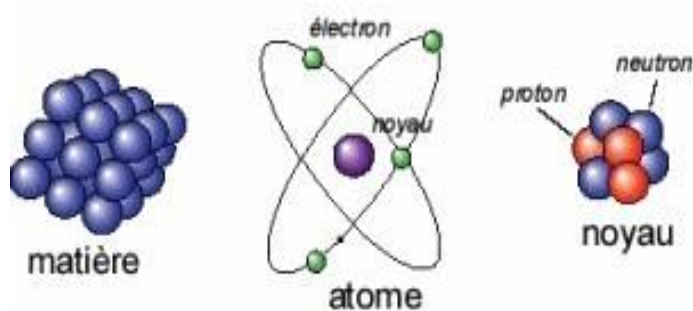
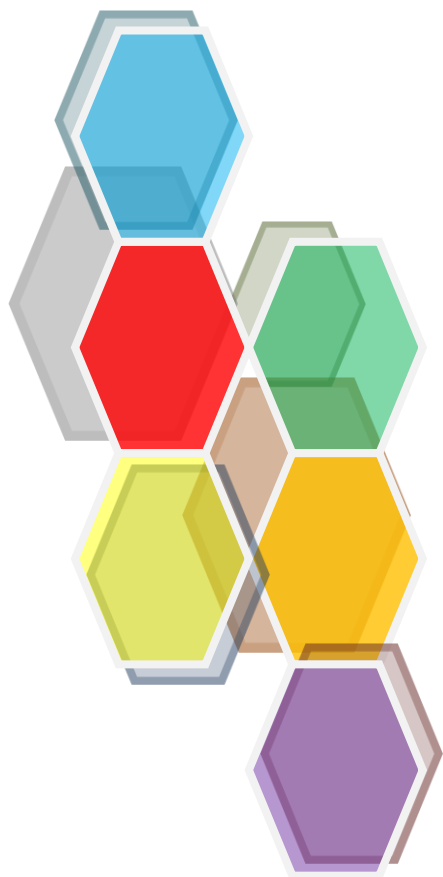


Syllabus du Cours :

Éléments de Chimie Physique



Destiné aux étudiants de 2^{ème} Année
de Baccalauréat en Sciences de la Terre

Par

Prof. Steve Juru De Cliff

Faculté des Sciences
Université du Burundi

Syllabus de cours - Edition 2025



Objectif général

À la fin de l'ECUE, l'étudiant sera capable de :

Déduire les différents constituants de la matière, en particulier les électrons comme réactifs essentiels dans les processus électrochimiques, et le noyau comme siège des processus nucléaires (radioactifs) impliquant les protons et les neutrons.

Objectifs spécifiques

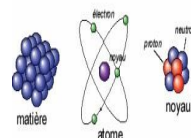
À la fin de l'ECUE, l'étudiant sera en mesure de :

- Connaître les masses et les dimensions (rayons) des particules fondamentales ;
- Savoir calculer les grandeurs courantes en électrochimie associées aux accumulateurs ;
- D'identifier les différents éléments d'une réaction radioactive grâce aux lois de Soddy ;
- Connaître les différentes règles de passage d'une phase à une autre pour n'importe quel corps.



TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1: LA MATIERE ET SES CONSTITUANTS	2
1.1. Définitions	2
1.2. Les constituants élémentaires de l'atome	5
1.3. Structure électronique des atomes : configuration électronique	10
1.4. Le tableau périodique des éléments	15
1.5. La radioactivité	19
1.6. Les lois de conservation.....	30
1.7. Application des réactions nucléaires à la production d'énergie	37
CHAPITRE 2: NOTIONS D'ELECTROCHIMIE	45
2.1. La conduction du courant dans les électrolytes	45
2.2. Batteries et accumulateurs électriques	46
2.3. La conductivité électrique	53
2.4. Les applications de la conductivité électrique	55
2.5. Les cellules électrochimiques.....	59
2.6. Les cellules à combustible	62
2.7. La polarographie	63
CHAPITRE 3: EQUILIBRES DES PHASES	67
3.1. Introduction	67
3.2. Les diagrammes de phases d'un corps pur	69
3.3. La règle des phases	73
3.4. Equilibres physiques du corps pur	75
3.5. Grandeurs thermodynamiques de changement d'état.....	76
3.6. Différences entre les diagrammes de phases de corps pur.....	80
3.7. Les diagrammes de phases de solutions	82
3.8. Diagrammes de phases des systèmes à deux constituants indépendants	85
REFERENCES	106

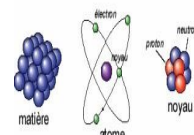


Introduction

La chimie physique est la branche qui établit et développe les principes de la chimie. Elle fournit les concepts qui permettent d'expliquer et d'interpréter les observations sur les propriétés physiques et chimiques de la matière. La chimie physique est également essentielle pour développer et interpréter les techniques modernes de détermination de la structure et les propriétés de la matière telle que les nouveaux produits de synthèse ou les macromolécules biologiques.

La chimie physique a pour but d'expliquer les causes du comportement chimique. Elle représente l'ensemble des lois générales de la chimie. Elle s'attache à considérer essentiellement deux groupes de problèmes :

- ✓ L'étude des propriétés et de la structure des différentes substances ainsi que celles des particules qui les composent : atomes, molécules ou ions en fonction du comportement chimique de ces substances, de leur structure chimique et leurs conditions d'existence.
- ✓ L'étude des réactions chimiques et des autres formes d'interaction entre substances ou particules (sens, vitesse, mécanisme moléculaire et paramètres thermodynamiques des processus) en fonction de leur composition et de leur structure chimique, des conditions dans lesquelles a lieu le processus, ainsi qu'en fonction des influences extérieures de nature électrique, lumineuse ou autre.

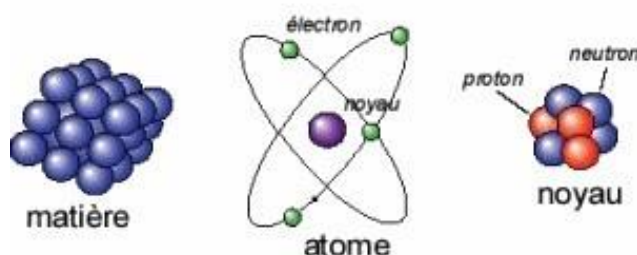


CHAPITRE I:

LA MATIERE ET SES CONSTITUANTS

1.1. Définitions

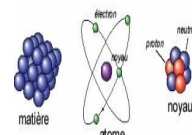
La matière est formée à partir de grains élémentaires : les atomes. L'atome est un ensemble électriquement neutre comportant une partie centrale, le noyau (protons + neutrons), où est centrée pratiquement toute sa masse, et autour duquel se trouvent des électrons.



1.1.1. Le noyau

Le noyau renferme deux types de particules massives

- Le **proton** qui a une charge de $+1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (coulombs) ce qui correspond à la charge élémentaire pour une masse de $1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.
- Le **neutron** qui a, quant à lui, une charge **nulle** pour une masse de $1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ On remarque donc que protons et neutrons ont une masse proche mais une charge totalement différente. Le noyau a donc une charge **positive**. Les neutrons et les protons constituent les **nucléons** qui sont maintenus ensemble par interaction forte.



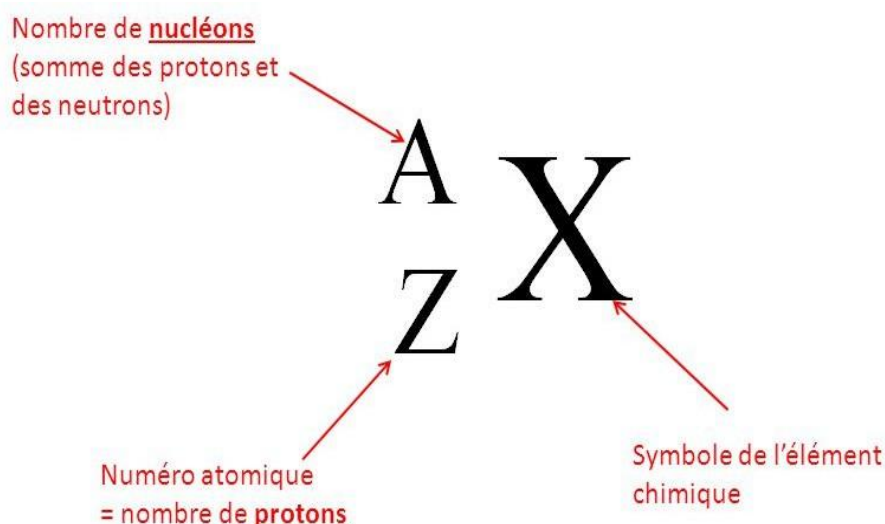
1.1.2. Le nuage électronique

Il correspond à l'ensemble des électrons. Un électron a une charge de $-1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et une masse de $0,911 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$. Il est donc **1800 fois moins lourd** que le proton. Sa charge est **négative** et juste opposée à celle du proton. Un atome comporte autant d'électrons que de protons (sa charge globale est donc nulle) et l'univers renferme exactement le même nombre de protons que d'électrons. Les électrons occupent tout l'espace de la matière. Le noyau contient l'essentiel de la masse de l'atome.

1.1.3. Identification des éléments

a) Représentation

A chaque élément chimique, on a associé un symbole. Il s'écrit toujours avec une majuscule, éventuellement suivie d'une minuscule :

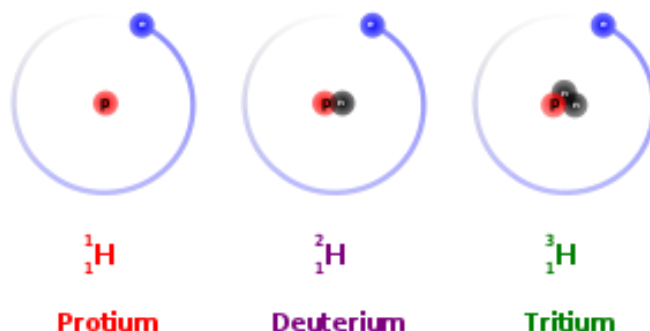


Z est appelé numéro atomique ou nombre de charge, il désigne le nombre de protons (c'est aussi le nombre d'électrons pour un atome neutre). Pour un élément quelconque, la charge du noyau (protons) est $+Ze$. De même la charge des électrons sera $-Ze$. A est appelé nombre de masse, il désigne le nombre de nucléons (protons + neutrons).

Si N représente le nombre de neutrons, on aura la relation : $A = Z + N$

b) Isotopes

Ce sont des atomes de même numéro atomique **Z** et de nombre de masse **A** différent. Un élément peut avoir un ou plusieurs isotopes. Il n'est pas possible de les séparer par des réactions chimiques, par contre cela peut être réalisé en utilisant des techniques physiques notamment la spectroscopie de masse.

**c) Masse atomique**

La masse atomique est égale à la somme des masses des constituants de l'atome :

$$m_{\text{at}} = Z m_e + Z m_p + N m_n \text{ (kg)}$$

L'utilisation de cette unité n'est pas commode, des unités chimiques plus faciles à manipuler ont donc été choisies ; le terme de référence étant le carbone 12. Par définition, l'unité de masse atomique est le 1/12^{ème} de la masse de carbone 12 (¹²C).

