la forme d'une différentielle. En fait, le premier principe de la thermodynamique identifie le changement d'énergie du système, appelée *énergie interne* U , à l'échange de chaleur à volume constant, soit $dU = \delta Q_V$. En conséquence, nous pouvons écrire $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$. C_V est appelée *capacité calorifique* à volume constant.

- transformation *isobare* : la pression est maintenue constante. Dans ce cas, δQ_P s'écrit $\delta Q_P = C_P \times dT$ (l'indice rappelle que la pression P est constante). À pression constante, ce transfert s'identifie à la variation d'*enthalpie* H , soit $dH = \delta Q_P$ et $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ appelée *capacité calorifique* à pression constante.

L'énergie interne U et l'enthalpie H sont des grandeurs d'état (la notation "d" le rappelle). Leurs variations ne dépendent que des états initial et final, et non de la manière dont évolue le système. On parle usuellement de *chemin suivi*.

Définition : C_V et C_P sont appelées *capacités calorifiques* à respectivement volume et pression constante.

Remarque : les capacités calorifiques sont souvent définies par unité de masse (unité J.K.g⁻¹), ou par unité de quantité de matière (unité J.K.mol⁻¹).

Pour une variation de température finie ΔT et en supposant les capacités calorifiques indépendantes de la température, il vient immédiatement à pression constante :

$$Q_P = n \times c_P \times \Delta T$$

où c_P est la capacité calorifique *molaire* à pression constante. Attention : la notation est c_P , avec une lettre minuscule. L'inspection des unités est précieuse.

exercice : La calorie est définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température de 1° C de 1 g d'eau. Exprimer la calorie en Joules. Calculer le changement de température d'un système constitué de 100 g d'eau à 14° C recevant 10 kJ de chaleur à pression constante. On donne $c_P = 75,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Commenter les approximations effectuées dans ce calcul.

4. Enthalpies de changement d'état - Chaleur latente

Lors d'un changement d'état (par exemple liquide vers gaz, voir Figure 2), la coexistence de plusieurs phases modifie les degrés de liberté du système. La transition s'effectue à température constante. Ce degré de liberté dans l'équation d'état se trouve "bloqué" et donne naissance au plateau évoqué précédemment (voir Figure 1). La chaleur nécessaire pour effectuer la transformation d'une mole est appelée *chaleur de vaporisation* ΔH_{vap} , ou *chaleur latente de vaporisation*, exprimée en J.mol⁻¹. Pour l'eau, $\Delta H_{\text{vap}}(\text{eau}) = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$. Cette quantité est positive et indique qu'il faut fournir de la chaleur à l'eau pour en

produire l'évaporation, observation courante.

Les équilibres entre les phases sont usuellement représentés dans un graphe $P = f(T)$ appelé diagramme de phases représenté dans le cas de l'eau sur la Figure 3.

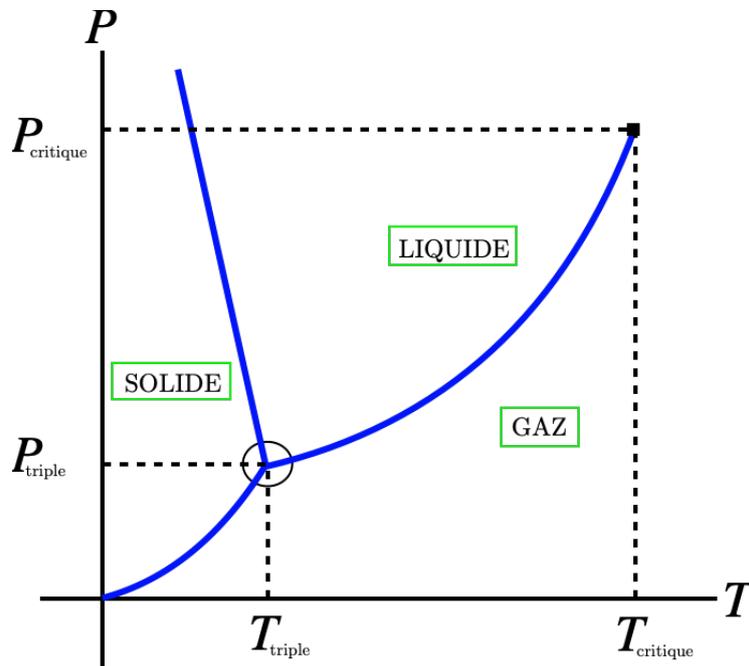


Figure 3: Diagramme de phases de l'eau. Deux points remarquables apparaissent : le point triple $T_{\text{triple}} = 0,01^\circ \text{ C}$ et $P_{\text{triple}} = 611 \text{ Pa}$ où les trois phases coexistent, et le point critique $T_{\text{critique}} = 374^\circ \text{ C}$ et $P_{\text{critique}} = 220 \text{ atm}$ où les propriétés des deux phases, gaz et liquide, deviennent strictement identiques.

exercice : Sous une pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$, calculer la chaleur nécessaire à fournir à une masse $m = 100 \text{ g}$ de glace à la température $T_i = -10^\circ \text{ C}$ pour la transformer en vapeur d'eau à la température $T_2 = 110^\circ \text{ C}$.

À la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$, on donne les capacités calorifiques et chaleurs latentes à pression constante : $C_p(\text{gaz}) = 33,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $C_p(\text{liquide}) = 75,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $C_p(\text{solide}) = 37,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{vaporisation}} = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{fusion}} = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (réponse : $Q = 305 \text{ kJ}$).