A notre échelle, on raisonne sur une certaine quantité de matière appelée mole: La mole est la quantité de matière qui contient autant d'atomes qu'il y a dans 12g de carbone 12. Le nombre est appelé nombre d'Avogadro $N = 6,023 \cdot 10^{23}$

Par définition: Une mole d'atomes de carbone 12 pèse 12g. La masse d'un atome vaut 12 u.m.a, donc :

$$12 \text{ g} = N \cdot 12 \text{ u.m.a} \text{ ou encore } 1 \text{ u.m.a} = 1/N = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

d) Masse molaire

La masse d'une mole d'atomes d'un élément est appelée la masse molaire de l'atome.

e) Masse atomique relative

Dans le cas général, un élément possède un ou plusieurs isotopes ; donc la masse atomique sera la somme des proportions relatives à chaque isotope.

$$m = \sum(x_i \cdot m_i) \text{ u.m.a}$$

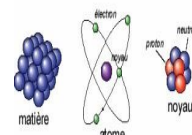
De même la masse molaire sera : $M = \sum(x_i \cdot M_i) \text{ (g/mole)}$

1.2. Les constituants élémentaires de l'atome**1.2.1. Les premiers modèles de l'atome**

En 1900, la plupart des scientifiques acceptaient l'idée que la matière est faite d'atomes. Avec la découverte de l'électron dans les années 1890, les scientifiques commencèrent à penser que l'atome lui-même avait une structure et que les électrons faisaient partie de cette structure.

Un modèle typique des années 1890 représentait l'atome comme une sphère de charge positive dans laquelle se trouvaient les électrons chargés négativement. Thomson (1856-1940), peu après qu'il eut découvert l'électron en 1897, émit l'opinion que les électrons, selon ce modèle, devaient bouger.

Vers 1911, Ernest Rutherford (1871-1937) et ses collègues réalisèrent des expériences dont les résultats contredirent le modèle de l'atome de Thomson. Dans ces expériences, ils bombardèrent une mince feuille de métal avec un faisceau de particules chargées positivement, les «particules alpha (α)». Ces particules α étaient émises par certains matériaux radioactifs et on montra qu'il s'agissait d'atomes d'hélium ionisés. D'après le modèle de Thomson, on prédisait que les particules alpha ne seraient pas déviées de façon significative car, d'une part, les électrons sont beaucoup plus légers que les particules alpha et, d'autre part, les particules alpha ne devaient pas rencontrer une concentration quelconque de charges positives qui les repousserait. Les résultats démentirent complètement ces prédictions. Il s'avéra, en effet, que la plus grande partie des particules alpha traversaient la feuille métallique sans être affectées, comme si la feuille était constituée presque



entièrement d'espace vide. De plus, parmi les particules déviées, quelques-unes l'étaient à de très grands angles (certaines, presque dans la direction dont elles provenaient). D'après Rutherford, ceci n'était possible que si ces particules étaient repoussées par une charge positive concentrée dans une très petite région de l'espace. Il émit alors l'hypothèse que l'atome était constitué d'un noyau minuscule portant une charge positive massive contenant plus de 99,9% de la masse de l'atome et entouré d'électrons situés à une certaine distance. Les électrons devaient décrire des orbites autour du noyau (comme les planètes autour du soleil). Les expériences de Rutherford suggéraient que le noyau devait avoir un rayon d'environ 10^{-15} à 10^{-14}m (10^{-5} - 10^{-4} Å). Le modèle planétaire de l'atome de Rutherford fut un pas décisif vers le modèle actuel de l'atome.

1.2.2. La découverte de l'électron et de ses propriétés

L'électron joue un rôle fondamental dans l'explication des phénomènes de l'électricité et du magnétisme. Pourtant, il y a à peine un siècle, on ignorait jusqu'à son existence. La notion de champ magnétique a permis de connaître ses propriétés. Vers la fin du XIX^e siècle, les savants ont entrepris des recherches sur l'effet des décharges électriques dans des gaz raréfiés. Pour ce faire, ils utilisaient, entre autres appareils, un tube de verre muni d'électrodes (voir figure 1.1) et vidé de manière à renfermer la plus petite quantité de gaz possible.

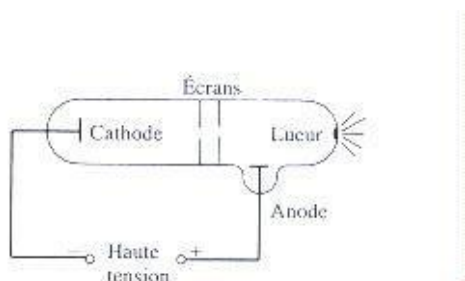


Figure 1.1 : Tube à décharges électriques

Une très forte tension appliquée aux électrodes de ce tube produisait un espace noir qui paraissait s'étendre de la cathode jusqu'à l'extrémité opposée, laquelle se mettait à briller. Lorsqu'on disposait entre ces deux points un ou plusieurs écrans percés chacun d'un petit trou, la lueur se réduisait à une petite tache, donnant l'impression que «quelque chose» en provenance de la cathode traversait l'appareil. C'est ce qu'on a appelé des **rayons cathodiques**.

Le fait que la tache lumineuse produite à l'extrémité du tube déviait sous l'influence d'un champ électrique ou magnétique laissait supposer qu'il s'agissait de particules dotées d'une charge électrique. En effet, la

direction de leur déviation coïncidait avec celle de la charge négative. En outre, lorsque le tube contenait certains types de gaz raréfiés, une légère lueur rendait visible la trajectoire des rayons cathodiques.

Dès 1897, les scientifiques avaient réussi à évaluer la charge e de ce qu'ils considéraient comme des particules de rayons cathodiques et leur rapport charge/masse, e/m . La même année, J. J. Thomson (1856-1940) parvenait à mesurer directement ce rapport en se servant de l'appareil dit de Thomson. On peut décrire son expérience comme suit : les rayons cathodiques sont d'abord accélérés par une forte tension, puis passent entre deux plaques parallèles, disposées à l'intérieur du tube, et elles-mêmes soumises à une tension qui produit un champ électrique. En même temps, une paire de bobines crée un champ magnétique.

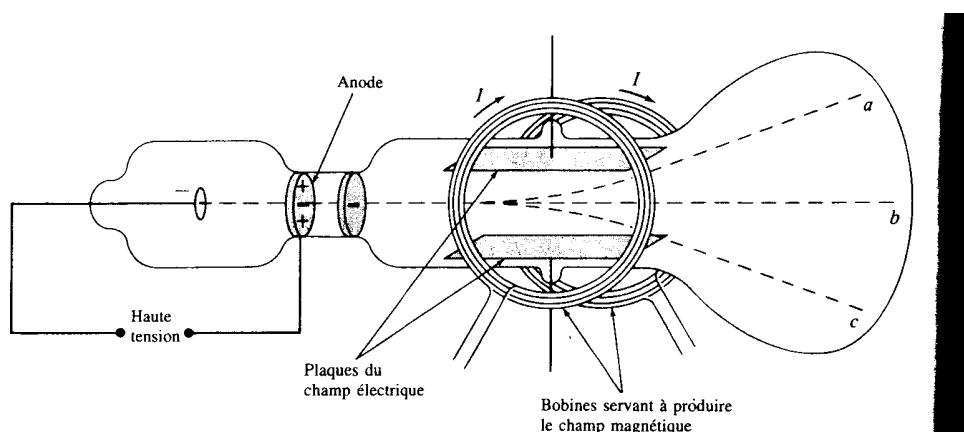


Figure 1.2. Les champs électrique et magnétique servant à dévier les rayons cathodiques

En présence du seul champ électrique et lorsque, par exemple, la plaque supérieure porte une charge positive, les rayons cathodiques dévient vers le haut (suivant la trajectoire a dans la figure 1.2). S'il n'y avait qu'un champ magnétique, agissant par exemple vers l'intérieur de la page dans la figure 1.2, les rayons subiraient une déviation vers le bas (suivant la trajectoire c). Ces observations décrivent bien le comportement qu'adopterait une particule de charge négative placée dans les mêmes conditions.

La force qu'exerce le champ magnétique sur les rayons s'exprime par :

$$F = evB$$

Où e désigne la charge et v , la vitesse des rayons cathodiques. En l'absence de champ électrique, la trajectoire des rayons est curviligne de sorte que, à partir de $F = ma$, on obtient :

$$evB = mv^2/r \text{ (cas particulier d'une force centrale, passant par un même point)}$$

et, par conséquent,

$$e/m = v/Br$$

Cette équation permet de mesurer le rayon de courbure r de même que le champ B . On détermine la vitesse v en appliquant un champ électrique E dont l'effet s'ajoute à celui du champ magnétique et en réglant son intensité et sa direction de telle manière que les rayons cathodiques ne dévient pas et suivent la trajectoire b (voir figure 1.2).

La force attribuable à ce champ, $F = eE$, se trouve alors exactement compensée par celle qu'exerce le champ magnétique, $F = evB$; on obtient donc $eE = evB$ et

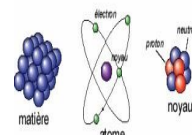
$$v = E/B.$$

Ce résultat combiné à l'équation précédente devient :

$$e/m = E/B^2r$$

Toutes les quantités du côté droit sont mesurables; ainsi, si on ne pouvait pas déterminer séparément e et m , il serait tout de même possible de calculer le rapport entre ces deux facteurs. De nos jours, on a établi la valeur de **e/m à $1,76 \times 10^{11} \text{ C/kg}$** . On a désigné les rayons cathodiques par le terme **électrons**.

En réalité, on attribue généralement la découverte de cette particule à Thomson, non pas tant à cause de ses expériences (il a été le premier à observer la tache lumineuse), mais plutôt parce qu'il en a tiré des conclusions intéressantes. Convaincu que la lueur dans le tube était due à de minuscules particules de charge négative, Thomson affirmait que ces particules étaient des composantes d'atomes (plutôt que des ions ou des atomes entiers comme nombre de savants le pensaient); à partir de cette notion, il a élaboré une théorie électronique de la matière. Son point de vue se rapproche beaucoup de celui des scientifiques modernes et c'est ce qui lui a valu le titre de découvreur de l'électron. Thomson croyait qu'un électron n'est pas un atome, mais plutôt une composante ou une partie d'atome. Son hypothèse a été rapidement confirmée lorsqu'on a pu déterminer la charge et la masse des rayons cathodiques. En 1897, un de ses étudiants, **J. S. Townsend**, procédait aux premières mesures directes (très rudimentaires) de **e** . Toutefois, c'est **l'expérience de la goutte d'huile** de Robert A. Mulliken (1868-1953), beaucoup plus sophistiquée, qui a permis d'obtenir une valeur précise de la charge d'un électron tout en démontrant qu'elle se présente en quantités discrètes.



Dans cette expérience, de minuscules gouttelettes d'huile minérale dotées d'une charge électrique tombaient en chute libre entre deux plaques parallèles (voir figure 1.3), et le champ électrique y était réglé de telle manière qu'elles restaient suspendues en l'air.

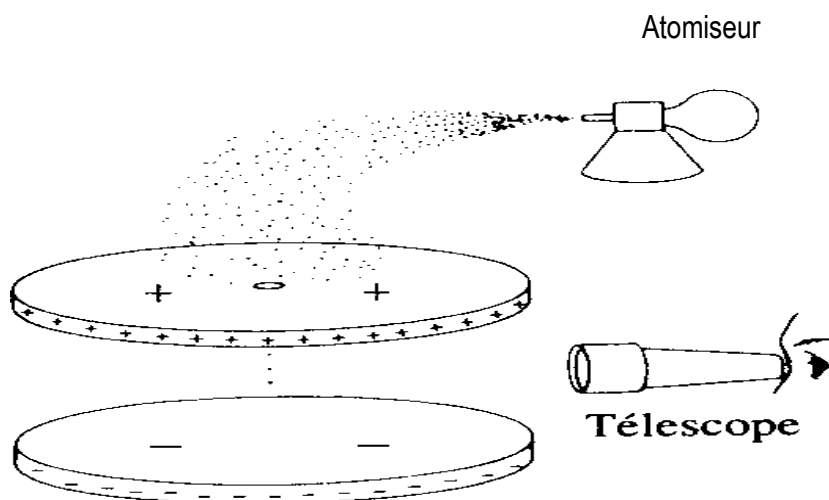


Figure 1.3 : Expérience de la goutte d'huile de Millikan

La force de gravitation vers le bas mg se trouvait ainsi exactement compensée par la force vers le haut due au champ électrique; en d'autres termes, $qE = mg$ de sorte que la charge valait $q = mg/E$. Mullikan déterminait la masse d'une gouttelette en mesurant sa vitesse limite en l'absence de champ électrique. La gouttelette portait une charge parfois négative, parfois positive, ce qui laisse croire qu'elle avait perdu ou acquis des électrons (probablement par frottement lors de la pulvérisation au sortir de l'atomiseur). Les observations minutieuses de Millikan et son analyse démontraient de façon probante que toute charge est un multiple entier de la charge élémentaire e attribuée à l'électron laquelle valait, selon lui, $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$. De nos jours, sa valeur correspond plus précisément à $e = (1.60217733 \pm 0.00000049) \times 10^{-19} \text{ C}$ ou, en arrondissant, à $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$. Ce résultat, combiné à la mesure du rapport e/m , indique que la masse de l'électron vaut $(1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) / (1.76 \times 10^{11} \text{ C/kg}) = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, ce qui représente moins d'un millième de la masse du plus petit atome. Une telle expérience confirmait donc l'idée que l'électron constitue seulement une partie de l'atome.

La masse de l'électron est maintenant fixée à:

$$m_e = (9.1093897 \pm 0.0000054) \times 10^{-31} \text{ kg} \text{ ou en arrondissant, à :}$$

$$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

1.3. Structure électronique des atomes : configuration électronique

La configuration électronique d'un atome est la répartition de Z électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques. Ce remplissage des orbitales atomiques s'effectue à l'aide des quatre règles générales.

1.3.1. Principe d'exclusion de PAULI

Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques :

Si deux électrons d'un atome occupent la même orbitale (même valeurs de n, P, m), ils diffèrent forcément par le nombre quantique de spin (l'un de spin $+1/2$ et l'autre de spin $-1/2$).

Remarques :

- Une orbitale est définie par les trois nombres n, P et m . Il est commode de représenter les orbitales à l'aide de cases quantiques :

		$l =$	0	1	2	3
		$m =$	0	-1 0 +1	-2 -1 0 +1 +2	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3
K	$n = 1$					
L	$n = 2$					
M	$n = 3$					
N	$n = 4$					
			s	p	d	f

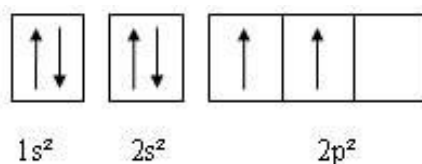
- Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 électrons de spins opposés.
- Pour une couche n , le nombre de cases est n^2 et le nombre d'électrons est $2n^2$.

1.3.2. Principe de stabilité

Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas dans la limite des places disponibles.

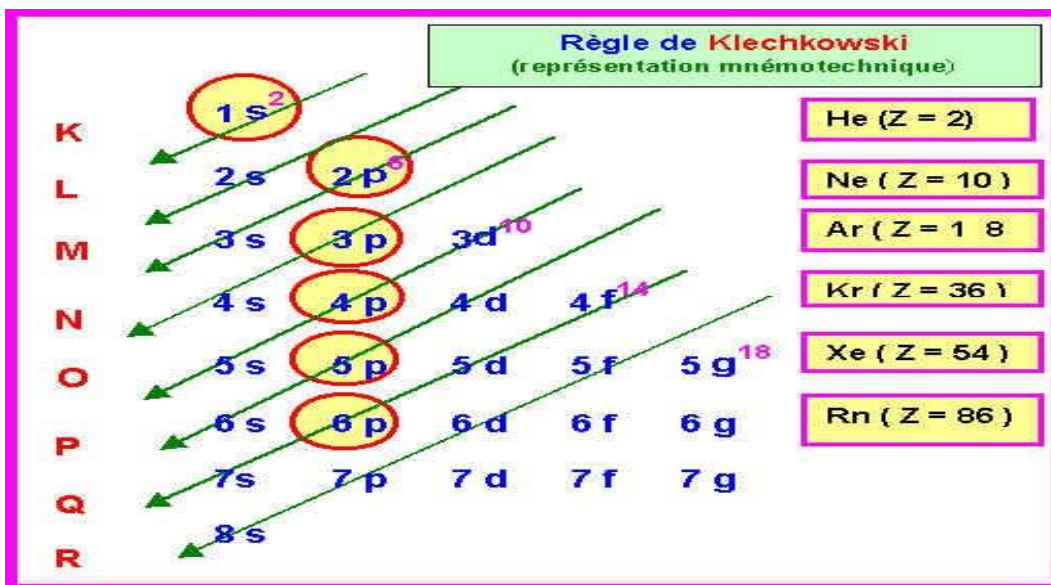
1.3.3. Règle de HUND

A l'état fondamental, quand les électrons se placent dans une sous-couche multiple (p, d, f), ils occupent le maximum d'orbitales de même énergie avec des électrons célibataires qui ont des spins parallèles (même valeur de s).

**1.3.4. Règle de KLECHKOWSKI**

Les **sous-couches** se remplissent par ordre croissant des valeurs de $n+l$. Pour deux valeurs égales, c'est la sous-couche de plus petit n qui se remplit la première. Par exemple, pour $2p$ et $3s$, on a respectivement $n+l = 2+1$ et $n+l = 3+0$; on remplit donc $2p$ en premier (n plus petit), et seulement ensuite on remplit $3s$.

On peut représenter l'ordre de remplissage des sous-couches comme ci-dessous :



L'ordre de remplissage des sous-couches est donc:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d...

Si on remplit selon la règle de **Klechkowski**, on note le plus souvent la configuration selon n croissant.

La configuration électronique de l'état fondamental d'un élément est la signature de sa structure interne et gouverne ses propriétés chimiques.

Dans l'écriture des configurations électroniques, on fait apparaître cette distinction en définissant deux catégories d'électrons : les électrons de cœur et les électrons de valence.

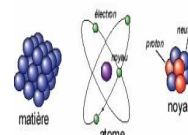
a) Les électrons de cœur

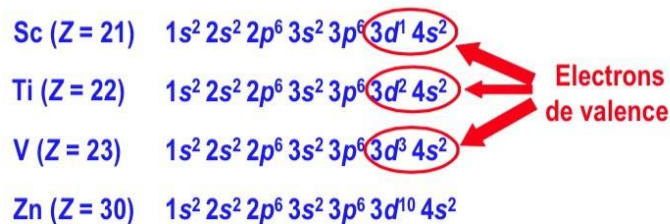
Les électrons de cœur sont ceux qui peuplent les orbitales internes. Pour un élément donné, ils correspondent à la configuration du gaz rare qui précède cet élément dans la classification. On symbolise la configuration des électrons de cœur par le symbole du gaz rare entre parenthèses.

b) Les électrons de valence

Les électrons de valence peuplent les orbitales des couches périphériques occupées. La configuration de valence est notée classiquement en alignant les symboles des sous-couches et en portant en exposant le nombre d'électrons de la sous-couche.

La **couche de valence** représente la couche au n le **plus grand**. C'est le niveau le plus externe et il est à l'origine des propriétés chimiques des éléments. Attention toutefois à ne pas appliquer la définition à la lettre sur les éléments de transition : leur couche de valence ne se limite pas strictement au n le plus grand. En effet, leur configuration électronique se termine en $(n-1)d^x ns^y$ (x et y variant selon le nombre d'électrons des atomes), il faut alors considérer que les « électrons de valence interne » (*ce nom n'est pas à apprendre, il n'est pas précisé en cours et n'est rajouté ici que pour la compréhension*) de la sous-couche $(n-1)d$ font partie de la couche de valence. On a donc, non pas ns en couche de valence, mais bien $(n-1)d ns$. Logiquement, les électrons de valence sont ceux présents dans la couche de valence.





Les électrons de valence sont ceux qui ont le nombre quantique n le plus grand.
Ce sont les e- les plus externes, et ils sont à l'origine des propriétés chimiques des éléments.

Les configurations électroniques peuvent être raccourcies dans leur notation en prenant le gaz noble précédant et en ne rajoutant que la partie qui en diffère. Ainsi, on peut noter :

Atome	Configuration électronique	Écriture abrégée
$_{11}\text{Na}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$_{10}[\text{Ne}] 3s^1$
$_{21}\text{Sc}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	$_{18}[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$
$_{30}\text{Zn}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	$_{18}[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$

On note deux exceptions, à la règle de Klechkowski,

1. Le chrome (Cr) et le molybdène (Mo).
2. Le cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au).

On devrait avoir $3d^4 4s^2$ pour le Chrome (Cr) et $4d^4 5s^2$ pour le molybdène (Mo), mais les niveaux $3d 4s$ et $4d 5s$ à moitié remplis sont plus stables que les configurations $3d^4 4s^2$, $4d^4 5s^2$. De même, pour le Cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au), on devrait avoir $d^9 s^2$ mais les atomes sont plus stable avec d rempli.

Atome	Configuration électronique	Écriture abrégée
$_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
$_{42}\text{Mo}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$	$[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$
$_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
$_{47}\text{Ag}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$
$_{79}\text{Au}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	$[\text{Xe}] 5d^{10} 6s^1$

Comme nous l'avons vu, la couche de valence d'un atome est sa dernière couche électronique, c'est-à-dire la plus éloignée du noyau. Elle est caractérisée par le nombre quantique principal n le plus élevé.

Il peut y avoir **ionisation d'un atome** par perte d'un ou plusieurs électrons, il peut aussi s'ioniser en gagnant des électrons pour compléter sa dernière couche.



- **Éléments du groupe d**: éléments des colonnes 3 à 12, position centrale dans le tableau entre le groupe s et le groupe p. 3 séries de 10 éléments
 - 1^{ère} série du $_{21}\text{Sc}$ à $_{30}\text{Zn}$
 - 2^{ème} série du $_{39}\text{Y}$ à $_{48}\text{Cd}$
 - 3^{ème} série du $_{57}\text{La}$ à $_{80}\text{Hg}$

1.4.4. Les principales familles du tableau périodique

- **Famille des alcalins : Groupe IA**

Les éléments dont la configuration électronique externe sont du type ns^1 .

- **Famille des alcalino-terreux : Groupe IIA**

Leurs configurations électroniques externes sont de type ns^2 .

- **Famille des halogènes : Groupe VIIA**

Leurs configurations électroniques externes sont de type $ns^2 np^5$.

- **Famille des gaz rares**

Tous ces éléments ont une configuration électronique externe de la forme $ns^2 np^6$.

- **Famille des éléments de transition**

Ce sont des éléments qui possèdent les orbitaux **d** incomplètement remplis.

- **Éléments des triades**

Ces éléments constituent le groupe VIII. On distingue trois types de triades :

- Triade du Fer : (Fe , Co , Ni)
- Triade du palladium : (Ru , Rh , Pd)
- Triade du platine : (Os , Ir , Pt)

- **Éléments des terres rares**

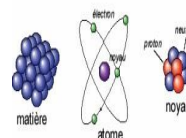
Ces éléments possèdent les orbitaux **f** en cours de remplissage. On distingue les éléments qui correspondent au remplissage de l'orbitale 4f : on les appelle les lanthanides. Ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale 5f sont appelés les actinides.