III. Transformations chimiques et constante d'équilibre

Nous avons vu que la température T et la pression P sont susceptibles de modifier les propriétés physiques d'un corps pur. Mises au contact, plusieurs espèces chimiques peuvent évoluer et conduire à l'apparition de nouvelles entités. Les premières sont appelées *réactifs*, et leurs associations donnent naissance aux *produits*. Réactifs et produits peuvent coexister et apparaît alors un équilibre entre les espèces chimiques en présence. La thermodynamique s'intéresse à la caractérisation de l'état d'équilibre (en cas d'existence de celui-ci) et permet d'anticiper l'évolution d'un système en fonction des conditions initiales.

1. Positionnement du problème

Soit un système monophasique constitué de M espèces, siège d'une transformation chimique. La description du système passe par la donnée des quantités de matière $\{n^A\}_{A=1,M}$ (nombre de moles de chaque constituant A), de la température T et la pression P .

Définition : Un système est en équilibre thermodynamique si les grandeurs intensives sont indépendantes du temps.

Remarque : T et P sont deux paramètres qui seront systématiquement considérés. En thermodynamique, nous pouvons montrer que l'équilibre est conditionné par la définition de grandeurs appelées potentiels chimiques, en lien avec les fractions molaires $x_A, y_A = \frac{n^A}{n}$ ($n = \sum_A n^A$). Cet équilibre est dit macroscopique (par opposition à microscopique) : aucune évolution n'est observée à notre échelle, mais il n'en est rien au niveau microscopique.

L'objectif est de décrire l'état d'équilibre, dit *état final*, caractérisé par $\{n_f^A\}_{i=1,M}$, T_f et P_f , partant d'un état initial $\{n_0^A\}_{i=1,M}$, T_i et P_i (voir Figure 4). Au cours de cette transformation, il y a conservation de la charge et conservation de la matière.

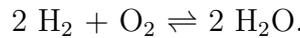


Figure 4: Transformation chimique conduisant le système depuis un état initial vers un état final.

2. Réaction chimique - Avancement

(a) Écriture d'une transformation chimique

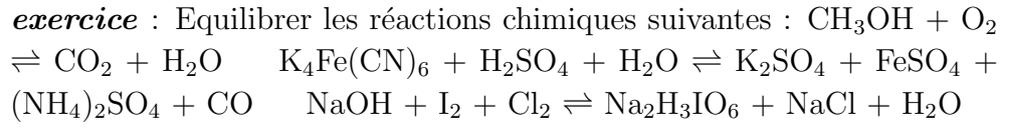
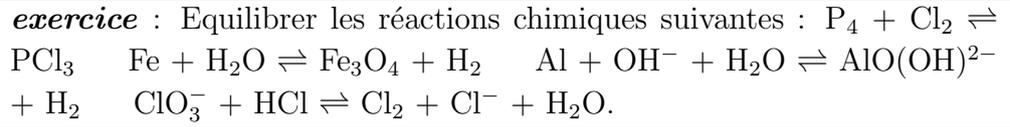
Nous pouvons dès à présent décrire qu'à toute transformation chimique est associé un équilibre plus ou moins déplacé. Considérons la réaction de formation de l'eau à partir du dioxygène et du dihydrogène. La conservation de la matière conduit à l'écriture suivante :



Dans cet équilibre respectant la conservation de la matière, nous voyons apparaître des coefficients stœchiométriques. Une écriture conventionnelle et commode consiste à considérer des coefficients algébriques, négatifs pour les réactifs ($\nu_{\text{H}_2} = -2$ et $\nu_{\text{O}_2} = -1$) et positifs pour les produits ($\nu_{\text{H}_2\text{O}} = +2$). Avec cette convention, nous pouvons écrire une réaction sous la forme suivante :

$$\sum_{i=1}^M \nu_{A_i} A_i = 0.$$

Remarque : un réactif est dit *limitant* s'il est totalement consommé alors que d'autres sont encore présents. Cette notion est importante pour définir proprement l'équivalence dans les dosages et titrages.



(b) Réactions complètes, homogènes et inhomogènes

Au bout d'un certain temps, certaines réactions manifestent l'absence de l'un (au moins) d'un réactif. Une telle réaction est dite *complète*. Signalons que ces réactions sont mises à profit dans les dosages.

D'autres réactions en phase liquide peuvent conduire à un dégagement gazeux et donc à la co-existence de plusieurs phases.

Définition : Une réaction est dite *homogène* (resp. *inhomogène*) si tous les réactifs se trouvent dans la même phase (resp. dans des phases différentes).

Exemple : une tige métallique solide plongée dans une solution acide est une réaction hétérogène (solide au contact d'un liquide), conduisant même à un dégagement gazeux.

(c) Avancement d'une réaction

Dans toute transformation chimique, l'état du système peut être défini à partir de la connaissance de l'état initial et d'une grandeur appelée *avancement*.

Définition : Soit une réaction chimique $\sum_{i=1}^M \nu_{A_i} A_i = 0$ où les coefficients stœchiométriques algébriques sont définis avec la convention usuelle. L'avancement élémentaire exprimé en mol est défini par $d\xi = \frac{dn_{A_i}}{\nu_i}$.

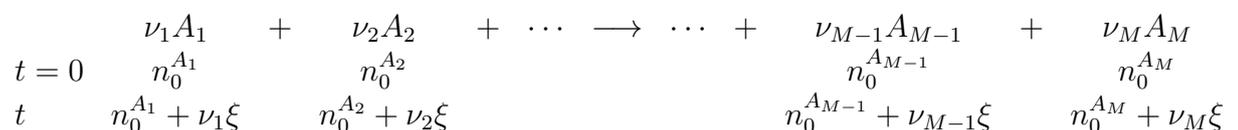
Remarque : l'avancement ne dépend pas de l'espèce A_i . Pour un avancement ξ fini, le nombre de moles de l'espèce A_i s'écrit :

$$n^{A_i} = n_0^{A_i} + \nu_{A_i} \xi,$$

où $n_0^{A_i}$ est le nombre de moles initial de l'espèce A_i . L'avancement joue un rôle tout particulier dans la description des systèmes chimiques. Nous le rencontrerons fréquemment en thermodynamique chimique. Enfin, l'avancement ξ est majorée par une valeur ξ_{\max} conditionnée par les conditions initiales. Cette valeur n'est cependant pas nécessairement atteinte, manifestation de la mise en place d'un équilibre.