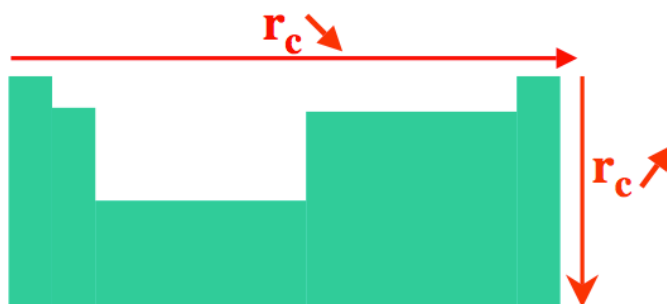
1.4.5. Propriétés des éléments

a) Rayon atomique r_a

On peut définir le rayon atomique comme étant la moitié de la distance entre les centres des deux atomes liés par une liaison simple.

- Sur une période : si Z augmente alors r_a diminue
- Sur une colonne : si Z augmente alors r_a augmente

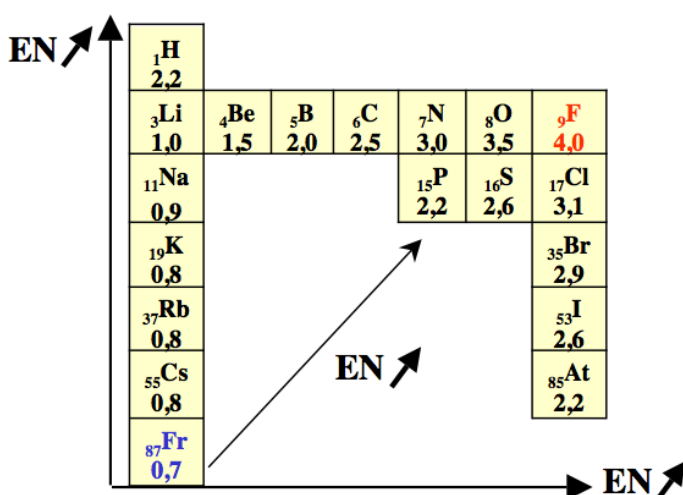




b) Electronégativité (χ)

L'électronégativité : c'est le pouvoir d'attirer un électron par un élément. Un élément qui perd facilement un ou plusieurs électrons est dit électropositif.

- Sur une même période : si Z augmente alors χ augmente
- Sur un même groupe : si Z augmente alors χ diminue



c) Valence

C'est la capacité de chaque atome à former une liaison. Sa valeur est égale au nombre d'électrons non appariés (célibataires).

Exemples :

- 1) Hydrogène : $1s^1$; $v = 1$
- 2) Oxygène : $2s^2 2p^4$; $v = 2$
- 3) Potassium : $4s^1$; $v = 1$

1.5. La radioactivité

1.5.1. La structure et les propriétés du noyau

Le noyau est un objet complexe, qui n'est pas encore complètement compris, même aujourd'hui. Cependant, au début des années 1930, un modèle du noyau, encore en usage aujourd'hui, avait été élaboré. Dans ce modèle, on considère le noyau comme un agrégat de deux types de particules: les protons et les neutrons. Le noyau de l'atome le plus simple, c'est à-dire l'hydrogène, est un proton. Il a une charge positive de $+e$ ($= +1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) et une masse $m_p = (1.6726231 \pm 0,0000010) \times 10^{-27} \text{ kg}$ ou, arrondie,

$$m_p = 1,6726 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

Le neutron, dont l'existence ne fut démontrée qu'en 1932 par l'Anglais James Chadwick (1891-1974), est, comme son nom l'indique, électriquement neutre ($q=0$). Sa masse, presque identique à celle du proton, est:

$$m_n = (1.6749286 \pm 0.0000010) \times 10^{-27} \text{ kg}$$

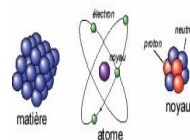
ou, arrondie,

$$m_n = 1.6749 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Le terme générique désignant ces deux composants du noyau, les neutrons et les protons, est **nucléon**.

Le noyau de l'hydrogène ne consiste qu'en un seul proton, les noyaux des autres éléments sont toutefois formés de neutrons et de protons. On nomme **nucléides** les différents types de noyaux. Le nombre de protons dans un noyau (ou nucléide) est son **numéro atomique**; il est représenté par la lettre Z . Le nombre total de nucléons, c'est-à-dire de protons et de neutrons, est représenté par la lettre A et est appelé **nombre de masse atomique**. Ce nom s'explique par le fait que la masse d'un noyau est presque égale à A fois la masse d'un nucléon. Donc, pour un noyau de 7 protons et 8 neutrons, $Z = 7$ et $A = 15$. Le **nombre de neutrons**, représenté par la lettre N , est $N = A - Z$.

Pour spécifier un nucléide donné, A et Z suffisent.



C'est le nombre d'électrons qui détermine les principales propriétés de l'atome. Donc Z détermine l'espèce de l'atome: carbone, oxygène, or, ainsi de suite. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de donner en même temps le symbole d'un élément et son numéro atomique Z . Tous les noyaux d'un même élément (par exemple, le carbone) contiennent le même nombre de protons; le nombre de leurs neutrons peut cependant varier. Ainsi; les noyaux de carbone contiennent toujours 6 protons, mais ils peuvent avoir 5, 6, 7, 9 ou même 10 neutrons.

On appelle **isotopes** les nucléides ayant le même nombre de protons mais des nombres différents de neutrons. Ainsi, ^{11}C , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C , ^{15}C , et ^{16}C sont tous des isotopes du carbone. Bien entendu, les différents isotopes d'un même élément n'ont pas tous la même abondance. Par exemple, le carbone présent naturellement sur la Terre est constitué à 98,9 % de ^{12}C et à 1,1 % environ de ^{13}C . On appelle ces pourcentages des **abondances naturelles**. Plusieurs isotopes qu'on ne peut trouver dans la Nature peuvent être produits en laboratoire par réactions nucléaires. En fait, les éléments de numéro atomique supérieur à celui de l'uranium ($Z > 92$) n'existent pas sur la Terre et on ne peut les produire qu'artificiellement. C'est Rutherford qui, le premier, détermina les dimensions approximatives des noyaux en utilisant la diffusion des particules chargées. Bien entendu, la dualité onde-particule nous interdit d'assigner des dimensions définies aux noyaux: l'espace qu'ils occupent doit demeurer quelque peu flou. Néanmoins, on peut, en utilisant des critères appropriés, définir une «dimension» pour les noyaux; des mesures précises de cette quantité existent maintenant grâce à la technique de diffusion d'électrons à haute vitesse sur des noyaux. En bref, on a trouvé que les noyaux ont une forme sphérique, avec un rayon qui augmente avec A selon la formule approximative suivante:

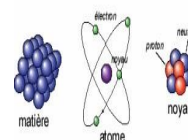
$$r \approx (1.2 \times 10^{-15} \text{ m})(A^{1/3})$$

Comme le volume d'une sphère est $V = 4/3 \pi r^3$, celui d'un noyau est évidemment proportionnel au nombre de ses nucléons.

Les masses nucléaires sont exprimées en *unités de masse atomique* (uma). Sur cette échelle, on donne à la masse d'un atome de ^{12}C la valeur exacte de 12.000000 uma. La masse d'un neutron devient alors 1.008665 ua, celle d'un proton 1.007276 ua et celle d'un atome d'hydrogène neutre, H (un proton plus un électron) 1.007825 ua. On exprime souvent les masses à l'aide de l'unité d'énergie électron-volt (eV). Cela est possible parce que la masse et l'énergie sont liées selon l'équation d'Einstein $E=mc^2$.

$$1 \text{ u.m.a} = 1/12 \times (12.0000/\text{Na}) = 1/\text{Na} = 1.66030217 \times 10^{-24} \text{g}$$

Comme la masse d'un atome d'Hydrogène est de $1.67353 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ou 1,007825 uma, alors



$1.0000 \text{ uma} = (1.00000/1.007825) \times (1.67353 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$; ceci équivaut à une énergie
 $E = mc^2 = (1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}) \times (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2 / (1.6022 \times 10^{-19} \text{ J/eV}) = 931.5 \text{ MeV}$.

Les valeurs précises sont:

$1 \text{ uma} = (1.6605402 \pm 0.0000010) \times 10^{-27} \text{ kg} = (931.49432 \pm 0.00028) \text{ MeV/ua}$, ce qui peut être arrondi à

$1 \text{ uma} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg} = 931.5 \text{ MeV/uma}$

Les masses au repos de quelques particules fondamentales sont données dans le tableau 1.1 :

Tableau 1.1 : Les masses au repos de quelques particules fondamentales

Masse (Kg)

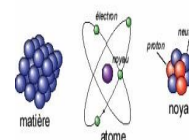
Objet	kg	uma	MeV/uma
Électron	9.1094×10^{-31}	0.00054858	0.51100
Proton	1.67262×10^{-27}	1.007276	938.27
Atome :H	1.67353×10^{-27}	1.007825	938.78
Neutron	1.67493×10^{-27}	1.008665	939.57

Tout comme l'électron, les noyaux et leurs composants (le proton et le neutron) ont un spin intrinsèque et un moment angulaire. Le proton et le neutron sont tous deux des particules de spin $\frac{1}{2}$. Un noyau, composé de protons et de neutrons, a un spin nucléaire, I , qui peut être soit un entier, soit un demi-entier, selon qu'il est composé d'un nombre pair ou impair de nucléons. Le *moment angulaire nucléaire* d'un noyau est donné par $\sqrt{I(I+1)}\hbar$. L'unité dans laquelle on exprime les mesures des *moments magnétiques nucléaires* est le **magnéton nucléaire**,

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2mp}$$

qui est défini par analogie avec le magnéton de Bohr pour les électrons ($\mu_B = e\hbar/2m_e$). Comme μ_N contient la masse du proton, m_p , au lieu de la masse de l'électron, il est environ 2000 fois plus petit. Le moment magnétique de l'électron étant d'environ 1 magnéton de Bohr, on pourrait s'attendre à ce que le proton ait un moment magnétique μ_p d'environ 1 μ_N . En fait, ce moment est

$$\mu_p = 2,7928 \mu_N$$



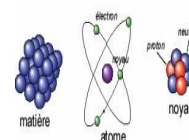
Il n'existe pas d'explication satisfaisante pour cette différence substantielle. Il est aussi surprenant que le neutron ait un moment magnétique:

$$\mu_n = -1,9135 \mu_N$$

Ceci donne à penser qu'il y a peut-être une sorte de courant électrique à l'intérieur du neutron, bien que celui-ci ne possède pas de charge nette. La valeur négative de μ_n indique que son moment magnétique est opposé à son spin.

Tableau 1.2 : Liste de quelques isotopes et caractéristiques spécifiques

Z	Elément	Symbole	A	Mas. Atomique	Abondance	Demi-vie
0	(neutron)	n	1	1,008665	fi-	10,6 min
1	Hydrogène	H	1	1,007825	99,985	
	Deutérium	D	2	2,014102	0,015	
	Tritium	T	3	3,016049	fi-	12,33 ans
2	Hélium	He	3	3,016029	0,00014	
			4	4,002603	100	
3	Lithium	Li	6	6,015123	7,5	
			7	7,016005	92,5	
4	Béryllium	Be	7	7,016930	EC, γ	53,3 jours
			9	9,012183	100	
5	Bore	B	10	10,012938	19,8	
			11	11,009305	80,2	
6	Carbone	C	11	11,011433	ft, EC	20,4 mm
			12	12,000000	98,89	
			13	13,003355	1,11	
			14	14,003242	p-	5730 ans
7	Azote	N	13	13,005739	fr	9,96 min
			15	15,000109	0,37	
8	Oxygène	O	15	15,003065	fi*, EC	122 s
			16	15,994915	99,76	
			18	17,999159	0,204	
9	Fluor	F	19	18,998403	100	
10	Néon	Ne	20	19,992439	90,51	
			22	21,991384	9,22	
11	Sodium	Na	22	21,994435	/3k, EC, γ	2,602 ans
			23	22,989770	100	
			24	23,990964	13-, γ	15,0 h
12	Magnésium	Mg	24	23,985045	78,99	
13	Aluminium	Al	27	26,981541	100	
14	Silicium	Si	28	27,976928	92,23 13-, γ	2,62 h
15	Phosphore	P	31	30,973763	100	14,2 jours
16	Soufre	S	32	31,972072	95,0 13-	87,4 jours



1.5.2. L'énergie de liaison et les forces nucléaires

La masse totale d'un noyau est toujours inférieure à la somme des masses de ses composants, protons et neutrons, comme l'exemple suivant le montre.

EXEMPLE : Comparez la masse d'un noyau d'Hélium (${}^4_2\text{He}$), à celle de ses nucléons composants.

SOLUTION : La masse d'un atome neutre d'Hélium est de 4,002603 uma. La masse de deux neutrons et de deux protons (chacun de ces derniers étant accompagné d'un électron) est:

$$2m_n = 2,017330 \text{ uma}$$

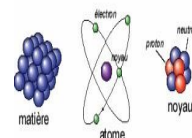
$$2m({}^1_1\text{H}) = \underline{2,015650 \text{ uma}}$$

$$\underline{2 \text{ électrons} = 0,00109 \text{ uma}}$$

$$4,032980 \text{ u.a} \qquad \text{masse calculée}$$

On utilise presque toujours, dans les calculs, les masses des atomes neutres, c'est-à-dire celles des noyaux entourés de Z électrons, puisque c'est ainsi que ces masses sont mesurées. Il faut donc toujours tenir compte des électrons lorsqu'on compare les masses; c'est pourquoi, nous utilisons la masse d'un atome ${}^1_1\text{H}$ plutôt que celle d'un proton seul.

Donc, comme la masse mesurée de l'atome ${}^4_2\text{He}$ est 4,002603, plus petite par rapport à la masse calculée 4,032980 ua, alors $4,032980 \text{ uma} - 4,002603 \text{ uma} = 0,030377 \text{ uma}$, qui est la différence. Comment cela est-il possible? Où cette masse est-elle allée? Elle s'est convertie en une autre forme d'énergie (comme le rayonnement électromagnétique, l'énergie cinétique, et ainsi de suite). La différence de masse (ou d'énergie) dans le cas de ${}^4_2\text{He}$ est de $(0,030377 \text{ ua})(931,5 \text{ MeV/ua}) = 28,30 \text{ MeV}$. On appelle cette différence **l'énergie totale de liaison** du noyau. L'énergie totale de liaison représente la quantité d'énergie qu'il faut donner au noyau pour le briser en ses différents composants, protons et neutrons. Si la masse d'un noyau de ${}^4_2\text{He}$, par exemple, était exactement égale à celle de deux neutrons plus deux protons, le noyau

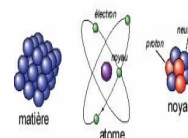


pourrait se désintégrer sans apport d'énergie. Pour qu'il soit stable, il *faut* que sa masse soit inférieure à celle de ses constituants. Notez qu'il n'est pas exact de dire que le noyau possède une énergie de liaison; en fait, c'est de l'énergie qu'il a en «moins» par rapport à la masse totale de ses composants séparés.

On peut comparer l'énergie de liaison nucléaire à l'énergie de liaison des électrons dans un atome. L'énergie de liaison d'un électron dans l'atome d'hydrogène, par exemple, est de 13,6 eV. La masse d'un atome de ^1_1H est inférieure de 13,6 eV à la somme des masses d'un proton et d'un électron. Comparée à la masse totale de l'atome (938 MeV), cette différence est incroyablement petite (1 partie par 10^8) et peut, en pratique, être négligée. Les énergies de liaison des noyaux sont environ 10^6 fois plus grandes que les énergies de liaison des atomes; elles sont donc beaucoup plus importantes.

On définit **l'énergie de liaison moyenne par nucléon** comme l'énergie de liaison totale du noyau divisée par A, le nombre total de nucléons. Pour ^4_2He , cette énergie est de $28,3 \text{ MeV}/4 = 7,1 \text{ MeV}$. La représentation de l'énergie de liaison moyenne par nucléon en fonction de A pour des noyaux stables donne des informations utiles. La courbe croît lorsque A augmente, et elle atteint un plateau à environ 8 MeV par nucléon au niveau de A 15. Au delà d'environ A = 60, la courbe décroît lentement, ce qui indique que les noyaux les plus grands sont un peu moins bien tenus ensemble que ceux situés au milieu du tableau périodique. Ces variations sont la cause de l'émission d'énergie nucléaire dans les processus de fission et de fusion.

En plus d'analyser les noyaux du point de vue énergétique, on peut étudier les forces qui les tiennent ensemble. La réunion spontanée d'un ensemble de protons et de neutrons est un phénomène improbable, puisque les protons sont tous chargés positivement et qu'ils exercent donc une force répulsive les uns sur les autres. Comme les composants des noyaux stables parviennent à rester ensemble, il faut de toute évidence qu'une autre force agisse. Cette nouvelle force, plus intense que la force électrique est appelée **l'interaction nucléaire forte**. L'interaction forte est une force attractive agissant entre tous les nucléons (neutrons et protons). Les protons s'attirent ainsi mutuellement par l'interaction forte en même temps qu'ils se repoussent sous l'effet de la force électrique. Comme les neutrons sont



électriquement neutres, ils ne font qu'attirer les autres neutrons et les protons par l'interaction nucléaire forte. Il n'est pas encore possible de décrire mathématiquement et de façon précise l'interaction nucléaire forte. Toutefois, un aspect important de l'interaction forte est qu'il s'agit d'une **force à courte portée** qui n'agit qu'à très petite distance. Très intense entre deux nucléons séparés par moins de 10^{-15}m , elle devient toutefois pratiquement nulle lorsque la distance entre les nucléons dépasse cette valeur. Les forces gravitationnelle et électrique peuvent agir sur de grandes distances et on les appelle par conséquent des **forces à longue portée**.

L'interaction forte présente des caractéristiques bizarres. Ainsi lorsqu'un noyau contient trop de neutrons par rapport au nombre de protons, la force nucléaire est affaiblie ; les nucléides qui sont trop loin de l'équilibre dans ce domaine sont instables. Les noyaux stables tendent à avoir le même nombre de protons que de neutrons ($N=Z$) jusqu'à environ $Z=30$.

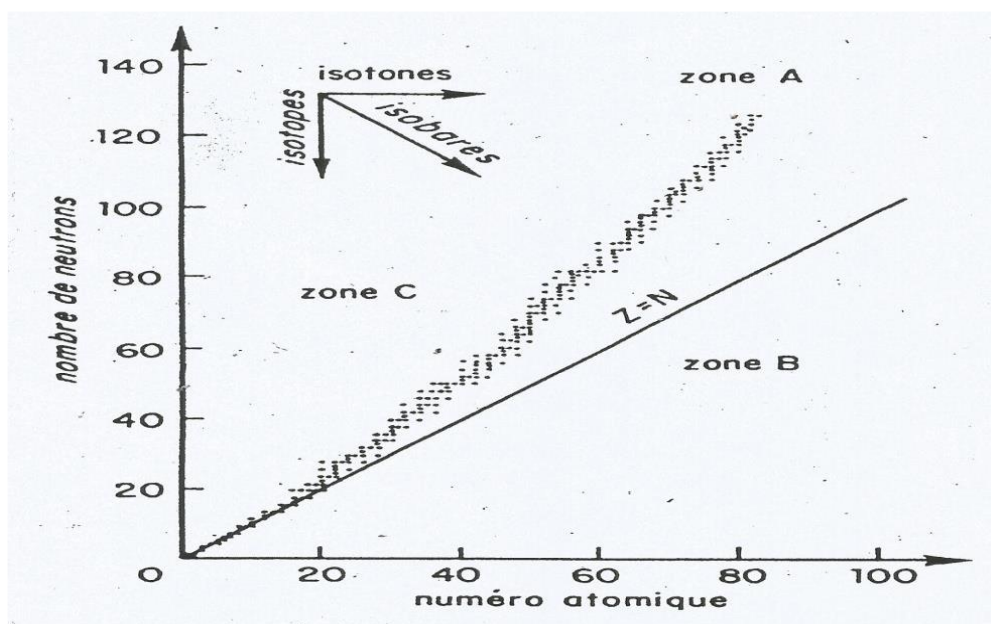


Figure 1.4: Nombre de neutrons en fonction du numéro atomique dans les nucléides stables (voir Annexe)

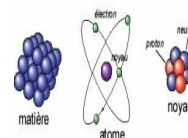
Au-delà de cette région, les noyaux stables contiennent plus de neutrons que de protons. Ceci s'explique par le fait que lorsque Z augmente, la répulsion électrique augmente aussi de sorte qu'il faut un très grand nombre de neutrons pour maintenir

la stabilité. Pour un très grand Z , les neutrons, quel que soit leur nombre, ne peuvent faire contrepoids à la répulsion électrique devenue très importante. En fait, on ne trouve pas de nucléide vraiment stable au-dessus de $Z=82$. Par noyau stable, il faut entendre un noyau qui reste entier indéfiniment. Un noyau instable est par conséquent un noyau qui se brise en plus d'un morceau, ce qui donne lieu à une désintégration radioactive.

Il existe un second type de force nucléaire qui est bien plus faible que l'interaction forte. On l'appelle **l'interaction nucléaire faible**. Cette force se manifeste dans certains types de désintégration radioactive. Ces deux forces nucléaires en l'occurrence 1) l'interaction forte ; 2) l'interaction faible ; 3) les forces gravitationnelle et ; 4) l'interaction électrique, sont les quatre types connus de force existant dans la nature.

1.5.3. Histoire de la radioactivité

La physique nucléaire remonte à 1896, année d'une importante découverte faite par Henri Becquerel (1852-1908). Dans ses recherches sur la phosphorescence, celui-ci se rendit compte qu'une plaque photographique, même enveloppée de façon à être protégée de la lumière, était assombrie par un certain type de minéral (qui contenait par hasard de l'Uranium). Il était donc clair que le minéral émettait un nouveau type de radiation qui, contrairement aux rayons X, n'avait pas besoin de stimulus externe pour se produire. Ce nouveau phénomène fut appelé **radioactivité**. Peu après la découverte de Becquerel, Marie Curie (1867-1934) et son mari, Pierre Curie (1859-1906), isolèrent deux nouveaux éléments hautement radioactifs ; ils furent nommés polonium et radium. D'autres éléments radioactifs furent par la suite découverts. On démontra que la radioactivité n'était en aucun cas affectée par les traitements physique et chimique les plus violents, y compris de forts chauffages ou refroidissements ou l'action de produits chimiques puissants. On s'en aperçut rapidement : il fallait que la source de la radioactivité se situe dans les profondeurs de l'atome, et donc que la **radioactivité émane du noyau**. On se rendit compte aussi que la radioactivité était le résultat de la désintégration **d'un noyau instable**. Certains isotopes ne sont pas stables malgré l'action de la force nucléaire et ils se désintègrent en émettant des radiations ou rayons. Il existe plusieurs isotopes instables dans la nature, on dit que leur radioactivité est une **radioactivité naturelle**. On peut produire en laboratoire, par réactions nucléaires, d'autres isotopes instables ; ces isotopes étant créés artificiellement, on dit que leur radioactivité est une **radioactivité artificielle**.