3. Tableau d'avancement

Un outil très utile pour traduire l'évolution d'une transformation chimique est le *tableau d'avancement*. Partant des nombres de moles initiaux $\{n_0^{A_i}\}_{i=1,M}$, traduisons l'évolution du système à un instant t :



Remarque importante : Dans les systèmes gazeux, il est utile de préciser le nombre total de moles gazeuses à chaque instant t . En effet, celui-ci conditionne les fractions molaires y_i des espèces, et donc les pressions partielles P_i .

Trois valeurs particulières de l'avancement ξ sont à signaler en fonction du temps :

- $\xi = 0$ à $t = 0$.
- ξ_{\max} qui identifie la présence d'un éventuel réactif limitant. Cette grandeur permet en particulier de définir le *rendement* à tout instant sous la forme $r = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$.
- $\xi_{\text{éq}}$ à $t = \infty$ (à préciser ultérieurement, en évaluant par exemple le temps de demi-réaction), sitôt qu'un équilibre est réalisé.

exercice : On étudie la réaction de combustion complète de l'octane C_8H_{18} . Écrire la réaction de combustion. Calculer la quantité minimale n_{O_2} de dioxygène utile pour brûler $n_c = 10$ moles d'octane. En déduire la quantité n_{CO_2} de dioxyde de carbone produit. (réponse : $n_{\text{O}_2} = 125$ moles et $n_{\text{CO}_2} = 80$ moles).

exercice : On considère la réaction suivante supposée totale en phase aqueuse : $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2$. Calculer la quantité n_{PbI_2} de PbI_2 obtenue en partant 15 mmol de Pb^{2+} et 20 mmol de I^- (réponse : $n_{\text{PbI}_2} = \xi_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-1}$ moles).

exercice : On considère la réaction suivante $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$. Équilibrer cette réaction. Les réactifs sont mélangés avec $n_{\text{NH}_3} = n_{\text{O}_2} = 1$ mole. En supposant la réaction totale, calculer l'avancement ξ de la réaction. À l'équilibre, 0,6 mole de NO est obtenu. La réaction est-elle totale ? Donner alors l'avancement de la réaction, la composition du système, les fractions molaires et le rendement r à l'équilibre (réponse : à faire).

4. Évolution d'un système chimique - Enthalpie et Entropie

(a) Appréhension du problème

Considérons cette "expérience" élémentaire, à observer le comportement d'une bille de masse m se déplaçant au contact d'un bol. Deux situations sont représentées sur la Figure 5.

Dans la situation (a), la bille légèrement déplacée quittera définitivement sa position initiale. Au contraire dans le cas (b), la bille effectuera quelques oscillations et les frottements avec la paroi du bol la conduiront à retrouver sa position initiale au fond du bol. Mathématiquement, la surface sur laquelle se déplace la bille présente un maximum (sur le bol, situation (a)) ou un minimum (dans le bol, situation (b)). Nous distinguons donc deux positions caractérisées par une dérivée nulle (tangente horizontale), l'une dite instable ((a)) et l'autre stable ((b)). On parle d'*extremum*. Immobile, la bille sur le bol possède plus d'énergie

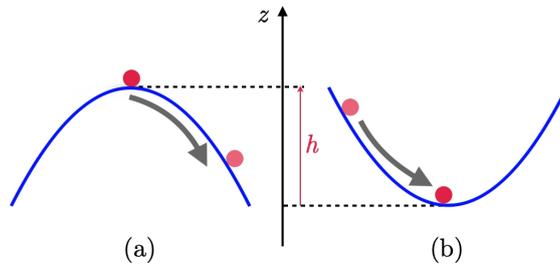


Figure 5: Deux situations en apparence similaires, mais très différentes. (a) Instabilité de la bille *sur le bol*. (b) Stabilité de la bille *dans le bol*. z est une mesure de l'altitude.

qu'au fond du bol, cette différence étant mesurée par la hauteur h (voir Figure 5) sous la forme $\Delta E = E_a - E_b = mgh > 0$ ($g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$ est l'accélération de la pesanteur). En conclusion, la diminution d'énergie est un facteur gouvernant la recherche d'équilibre.

À présent, imaginons une deuxième expérience élémentaire consistant à mélanger dans des conditions adiabatiques deux volumes d'eau identiques à des températures initiales T_1 et T_2 . Le système consiste en la réunion de ces deux béchers (voir Figure 6). La mesure de la température finale du système donne

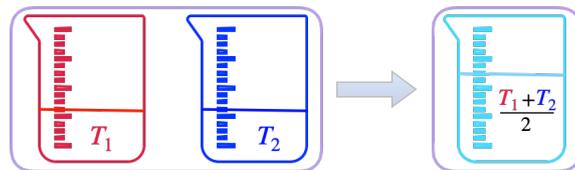


Figure 6: Mélange de deux volumes d'eau identiques de température T_1 et T_2 différentes. Dans des conditions adiabatiques, la température finale du système est $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$ et l'énergie du système est constante au cours de la transformation.

$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$. Une évolution spontanée est donc observée soulignant que le système initial n'est pas à l'équilibre alors que l'énergie du système reste constante. D'autre part, il apparaît difficile de rétablir la situation initiale (deux béchers à des températures différentes T_1 et T_2) une fois le mélange réalisé : un désordre est apparu et la grandeur thermodynamique associée est l'entropie S .

exercice : On considère la réaction suivante $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. En examinant les nombres de moles de gaz dans les réactifs et dans les produits, conclure sur le caractère favorable ou défavorable entropiquement de cette réaction.

En conclusion, un système est susceptible d'évoluer alors que son énergie est constante, et une forme d'irréversibilité apparaît dans la transformation. Nous voyons que l'évolution d'un système est gouvernée par une diminution de l'énergie et l'augmentation du désordre. Ces considérations sont formalisées à

partir des principes de la thermodynamique avec les notions d'énergie (en général enthalpie H) et d'entropie S .

(b) Constante d'équilibre

L'évolution d'un système est gouvernée par la recherche d'un état d'équilibre. Toute modification modeste d'une quelconque variable d'état laisse le système inchangé. Cette vision élémentaire pointe immédiatement la dérivée mathématique. Rappelons que si $F : (x_1, x_2, \dots) \rightarrow F(x_1, x_2, \dots)$ est une fonction à plusieurs variables, alors $dF = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right) dx_i$. L'invariance de F est parfois désignée "stationnarité" par analogie avec un système mécanique au repos dont la vitesse est nulle. La fonction est stationnaire sitôt que les dérivées partielles s'annulent, soit $\left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} = 0$.

Remarque : La grandeur d'état utilisée en thermodynamique chimique est l'enthalpie libre $G = f(T, P, \xi)$ (aussi appelée énergie de Gibbs), combinant l'enthalpie et l'entropie. Avec ce qui précède, nous pouvons écrire :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi.$$

Pour un système chimique à température et pression constantes ($dT = 0$ et $dP = 0$), l'évolution est gouvernée par $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P}$ appelée *enthalpie libre de réaction*. Nous n'en dirons pas davantage dans ce cours mais soyons attentifs à la notation Δ_r , sans rapport avec une variation notée Δ .

5. Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage

(a) Notion d'activité - État standard

Lorsqu'une espèce chimique (un ion ou une molécule) est en solution, des interactions soluté-solvant et soluté-soluté ont lieu. La disponibilité de l'espèce chimique vis-à-vis d'une réaction peut alors apparaître très différente de sa concentration dans la solution. En phase très diluée (exemple : gaz parfait), les molécules sont sans interaction et les pressions partielles sont suffisantes pour caractériser le système. Pour traduire cet écart au cas idéal où le soluté ne subit aucune interaction, on introduit la notion d'*activité*.

Remarque : ces interactions sont de différentes natures mais nous n'insisterons pas davantage sur les origines de celles-ci.

Définition : L'*activité chimique*, ou activité, d'une espèce à une température donnée traduit l'écart entre les propriétés de cette espèce et les propriétés de cette même espèce dans un état hypothétique, appelé *état standard*.

Remarque très importante : L'activité noté a_i de l'espèce i est une quantité sans unité.

L'état standard d'un gaz est le gaz parfait à la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

On montre alors que l'activité du gaz parfait de pression partielle P_i s'écrit :

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = y_i,$$

où y_i est la fraction molaire dans la *phase gazeuse* (plusieurs phases peuvent co-exister). Dans les solutions, la proportionalité entre la pression partielle P_i et la fraction molaire en *phase liquide* x_i est appelée *loi de Raoult*. Comme annoncé, le gaz parfait est un point de départ, et on écrit par extension pour tout constituant i d'une phase condensée :

$$a_i = \gamma_i x_i,$$

où γ_i est appelé *coefficient d'activité* et x_i est la fraction molaire dans la phase liquide (attention aux notations !). Ce coefficient "concentre" tout écart au gaz parfait, et plus généralement tout écart à l'idéalité. En conséquence, le coefficient d'activité de tout gaz de pression partielle P_i vérifie $\gamma_i \rightarrow 1$ si $P_i \ll P^\circ$ (ou de manière équivalente $y_i \rightarrow 0$).

Remarque : la théorie de Debye-Hückel (approche électrostatique) permet de calculer les coefficients d'activité des espèces ioniques en solution.

Généralisation : en partant du modèle gaz parfait ($a_i = y_i$), étendu au gaz réel ($a_i = \gamma_i y_i$), nous verrons que l'activité peut être généralisée aux solutions et solides avec :

- pour tout soluté i , $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol.l}^{-1}$,
- pour le solvant, $a_{\text{solvant}} = 1$,
- pour tout solide, $a_{\text{solide}} = 1$.

Nous voyons apparaître une notation importante, celle de l'état standard ($P^\circ = 1 \text{ bar}$, $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$).

La notion d'activité est centrale pour aborder quantitativement l'équilibre.

(b) Quotient de réaction - Constante d'équilibre - Loi d'action de masse

Soit une réaction chimique $\sum_{i=1}^M \nu_{A_i} A_i = 0$ avec les conditions initiales $\{n_0^{A_i}\}_{i=1,M}$. L'évolution du système est directement contrôlée par (i) la constante d'équilibre $K(T)$, et (ii) le quotient de réaction Q .

Définition : Le *quotient de réaction* Q s'exprime en fonction des activités :

$$Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i}.$$

Rappelons que les coefficients ν_i sont algébriques, positifs pour les produits, négatifs pour les réactifs. Clarifions ce point sur l'exemple de la synthèse de l'eau $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2\text{O}$. Le quotient de la réaction à un instant quelconque prend la forme suivant $Q = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}_2}^2 \cdot a_{\text{O}_2}}$. Retenons que les produits se trouvent au numérateur, et les réactifs au dénominateur affectés des coefficients stœchiométriques usuels (tous comptés positivement).