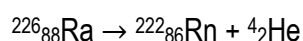


1.5.4. Les types de radioactivité

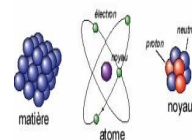
Les expériences menées par Rutherford et d'autres chercheurs vers 1898 permirent de classer les rayonnements en trois types différents selon leur pouvoir de pénétration. Le premier type de radiation pouvait à peine pénétrer une feuille de papier ; le second pouvait traverser jusqu'à 3 mm d'aluminium ; le troisième, extrêmement pénétrant, pouvait franchir plusieurs centimètres de plomb et être détecté de l'autre côté. Ils baptisèrent ces trois types de radiations, **alpha (α)**, **bêta (β)** et **gamma (γ)**. On trouva que chaque type de rayons avait une charge différente et était en conséquence dévié différemment par un champ magnétique ; les rayons α sont chargés positivement, les rayons β sont chargés négativement et les rayons γ sont neutres. On découvrit rapidement que les trois types de radiation étaient constitués de particules bien connues. Les rayons gamma sont des radiations électromagnétiques (des photons) d'une énergie encore plus élevée que celles des rayons X. Les rayons bêta sont des électrons identiques à ceux qui tournent autour du noyau (mais ils sont produits à l'intérieur du noyau lui-même). Les rayons alpha (ou particules α) sont simplement des noyaux d'hélium ${}^4_2\text{He}$; autrement dit, un rayon α est constitué de deux protons et deux neutrons liés ensemble.

a) La désintégration alpha

Lors d'une désintégration α , un nouvel élément est formé. Le **noyau fils** diffère du **noyau père** ou **parent**. Cette transformation d'un élément en un autre s'appelle une **transmutation**. Après l'émission d'une particule α , le noyau restant diffère du noyau initial, puisqu'il a maintenant deux protons et deux neutrons en moins. Par exemple, le radium 226 (${}^{226}_{88}\text{Ra}$) est un émetteur α . Il se désintègre en un noyau pour lequel $Z=86$ et $A=222$. Le noyau pour lequel $Z=86$ est le radon (Rn). Cette désintégration s'écrit :



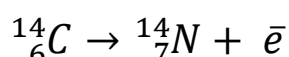
La désintégration alpha se produit parce que l'interaction nucléaire forte est incapable de retenir ensemble les composants de grands noyaux. Comme l'interaction nucléaire est une force à courte portée, elle n'agit qu'entre des nucléons voisins. La force électrique, par contre, peut se faire sentir à travers tout le noyau. Pour de très grands noyaux, le grand Z signifie que la force électrique répulsive devient très grande (d'après la loi de Coulomb) et qu'elle agit entre tous les protons. L'interaction forte, qui n'agit qu'entre des nucléons voisins, est donc vaincue et ne peut tenir le noyau ensemble. On peut exprimer l'instabilité en fonction de l'énergie (ou de la masse) : la masse du noyau parent est plus grande que la somme des masses du noyau fils et de la particule α . La différence de masse réapparaît sous la forme d'énergie cinétique, transportée principalement par la particule α . L'énergie totale libérée s'appelle l'énergie de désintégration Q , ou le Q de la désintégration ; on la définit comme :



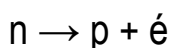
$Q = (M_P - M_F - M_\alpha) \times c^2$, où M_P , M_F et M_α sont les masses du noyau parent, du noyau fils et de la particule α respectivement. Si la masse du parent était inférieure à la somme des masses du fils et de la particule α , la désintégration ne pourrait se produire, car cela violerait la loi de conservation de l'énergie.

b) La désintégration bêta

Des transmutations d'éléments se produisent également lorsqu'un noyau subit une désintégration β par l'émission d'un électron ou particule β . A titre d'exemple, le noyau de ${}^{14}_6\text{C}$ émet un électron lorsqu'il se désintègre :



L'émission d'un électron n'entraîne pas la perte d'aucun nucléon et le nombre total de nucléon A est le même dans le fils que dans le parent. Toutefois, comme un électron a été émis, la charge du fils est différente de celle du parent. Durant la désintégration, le noyau perd une charge de -1 , de sorte que le noyau restant doit avoir une charge positive supplémentaire, pour un total de 7 . Donc $Z=7$ pour le noyau fils, ce qui correspond au noyau d'azote. Il importe de noter que l'électron émis dans une désintégration β est créé à l'intérieur du noyau lui-même. Tout se passe comme si l'un des neutrons se transformait en proton et qu'il émettait en même temps un électron de façon à ce que la charge soit conservée. D'ailleurs, les neutrons libres se désintègrent de cette manière :



A cause de leur origine nucléaire, les électrons émis dans une désintégration β sont souvent appelés des **particules β** plutôt que des électrons de façon à souligner leur provenance. Néanmoins, ils ne sont absolument pas différents des électrons orbitaux.

Par calcul, l'énergie cinétique émise lors de l'émission de l'électron correspond à 156 keV . Cependant, la grande majorité des électrons émis n'ont pas autant d'énergie. Celle-ci oscille entre 0 et la valeur calculée en l'occurrence 156 keV . En 1930, Wolfgang Pauli suggéra qu'une nouvelle particule très difficile à détecter était émise durant la désintégration β en plus de l'électron. Cette particule hypothétique pourrait transporter l'énergie, la quantité de mouvement et le moment angulaire requis pour que les lois de conservation demeurent valides. Le grand physicien Enrico Fermi (1901-1954) nomma cette nouvelle particule **neutrino** (ce qui signifie petit et neutre). C'est Fermi qui postula l'existence de la quatrième force de la Nature à savoir l'interaction nucléaire faible. Le neutrino a une charge nulle et certains indices font

penser qu'il pourrait avoir une masse non nulle bien qu'extrêmement petite. Le symbole du neutrino est la lettre grecque ν (nu).

La désintégration de $^{14}_6\text{C}$ est donc :

$^{14}_6\text{C} \rightarrow ^{14}_7\text{N} + \bar{e} + \bar{\nu}$, on ajoute une barre sur le neutrino $\bar{\nu}$ pour indiquer qu'il s'agit d'une antiparticule (antineutrino).

Le positron parfois appelé particule e^+ ou β^+ a une masse égale à celle de l'électron mais une charge positive de $+1e$. Comme il ressemble tellement à l'électron sauf pour sa charge, on l'appelle antiparticule de l'électron. Un exemple de désintégration β^+ est celui du $^{19}_{10}\text{Ne}$: $^{19}_{10}\text{Ne} \rightarrow ^{19}_9\text{F} + e^+ + \bar{\nu}$ où e^+ représente le positron. Ainsi, un antineutrino est émis avec un électron et un antiélectron (un positron) est émis avec un neutrino.

En plus des émissions β^- et β^+ , il existe un troisième phénomène connexe, appelé **capture d'électron**, qui consiste en l'absorption d'un de ses électrons orbitaux par le noyau.

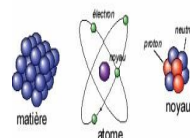
Exemple : $^7_4\text{Be} + e^- \rightarrow ^7_3\text{Li} + \bar{\nu}$

Habituellement, c'est un électron de la couche la plus interne (K) qui est capturé ; on dit alors qu'il s'agit d'une **capture K**. L'électron disparaît durant la capture et un proton du noyau devient un neutron ; de plus, un neutrino est émis. On infère expérimentalement ce phénomène grâce à la détection des rayons X qui sont émis (lors du saut vers le bas des électrons qui remplissent l'état vacant) avec exactement la bonne énergie.

Dans la désintégration β , c'est l'interaction nucléaire faible qui joue le rôle crucial. Le neutrino a un caractère unique parce qu'il n'interagit avec la matière que par l'interaction faible ; c'est d'ailleurs pourquoi il est si difficile à détecter.

c) La désintégration gamma

Les rayons γ sont des photons de très haute énergie. La désintégration d'un noyau par l'émission d'un rayon γ est très semblable à l'émission de photons par des atomes excités. Tout comme un atome, un noyau peut se trouver dans un état excité. En sautant dans un niveau d'énergie plus bas, ou à l'état fondamental, il émet un photon. Les niveaux d'énergie possibles pour un noyau sont séparés par beaucoup plus d'énergie que ceux d'un atome : de l'ordre des keV ou des MeV, comparativement à quelques eV pour un atome. Les photons émis ont par conséquent des énergies allant de quelques keV



à plusieurs MeV. Pour une désexcitation donnée, le rayon γ a toujours la même énergie. Comme un rayon γ ne possède pas de charge, il n'y a pas de changement dans l'atome à la suite de la désintégration γ .

Un noyau peut atteindre un état excité à la suite d'une collision avec une autre particule. Plus fréquemment, il s'agit du noyau restant après une désintégration radioactive antérieure qui se retrouve dans un état excité. ${}^5_{12}\text{B}$ peut se désintégrer par émission β directement vers l'état fondamental de ${}^6_{12}\text{C}$, ou il peut passer par émission β à un état excité de ${}^6_{12}\text{C}$, qui se désexcite alors par l'émission d'un rayon γ de 4,4 MeV vers l'état fondamental. Parfois, un noyau peut demeurer dans un état excité pendant un certain temps avant d'émettre un rayon γ . On dit alors que le noyau se trouve dans un **état métastable** et on l'appelle un **isomère**. Un noyau excité retourne parfois à l'état fondamental par un autre processus appelé **conversion interne**. Dans ce phénomène, le noyau excité interagit avec l'un des électrons orbitaux et expulse cet électron de l'atome avec une énergie cinétique égale à celle qu'aurait eu un rayon gamma (γ).

NB : La différence entre un rayon γ et un rayon X n'est pas intrinsèque. Dans les deux cas, il s'agit de radiations électromagnétiques (photons) et leurs domaines d'énergie se chevauchent dans une certaine mesure. *Le terme rayon X est utilisé si le photon est produit par l'interaction entre un électron et l'atome, et rayon γ si le photon résulte d'un phénomène nucléaire.*

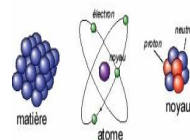
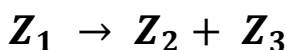
1.6. Les lois de conservation

Dans les trois types de désintégration radioactive, les lois de conservation de l'énergie, de la quantité de mouvement linéaire, du moment angulaire et de la charge électrique tiennent c'est-à-dire que les quantités sont identiques avant et après la désintégration. Toutefois, une nouvelle loi de conservation apparaît : la loi de conservation du nombre de nucléons (A).

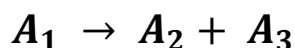
Les **lois de Soddy** constituent un fondement élémentaire de la physique nucléaire. Frederick Soddy démontra que *l'émission alpha diminue de deux unités le nombre atomique alors que l'émission beta l'augmente d'une unité.*

Une loi de Soddy s'énonce ainsi : « **Lors d'une transformation nucléaire, il y a conservation de la charge électrique et du nombre de masse A** ».

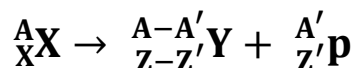
- Conservation de la charge électrique, le nombre de proton ne se conserve pas forcément (exemple radioactivité bêta)



- Conservation du nombre de masse A



On peut donc en déduire la formule générale d'une désintégration



avec X le noyau père, Y le noyau fils et p la particule émise par la désintégration.

Application des lois de Soddy

Lors d'une désintégration radioactive, le noyau père se transforme en un noyau fils et une particule est émise. Ce phénomène obéit aux lois dites « lois de Soddy » qui traduisent comme suit:

- La conservation de Z soit $Z_1 = Z_2 + Z_3$
- La conservation de A soit $A_1 = A_2 + A_3$

Les lois de Soddy sont à utiliser dans les exercices pour :

- Compléter une équation de désintégration incomplète
- Identifier la nature d'un noyau (père ou fils) dans une liste donnée
- Identifier la particule émise et en déduire le type de radioactivité.