En thermodynamique, l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ prend la forme suivante $\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q$. À l'équilibre, $\Delta_r G = 0$ (absence d'évolution macroscopique du système) et le quotient de réaction prend une valeur $K^\circ(T)$

appelée *constante de la réaction* :

$$K^\circ(T) = Q_{\text{éq}} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}}.$$

Cette relation s'appelle *loi d'action de masse*, ou *loi de Guldberg et Waage*.

Remarque importante : $K^\circ(T)$ est une constante à une température T donnée. Si la température est modifiée, alors l'équilibre entre les réactifs et les produits est en général modifié. Le quotient de réaction Q est égal à la constante thermodynamique $K^\circ(T)$ si et seulement si l'équilibre est réalisé.

exercice : Écrire les quotients de réaction pour les réactions suivantes :

- $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- $\text{Fe}(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Critère d'évolution de l'équilibre : le second principe de la thermodynamique indique que l'évolution d'un système chimique est gouvernée par :

$$\Delta_r G(T) d\xi < 0.$$

Avec $\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K^\circ(T)}$, le rapport $\frac{Q}{K^\circ(T)}$ conditionne le sens d'évolution de la réaction chimique qui peut être visualisé sur la Figure 7.

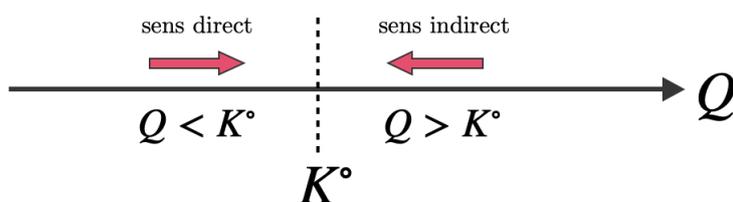


Figure 7: À une température donnée, visualisation du sens d'évolution d'une réaction chimique à partir de la connaissance du quotient de réaction Q et de la constante d'équilibre K° .

Sitôt que $Q = K^\circ(T)$, le système est à l'équilibre et ne subit plus aucune évolution macroscopique.

exercice : On considère la réaction : $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$. Partant de 1,00 mole de CO et 1,00 mole de H_2O à $T = 1700^\circ\text{C}$ dans un volume $V = 20\text{ L}$, 0,32 mole de H_2 sont produites à l'équilibre. Calculer K° . Sans changer la température, le mélange initial est à présent de 1000 moles pour tous les gaz. Donner la composition à l'équilibre.

exercice : On considère la réaction : $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$. Partant de 1,00 mole de CO et 1,00 mole de H_2O à $T = 1700^\circ\text{C}$ dans un volume $V = 20\text{ L}$, 0,32 mole de H_2 sont produites à l'équilibre. Calculer la constante d'équilibre K° . Sans changer la température, le mélange initial est à présent de 1000 moles pour tous les gaz. Donner la composition à l'équilibre.

exercice : On considère la réaction isochore : $2\text{NO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4\text{(g)}$. Dans un volume $V = 2,0\text{ L}$ à la température $T = 25^\circ\text{C}$, on place 0,10 mole de N_2O_4 . A l'équilibre, on note la présence de 0,032 mole de NO_2 . Calculer la constante d'équilibre K° . Donner l'évolution de l'équilibre si la pression augmente.

exercice : On prépare une solution de 100 mL contenant $1,50 \cdot 10^{-3}$ mole d'ions Fe^{3+} et $2,5 \cdot 10^{-4}$ mole d'ions SCN^- . La réaction suivante est observée : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$. À l'équilibre, la solution contient $2,0 \cdot 10^{-4}$ mole de $[\text{FeSCN}]^{2+}$. Calculer la constante d'équilibre K° .

(c) Loi de modération de Le Chatelier

Comme nous l'avons vu, la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ dépend explicitement de la température. La modification de l'état d'équilibre sous l'effet d'une modification répond à une loi très générale appelée *loi de modération*.

Loi de modération : Partant d'un état d'équilibre, un système évolue en s'opposant à l'effet d'une perturbation.

exercice : On considère à nouveau la réaction $\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{(g)}$. On augmente la pression : discuter l'évolution de l'équilibre.

Dans le cas d'une modification de la température, le système évolue pour en réduire l'effet : la chaleur produite ou reçue par la réaction devient le critère important.

Remarque : On peut montrer que $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$, loi de van't Hoff. En pratique, les variations de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ(T)$ avec la température sont faibles et cette grandeur est supposée constante, indépendante de la température (hypothèse d'Ellingham).

Avec cette hypothèse :

- $\Delta_r H^\circ < 0$, $K^\circ(T)$ diminue avec la température. La réaction est dite *exothermique* et une élévation de température conduit à un déplacement dans le sens indirect.
- $\Delta_r H^\circ > 0$, $K^\circ(T)$ augmente avec la température. La réaction est dite *endothermique* et une élévation de température conduit à un déplacement dans le sens direct.

exercice : Sur le même exemple $\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{(g)}$ pour lequel $\Delta_r H^\circ = -92\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, discuter l'influence de la température.

exercice : On considère la réaction suivante : $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$. On introduit 1,0 mole de $\text{HI}(\text{g})$ dans un volume $V = 2,0 \text{ L}$ à la température $T = 444 \text{ }^\circ\text{C}$. À l'équilibre, il ne reste que 0,78 mole de $\text{HI}(\text{g})$. Donner la composition à l'équilibre d'un système contenant initialement 1,0 mole de $\text{HI}(\text{g})$, 8,0 moles de $\text{H}_2(\text{g})$ et 3,0 moles de $\text{I}_2(\text{g})$. Comment évolue le système par ajout de 1,0 mole de $\text{I}_2(\text{g})$?

Nous avons discuté des équilibres, leurs caractérisations, et leurs évolutions avec en particulier l'introduction de la constante thermodynamique. Mais qu'en est-il du temps nécessaire à atteindre l'équilibre ? La *cinétique chimique* est précisément l'étude de l'évolution temporelle des réactions chimiques.

IV. Cinétique chimique et radioactivité

1. Position du problème

L'existence d'une transformation ne renseigne pas sur l'évolution temporelle des quantités de matières. La connaissance de la cinétique détaille les processus à l'œuvre, en confrontant des modèles microscopiques de transformation à des observations macroscopiques. Les mesures expérimentales (mesure de concentration en fonction du temps, par exemple) sont analysées sur la base de modèle, appelé *modèle cinétique*, dont la résolution mathématique permet de (i) valider le modèle, et (ii) évaluer les grandeurs qui sous-tendent le modèle.

2. Vitesse d'une réaction

Nous avons défini la notion d'avancement ξ en thermodynamique, grandeur indépendante des constituants, réactifs ou produits. Imaginons la réaction $aA \rightarrow bB$ en partant de n_0^A moles de A dans un volume V , a et b sont les coefficients stœchiométriques comptés positivement. À l'instant t , le nombre de moles de A est $n_0^A - a\xi$. Doublons à présent le volume, $V \rightarrow 2V$. En conséquence, $n_0^A \rightarrow 2n_0^A$ et à l'instant t , deux fois plus de moles ont été transformées. En conséquence, le nombre de moles de A est $2n_0^A - 2a\xi = 2(n_0^A - \xi)$. Cependant, le rapport du nombre de moles de A sur le volume est dans les deux cas égal à $\frac{n_0^A - a\xi}{V}$ et cette grandeur est bien attachée à la réaction considérée (grandeur intensive).

Définition : La vitesse d'une réaction chimique est $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ où V est le volume du milieu réactionnel.

Si le volume V est constant, alors $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d(\xi/V)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$ où ν_i est le coefficient stœchiométrique du constituant A_i . Dans les phases condensées, il est courant d'utiliser directement les concentrations en mol.L^{-1} .

Remarque : Le volume n'est pas forcément constant, en particulier pour les réactions se déroulant en phase gaz (exemple : réaction effectuée au sein d'un ballon de baudruche).

3. Vitesse de formation d'une espèce

Le milieu réactionnel est en général le siège de nombreuses réactions compétitives

et une même espèce peut être à la fois un réactif et un produit. Prenons l'exemple suivant dans lequel l'espèce B est produite et consommée simultanément, soit :



Dans un intervalle de temps dt , la variation dn_B du nombre de moles de B s'écrit :

$$dn_B = \nu_1 d\xi_1 - \nu_2 d\xi_2.$$

La vitesse de formation de l'espèce B prend donc la forme

$$v_B = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \nu_1 v_1 - \nu_2 v_2,$$

où v_1 et v_2 sont les vitesses des réactions (1) et (2).

Remarque : cette vitesse de formation est algébrique.

4. Loi de vitesse

La réactivité est associée à la rencontre des molécules réactives conduisant aux produits (voir Figure 8). La probabilité de rencontre est évidemment liée aux concentrations des espèces chimiques.

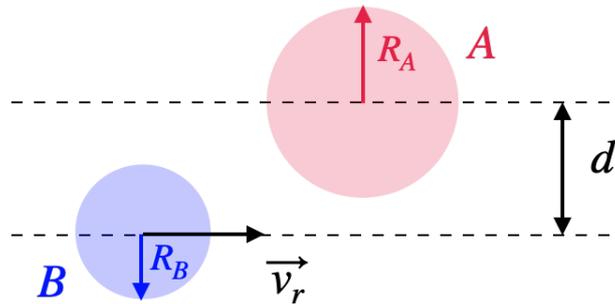


Figure 8: Modèle cinétique : chocs de particules sphériques B de masse M_B et de rayon R_B animées d'une vitesse relative \vec{v}_r sur des particules sphériques A de masse M_A et de rayon R_A . Si $d > R_A + R_B$, aucun choc n'est réalisé.

exercice : Analysons cette dépendance sur un modèle cinétique élémentaire. Des particules supposées sphériques de rayons R_A et R_B et de masses M_A et M_B se déplacent suivant une unique dimension et possèdent une vitesse relative v_r (voir Figure 8). Évaluer le nombre de chocs par unité de temps en dénombrant les particules de type B entrechoquant une particule de type A supposée immobile. Montrer alors que la fréquence des chocs binaires par unité de volume est $Z = n_A \cdot n_B \cdot \sigma \cdot \langle v_r \rangle$, où $\sigma = \pi(R_A + R_B)^2$ est appelée *section efficace de collision*, n_A et n_B sont les concentrations particulières en A et B . Donner alors l'expression de la loi de vitesse en imaginant que tous les chocs sont efficaces.

Ce modèle simplifié rend compte du lien pressenti entre les concentrations et la vitesse de la réaction. La température T influence également la cinétique des réactions et on peut montrer que $v_r \propto \sqrt{T}$. Examinons à présent cette dépendance à la température.

5. Loi de vitesse - Loi d'Arrhenius

Des études expérimentales ont permis à Arrhenius de mettre en évidence une dépendance exponentielle de la cinétique à la température. En conséquence, le modèle développé précédemment est mis en défaut même s'il souligne l'importance des concentrations et de la température. Dans certains cas pour une réaction $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow P$, il est possible d'écrire la cinétique sous la forme :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = k(T) [A]^\alpha [B]^\beta.$$

Définition : α et β sont appelés *ordres partiels* de la réaction, et $\alpha + \beta$ est l'*ordre global* de la réaction. Ces grandeurs sont *a priori* des réels (positifs ou négatifs), déterminés par l'expérience. Dans certains cas, les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques.