1.6.1. Les demi-vies et les taux de désintégration

Un échantillon macroscopique d'un isotope radioactif quelconque consiste en un très grand nombre de noyaux radioactifs. Ces noyaux ne se désintègrent pas tous en même temps, mais un par un pendant une certaine période de temps. Le phénomène est aléatoire : on ne peut prédire exactement quand un noyau donné se désintégrera. On peut cependant déterminer approximativement, en utilisant les probabilités, le nombre de noyaux qui se désintégreront dans un échantillon pendant une période donnée.

On a trouvé que le nombre de désintégration ΔN dans un très court intervalle de temps Δt est proportionnel à Δt et au nombre total N de noyaux radioactifs présents :

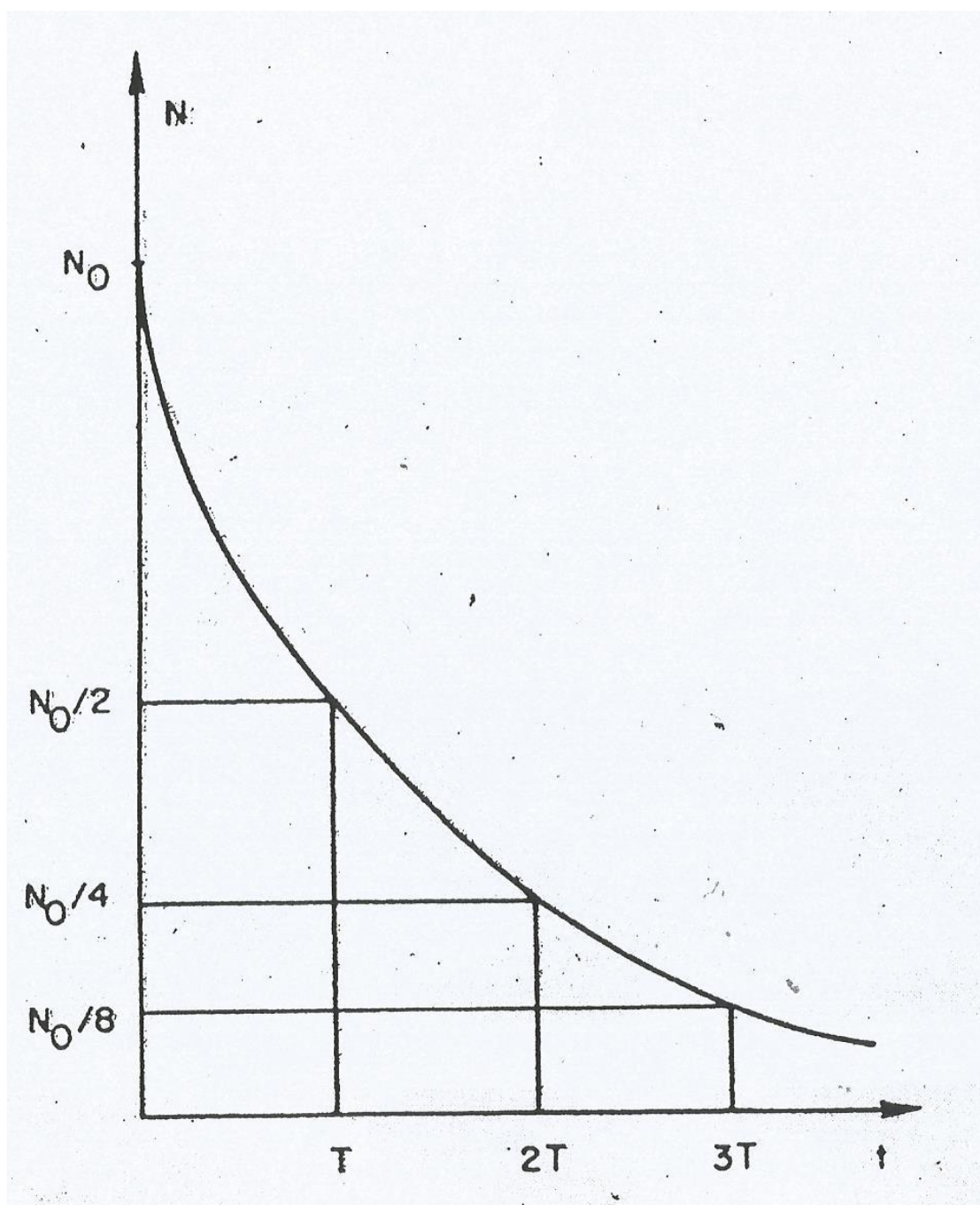


Figure 1.5 : La décroissance du nombre de noyaux radioactifs en fonction du temps

$$\Delta N = -\lambda N \Delta t \quad (1)$$

Où λ est la constante de désintégration qui varie selon les isotopes. Plus λ est grand, plus le taux de désintégration est élevé, et plus l'isotope est dit radioactif. Le signe négatif dans l'équation (1) indique que N décroît.

Si nous prenons la limite $\Delta t \rightarrow 0$ dans l'équation (1), ΔN est petit comparativement à N , et nous pouvons écrire l'équation :

$$dN = -\lambda N dt \quad (2)$$

qui donne $dN/N = -\lambda dt$

L'intégration de $t=0$ à $t=t$ avec N_0 le nombre de noyaux présents au temps $t=0$ et N , le nombre de noyaux restants au temps t donne :

$$\ln(N/N_0) = -\lambda t$$

ou

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Cette équation est appelée la **loi de désintégration radioactive**. Elle indique que le nombre de noyaux radioactifs dans un échantillon donné décroît exponentiellement avec le temps (voir figure 1.5).

Le taux de désintégration, ou le nombre de désintégrations par seconde, dans un échantillon pur est : dN/dt , qu'on appelle l'**activité** de l'échantillon.

D'après les équations (1) et (2),

$$dN/dt = -\lambda N = -\lambda N_0 e^{-\lambda t}$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

A $t=0$, l'activité est $(dN/dt)_0 = -\lambda N_0$.

Donc, $dN/dt = (dN/dt)_0 e^{-\lambda t}$.

L'activité décroît aussi exponentiellement et au même taux que N . On exprime souvent le taux de désintégration d'un isotope quelconque par sa demi-vie plutôt que par la constante de désintégration λ . La demi-vie d'un isotope est définie comme étant le temps nécessaire pour que la moitié des noyaux de cet isotope présents dans un échantillon se désintègrent.

Exemple : La demi-vie du ^{14}C est d'environ 5730 ans. Cela signifie qu'un morceau de bois pétrifié qui à un certain moment contient $1,00 \times 10^{22}$ noyaux de ^{14}C ne contiendra que $0,50 \times 10^{22}$ noyaux 5730 années

plus tard. Comme le taux de désintégration dN/dt est proportionnel à N , il décroît aussi par un facteur de 2 à chaque demi-vie.

Plus la demi-vie d'un isotope est longue, plus sa désintégration est lente et plus λ est petit.

En posant dans l'équation (3), $N=N_0/2$ et $t = T_{1/2}$:

$$N_0/2 = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}}$$

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0,693/\lambda$$

1.6.2. Les séries radioactives

Il arrive souvent qu'un isotope radioactif se désintègre en un autre isotope radioactif. Parfois, le fils se désintègre lui aussi en un troisième isotope radioactif. On dit que de telles désintégrations successives forment une série ou famille radioactive.

1.6.3. La datation radioactive

Actuellement, plusieurs méthodes de datation absolue ne cessent de faire la lumière sur le passé. Les plus classiques fonctionnent selon un principe simple, basé sur la disparition progressive des isotopes instables ou radioactifs. La plus célèbre de ces méthodes est la datation au ^{14}C . Le ^{14}C est présent dans une partie du gaz carbonique qu'absorbent tous les êtres vivants. Tant que les processus d'échange avec le milieu extérieur fonctionnent, la proportion relative du ^{14}C par rapport au ^{12}C est supposée toujours la même dans l'atmosphère. A la mort d'un organisme, ces processus cessent et les atomes de ^{14}C se désintègrent progressivement. Toute mesure actuelle de l'abondance de ^{14}C dans les restes d'une plante ou d'un animal ayant vécu dans le passé permet de fixer le moment de sa mort.

La méthode de datation au ^{14}C permet difficilement de déterminer des âges dépassant 70000 ans. Au-delà de cette limite, les mesures manquent de précision, car il reste trop peu de ^{14}C .

La datation peut se faire à partir d'autres isotopes, mais il faut tenir compte d'une subtilité supplémentaire. La production du ^{14}C dans l'atmosphère a lieu à un rythme constant ce qui permet de fixer la valeur de référence de son abondance par rapport au ^{12}C . Cette possibilité représente un atout extraordinaire que n'offrent pas les autres isotopes. Dans ce cas, on compare plutôt l'abondance entre un isotope radioactif (souvent appelé isotope père) et l'isotope auquel il donne naissance (l'isotope fils). A l'origine, le nombre d'isotopes fils dans un échantillon donné est nul et seul l'isotope père est présent. L'augmentation du nombre d'isotopes fils suit une courbe mathématique précise, fixée par la demi-vie de l'isotope père et

toute mesure actuelle du rapport entre les deux détermine la durée écoulée depuis le début de la désintégration d'une quantité donnée de l'isotope père. Surtout utile dans le cas d'une roche, cette méthode détermine l'âge correspondant au moment de sa formation. Plusieurs couples d'isotopes père-fils conviennent à cette méthode. L'âge de la Terre, se situant autour de 4,6 milliards d'années, a été déterminé grâce à l'Uranium et au Thorium.

Exemples de demi-vies associées à certains isotopes :

Isotope père	Demi-vie	Isotope fils
Rubidium 87	$48,6 \times 10^9$ années	Strontium 87
Thorium 232	$14,0 \times 10^9$ années	Plomb 208
Potassium 40	$1,3 \times 10^9$ années	Argon 40
Uranium 238	$4,5 \times 10^9$ années	Plomb 206
Uranium 235	$0,7 \times 10^9$ années	Plomb 207

Les âges obtenus grâce aux isotopes autres que ^{14}C manquent de fiabilité pour des périodes plus courtes que 500000 ans car trop peu d'isotopes instables se désintègrent sur cette période. On constate qu'une certaine période de l'histoire n'est traitée efficacement par aucune des méthodes. Heureusement, de nouvelles techniques sont mises au point. L'une d'elles, appelée **datation par thermoluminescence** fonctionne d'une manière radicalement différente.

L'Uranium, le Thorium et le Potassium 40 existent à l'état de trace dans tout ce qui provient du sol et ces isotopes se désintègrent en rejetant une partie de leur noyau sous forme de radiations α , β et γ . Ces radiations arrachent des électrons aux atomes avoisinants. Parfois, les électrons arrachés ne peuvent revenir à leur position d'origine et s'accumulent dans les défauts cristallins à l'échelle des cristaux. Pour les déloger, il faut chauffer l'échantillon, ce qui fournit la secousse nécessaire à leur retour dans leur position initiale. Mais ce retour s'accompagne de l'émission d'un photon, transportant l'énergie accumulée par les électrons piégés. Cette lumière mesurable en laboratoire, donne son nom à la méthode : elle provient du chauffage de l'échantillon et se superpose à la radiation thermique commune à tous les corps. Les objets enfouis dans le sol, poteries et roches, accumulent donc de la lumière proportionnellement à la quantité d'isotopes radioactifs qu'ils contiennent, mais surtout en fonction de la durée pendant laquelle ils ont été soumis aux radiations qu'amène leur désintégration. La thermoluminescence donne l'âge d'un échantillon suivant un simple rapport : on compare le nombre d'électrons piégés au total, en mesurant la lumière émise, au nombre d'électrons qui sont piégés par année, lié à la concentration des isotopes

instables. Cette technique s'avère de plus en plus efficace sur la période de temps couverte par la méthode au ^{14}C et même au-delà. Pour certains événements, les dates obtenues selon les deux méthodes coïncident.