La loi d'Arrhenius traduit la dépendance en température de la *constante cinétique* en introduisant l'énergie d'activation E_a :

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

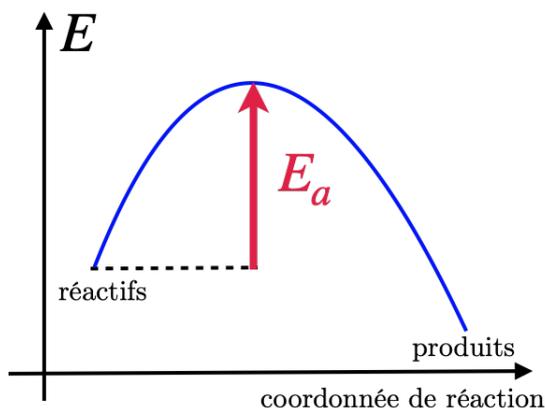


Figure 9: Profil réactionnel représentant l'énergie du système E (on parle en général d'énergie potentielle) en fonction de la coordonnée de réaction. L'énergie d'activation E_a est une mesure énergétique de la barrière à franchir pour passer des réactifs aux produits de la réaction.

La Figure 9 présente un profil réactionnel. L'énergie E est la somme des énergies cinétiques des électrons et des énergies potentielles d'interaction entre les espèces (interactions Coulombiennes). Il s'agit d'une vision statique, ne matérialisant pas les déplacements des espèces chimiques. La coordonnée de réaction rassemble les variables géométriques (distances internucléaires, angles de valence, angles dièdres) caractérisant le système. La représentation donnée Figure 9 est grandement simplifiée au regard du nombre de degrés de liberté (positions des atomes).

exercice : Si A est une constante indépendante de la température, montrer que : $\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$. Signalons le lien avec la loi de van't Hoff $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$.

Intéprétation de l'énergie d'activation : Le modèle cinétique simplifié ne permet pas de rendre compte de la loi d'Arrhenius. Cependant, en imaginant qu'une vitesse relative v_r minimale est nécessaire pour que les chocs soient réactifs, alors cette barrière d'activation peut être vue comme l'énergie cinétique minimale.

Étude d'un cas simple : soit la réaction $A \rightarrow P$ supposée d'ordre α :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha$$

Pour $\alpha \neq 1$, l'intégration de cette équation donne :

$$\frac{1}{[A]^{\alpha-1}} - \frac{1}{[A]_0^{\alpha-1}} = (1 - \alpha)kt$$

Le cas particulier, et fréquent, $\alpha = 1$ conduit à :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Quelque soit l'ordre, il est d'usage de définir le temps de demi-réaction pour caractériser l'évolution temporelle.

Définition : le *temps de demi-réaction* $\tau_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a disparu.

Pour l'ordre 1 ($\alpha = 1$), on trouve immédiatement $\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$.

Remarque : la dimension de la constante cinétique k est s^{-1} (voir l'équation cinétique). En conséquence, $1/k$ est bien dimensionné à un temps.

exercice : On étudie la réaction $\text{CH}_3\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ à la température $T = 560 \text{ K}$, dans un volume fixe (réaction isochore). Soit P_0 la pression initiale. On mesure le temps τ au bout duquel le tiers de HI initialement présent a disparu et cela pour différentes valeurs de P_0 :

P_0 (bar)	0,24	0,51	1,0	2,04
τ (s)	803	402	196	100

Calculer l'ordre global de cette réaction et en déduire la constante de vitesse.

exercice : On étudie la réaction dimérisation du butadiène en vinylcyclohexène $2B \rightarrow V$ à la température $T = 330^\circ \text{ C}$. La réaction a lieu dans un récipient de volume constant et on mesure la pression totale P au cours du temps t , le butadiène étant seul présent à l'instant initial.

t (min)	0	10	20	30	40	50	60
P (bar)	1,00	0,887	0,816	0,767	0,731	0,703	0,682

Montrer que la réaction est d'ordre 2. Calculer à $T = 330^\circ \text{ C}$ la constante de vitesse. En déduire le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$. Retrouver la valeur de celui-ci à partir du tableau.

exercice : On étudie la réaction $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 8 \text{OH}^- \rightarrow 7 \text{MoO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$ en mettant un grand excès d'ions polymolybdate. On parle de dégénérescence d'ordre. Le pH est mesuré au cours du temps t .

t (ms)	0	5	11	18	25
pH	11,7	11,5	11,3	11,05	10,8

Déterminer l'ordre de cette réaction par rapport à OH^- et en déduire la constante de vitesse apparente relative à ces conditions expérimentales.

6. Radioactivité

Dans ce contexte, les énergies mises en jeu sont bien supérieures aux énergies de liaisons usuelles ($\sim 1 \text{ eV}$). Les interactions lumière-matière sont dites non ionisantes, sans changements structuraux profonds. Les radiations ionisantes, plus élevées en énergie, conduisent à des transformations susceptibles de modifier la structure de l'atome (exemple : arrachement d'un électron) ou de la molécule, et parfois aussi la structure des noyaux.

(a) Rappels sur le noyau

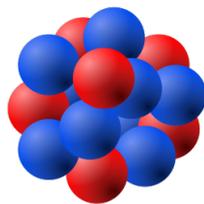


Figure 10: Représentation du noyau, assemblage de Z protons et N neutrons, $A = Z + N$. A est le nombre de nucléons, aussi appelé *nombre de masse* de l'élément chimique.

Le noyau est constitué de A nucléons, Z protons (charge positive, $q = 1, 6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) et N neutrons (charge nulle) assemblés sous l'effet des forces nucléaires attractives dominant les forces de répulsion proton-proton électrostatiques (voir Figure 10). Le noyau est souvent qualifié de *ponctuel*. En effet, son extension

spatiale (rayon $\sim 10^{-15}$ m = 1 Fermi) est très inférieure à la distance caractéristique séparant les électrons du noyau ($\sim 10^{-10}$ m = 1 Å).

(b) Stabilité du noyau

La présence de particules en interactions répulsives conduit à l'instabilité des noyaux pour $Z > 83$. Nous retiendrons que la stabilité du noyau est liée à la présence des neutrons avec les règles suivantes :

- $N \sim Z$ pour les nucléides légers,
- $N > Z$ pour les nucléides lourds.

Remarque : les parités de Z et N sont également des critères de stabilité du noyau.

Propriété importante : la masse d'un noyau A_ZX (Z protons et $N = A - Z$ neutrons) est toujours inférieure à la masse totale des nucléons pris isolément. Au cours de la formation d'un noyau, il apparaît un *défait de masse* $\Delta m = m_{\text{nucléons}} - m_{\text{noyau}} > 0$. À cette variation de masse est associée une variation d'énergie respectant la relation d'Einstein $\Delta E = \Delta m \times c^2$, où c est la célérité de la lumière.

Définition : L'*unité de masse atomique unifiée*, de symbole u, est définie par $1 \text{ u} = \frac{1}{10^3 \cdot N_a} = 1,660(539) \cdot 10^{-27}$ kg.

exercice : La masse atomique du deutérium est 2,014101 u. Justifier cette observation. On donne $m_{\text{proton}} = 1,6727 \cdot 10^{-27}$ kg et $m_{\text{neutron}} = 1,6747 \cdot 10^{-27}$ kg (réponse : $\Delta m = 0,01$ u).

(c) Différents types de rayonnement

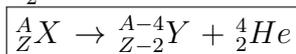
Toutes les transformations respectent des lois de conservation :

Le nombre total de nucléons est conservé

Dans le contexte de la radioactivité, il est d'usage d'introduire les notations courantes pour les particules constitutives du noyau :

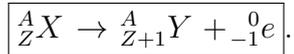
- 1_1p : proton,
- 1_0n : neutron,
- ${}^{-1}_{-1}e$: électron.

- émission α . Elle correspond à l'émission d'un noyau d'hélium, aussi appelé particule α et notée ${}^4_2\alpha$:

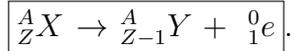


Une célèbre expérience a mis en évidence que ces particules, hélion, sont des ions chargés +2. En conséquence, l'espèce associée au *noyau fils* numéro atomique $Z - 2$ est sous forme anionique Y^{2-} :

- émissions β^- et β^+ .



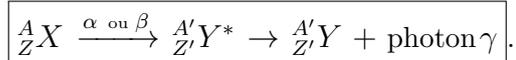
Tout se passe comme si un neutron du noyau parent se transformait en un proton, ${}_1^0 n \rightarrow {}_1^1 p + {}_{-1}^0 e$



Dans ce type d'émission, un proton se transforme en neutron ${}_1^1 p \rightarrow {}_1^0 n + {}_1^0 e$. La particule ${}_1^0 e$ est appelée *positron* ou particule β^+ .

Remarque importante : distinguons bien le positron (analogue de l'électron, mais de charge opposée) du proton.

- émission γ . Dans ce type de processus, il n'y a aucun changement de masse ni de charge. Un photon γ est émis depuis le noyau fille formé dans un état excité Y^* .



(d) Cinétique de désintégration - Activité - Datation

Soit la réaction nucléaire $X \rightarrow Y$. Notons N_0 le nombre de noyaux X à l'instant initial $t = 0$, et $N < N_0$ le nombre à l'instant t . Écrivons que la variation $dN < 0$ du nombre de noyaux entre les instants t et $t + dt$ est proportionnelle au nombre de noyaux N à l'instant t et à l'intervalle dt :

$$dN = -\lambda N dt,$$

où λ est une constante de proportionnalité.

Immédiatement, nous reconnaissons une loi cinétique d'ordre 1

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N,$$

soit $N(t) = N(0)e^{-\lambda t}$.

Définition : $A = \lambda N$ est appelée *activité* du radioélément à l'instant t . L'unité de l'activité est le *becquerel*, Bq. En pratique, 1 Bq correspond à 1 désintégration par seconde.

exercice : Montrer que le temps de demi-réaction est $T_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda}$. Justifier le résultat en observant les unités.

exercice : Le plutonium 236 Pu-236 est un émetteur α possédant un temps de demi-vie $T_{1/2} = 2,86$ années. Un échantillon contient initialement $m_0 = 1,35$ mg de Pu-236. Évaluer la masse m de Pu-236 présente après 5,0 années ? (réponse : $m = 0,402$ mg.)

exercice : Un exemple très important de cinétique de réaction est celui du carbone 14, ^{14}C , utilisé dans la datation des fossiles. La réaction caractérisée par une demi-vie $T_{1/2} = 5730$ années est la suivante : $^{14}_6\text{C} \xrightarrow{\beta^-} ^{14}_7\text{N} + ^0_{-1}\text{e}$. Justifier que ce radioélément ne peut être utilisé que pour la datation des objets "jeunes" (< 500000 années). Dans un objet ancien, on trouve un rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,25$ du rapport initial. Déterminer l'âge de l'objet. (réponse : $2T_{1/2} = 11460$ années.)

exercice : Pour le ^{14}C , $A_0 = 15,3$ désintégrations par minute et par gramme de carbone. Cette quantité est essentielle pour dater les objets anciens. Des échantillons de charbon de bois prélevés sur le site de Stonehenge en Angleterre ont été analysés. La vitesse de désintégration est mesurée $A = 9,65$ désintégrations par minute et par gramme de carbone. Quel est l'âge de ces échantillons ? (réponse : 3800 années.)