1.6.4. La détection de la radiation

Les détecteurs de particules, matérielles ou photons sont à la base de l'utilisation diagnostique des rayonnements ionisants. Ces détecteurs utilisent les propriétés d'excitation ou d'ionisation des rayonnements. Certains détecteurs permettent la détection individuelle des particules ; ils sont utilisés pour mesurer l'activité des sources radioactives et pour localiser ces sources. Ces détecteurs reposent sur le principe de la scintillation solide ou liquide, ils donnent des informations directement numérisées. D'autres détecteurs ne permettent qu'une mesure globale de l'énergie cédée à la matière par un nombre important de particules. Ces détecteurs sont utilisés comme dosimètres ou comme révélateurs de l'image radiante en radiologie. Ils fournissent des valeurs analogiques qui peuvent être secondairement numérisées.

Caractéristiques générales des compteurs : On considère une source ponctuelle S, émettant à l'instant t des particules à la cadence moyenne de $N(t)$ par unité de temps. Le nombre de particules effectivement émises est un nombre aléatoire suivant une loi de Poisson de moyenne et de variance $N(t)$. L'émission est supposée isotrope, c'est-à-dire identique dans toutes les directions.

Emulsions photographiques :

Ces détecteurs sont les plus anciens connus et sont constitués de micrograins d'halogénure d'argent (AgBr par exemple) en suspension dans un film de gélatine. Ces détecteurs consommables (usage unique) fonctionnent en trois étapes :

- **Exposition :** les particules à détecter arrachent aux ions bromure des électrons qui vont neutraliser des ions d'argent, formant dans les grains traversés un germe métallique d'argent ;
- **Révélation :** l'émulsion est soumise à l'action d'un réducteur qui réduit les ions Ag^+ en argent métallique.
- **Fixation :** on élimine les ions Ag^+ non réduits sous la forme de complexes solubles.

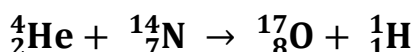
Il existe de nombreux types d'émulsions photographiques qui varient selon l'épaisseur du film, la taille et la forme des grains, leur densité.

D'autres types de détecteurs existent et on note : les écrans à cristaux fluorescents, les détecteurs à gaz avec des applications spécifiques (chambres d'ionisation, compteurs proportionnels, compteurs de Geiger-Muller, chambres à fils), les détecteurs à semi-conducteurs, les détecteurs à scintillation solide, les détecteurs à scintillation liquide et les détecteurs thermoluminescents.

1.7. Application des réactions nucléaires à la production d'énergie

1.7.1. Les réactions nucléaires et la transmutation d'éléments

Lorsqu'un noyau subit une désintégration α ou β , les noyaux fils et parent sont des éléments différents. Cette transformation d'un élément en un autre résultant des réactions nucléaires s'appelle **transmutation**. On dit qu'il se produit une **réaction nucléaire** lorsqu'un noyau est frappé par un autre noyau ou par une particule plus simple comme un rayon γ ou un neutron, en donnant lieu à une interaction. Ernest Rutherford a été le premier à rapporter, en 1919, qu'il a observé une réaction nucléaire.



Plusieurs réactions nucléaires aussi bien dans la nature qu'en laboratoire ont par la suite été observées.

Il existe une notation compacte pour décrire les réactions nucléaires.

Exemple : $n + {}^{14}_7\text{N} \rightarrow {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$ peut s'écrire ${}^{14}_7\text{N}(n, p){}^{14}_6\text{C}$

Les symboles à l'extérieur des parenthèses, à gauche et à droite, représentent respectivement le noyau initial et le noyau final. Le premier symbole à l'intérieur des parenthèses (n pour le neutron) représente la particule utilisée comme projectile, et le second symbole (p pour le proton), la petite particule émise.

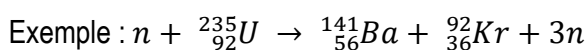
1.7.2. La section efficace

Certaines réactions ont une plus grande probabilité de se produire que d'autres. La probabilité de réaction est exprimée par une quantité appelée la **section efficace**. On définit une section efficace pour des noyaux entrant en collision. La section efficace σ est une mesure de la probabilité qu'une collision ou une réaction particulière se produise, par noyau cible indépendamment des dimensions de la cible entière. La somme des sections efficaces de toutes les réactions s'appelle la section efficace de réaction totale. L'unité de mesure des sections efficaces est le **barn (b)**, qui vaut 10^{-28}m^2 . La valeur de σ pour une réaction donnée dépend, entre autres choses, de l'énergie cinétique de la particule incidente. Les sections efficaces nucléaires typiques sont de quelques barns, mais elles peuvent aller d'une petite fraction de

barn à 1000 b ou plus. Pour produire des réactions nucléaires à un rythme rapide, il est donc souhaitable que l'énergie des neutrons utilisés comme projectiles soit basse.

1.7.3. La fission nucléaire

En 1938, les scientifiques allemands Otto Hahn et Fritz Strassmann firent une découverte étonnante. Ils constatèrent que l'Uranium bombardé par des neutrons produisait parfois des noyaux de dimensions environ deux fois plus petites que le noyau d'Uranium initial. On comprit par la suite que le noyau d'Uranium, après avoir absorbé un neutron, s'était divisé en deux morceaux presque égaux. Cette découverte était surprenante car les réactions nucléaires connues jusqu'alors ne comportaient que l'éjection par collision d'un fragment minuscule (exemple : n, p ou α) d'un noyau. Ce nouveau phénomène fut baptisé fission nucléaire par analogie avec la fission biologique (division cellulaire).



Les deux noyaux résultants sont appelés **fragments de fission**. La réaction se passe en moins de 10^{-12} s. Une réaction de fission libère une quantité énorme d'énergie parce que la masse de ${}^{235}_{92}\text{U}$ est considérablement supérieure à celle des fragments de fission. Elle est estimée à 200 MeV. Cette quantité d'énergie est énorme à l'échelle nucléaire. Les neutrons libérés par chaque réaction de fission sont entraînés dans la création de réaction en chaîne. C'est cette application qui mènera à la construction du réacteur nucléaire en 1942 (Fermi et collaborateurs de l'université de Chicago).

L'Uranium trouvé dans la nature contient 99,3% de ${}^{238}_{92}\text{U}$ et seulement 0,7% de ${}^{235}_{92}\text{U}$ fissile. Pour augmenter la probabilité de fission des noyaux de ${}^{235}_{92}\text{U}$, l'uranium naturel est souvent enrichi par des procédés comme la diffusion ou la centrifugation.

En 1989, la part du nucléaire dans la production mondiale d'énergie s'élevait à environ 5% et se limitait exclusivement à la production d'électricité dans une proportion de 17% de l'énergie électrique totale produite dans le monde.

1.7.4. La fusion nucléaire

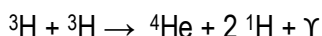
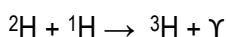
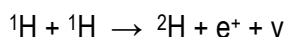
On appelle fusion nucléaire la formation de noyaux par la combinaison de protons et de neutrons, ou celle de grands noyaux par la combinaison de noyaux plus petits. On croit que tous les éléments de l'univers ont été créés par fusion. La fusion se produit sans cesse dans les étoiles (y compris le soleil) en fournissant de prodigieuses quantités d'énergie qu'elles émettent.

La fusion de noyaux très légers pour en former un plus lourd doit s'accompagner d'un gain important de stabilité, se traduisant par la libération d'une très grande quantité d'énergie.

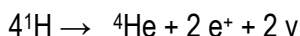
Exemple : La réaction $4 {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^4_2\text{He} + 2 {}^1_0\text{e} + 2 \nu$ (ν indique des interactions faibles susceptibles de transformer le proton en neutron).

La réaction dégage $2,5 \times 10^9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

C'est une réaction en chaîne caractéristique du milieu solaire et se déroulant selon les principales étapes suivantes :



Le cycle proton-proton donne ainsi le processus complet :



Il serait intéressant de pouvoir réaliser une réaction de ce type en vue de produire de l'énergie. Les réactions de fusion nucléaire sont extrêmement difficiles à amorcer étant donné qu'elles présentent une énergie d'activation très élevée.

1.7.5. Le passage de la radiation dans la matière

Le terme radiation comprend les rayons α , β , γ et X ainsi que les protons, les neutrons et les autres particules. Comme les particules chargées peuvent ioniser les atomes ou les molécules de tout matériau au travers duquel elles passent, on les nomme des **radiations ionisantes**. Ces dernières peuvent causer des dommages sévères aux matériaux, en particulier aux tissus biologiques. Les particules chargées comme les rayons α , β et les protons peuvent attirer ou repousser des électrons assez fortement pour les arracher des atomes du matériau. L'ionisation des atomes et des molécules requiert des énergies de l'ordre de 10 eV. Comme les rayons α et β émis par les substances radioactives ont des énergies de l'ordre de 1 MeV (10^4 à 10^7 eV), il est clair que chaque particule α ou β peut causer des milliers d'ionisations.

Les particules neutres donnent aussi lieu à de l'ionisation lorsqu'elles traversent des matériaux. Les rayons X et les rayons γ peuvent ioniser des atomes en expulsant des électrons. Les particules chargées produites peuvent elles aussi causer d'autres ionisations.

D'autre part, l'interaction des neutrons avec la matière se fait surtout par le biais de collisions avec les noyaux, avec lesquels ils interagissent fortement. Souvent le noyau est brisé par de telles collisions, ce qui altère la molécule dont il fait partie. Les fragments ainsi produits peuvent à leur tour causer de l'ionisation.

Le passage de radiations dans la matière peut causer des dommages considérables. Les métaux et les autres matériaux structuraux deviennent friables et leur force peut être réduite lorsque la radiation est très intense. Les dommages causés par la radiation dans les organismes vivants sont dus principalement à l'ionisation produite dans les cellules. Plusieurs phénomènes inter-reliés peuvent se produire. Des ions ou des radicaux sont produits qui sont hautement réactifs et qui participent à des réactions chimiques qui entravent le fonctionnement normal de la cellule. L'ionisation peut briser ou altérer des molécules essentielles de manière à les empêcher de remplir leur fonction normale ou à leur faire avoir des effets nocifs. Les dommages causés au matériel génétique, l'ADN, sont particulièrement sérieux, car ils font tort non seulement à l'individu concerné mais aussi aux générations futures.

1.7.6. La mesure de la radiation (la dosimétrie)

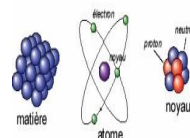
Quoique le passage de radiations ionisantes dans le corps humain puisse causer des dommages considérables, les radiations peuvent aussi servir au traitement de certaines maladies, en particulier le cancer. A cette fin, on utilise en général des faisceaux très étroits qu'on dirige sur la tumeur cancéreuse à détruire. Il est donc important de pouvoir quantifier ou doser les radiations qui passent à travers la matière. C'est là l'objet de la **dosimétrie**.

L'intensité d'une source à un temps donné peut être indiquée par son **activité** c'est-à-dire le nombre de désintégrations ayant lieu chaque seconde. L'unité traditionnelle est le **curie** (Ci), défini comme suit :

$1 \text{ Ci} = 3,70 \times 10^{10}$ désintégrations à la seconde. L'unité SI pour l'activité d'une source est le **becquerel** (Bq) défini comme suit :

$1 \text{ Bq} = 1$ désintégration à la seconde.

Une autre quantité qui peut être considérée est l'exposition ou dose absorbée c'est-à-dire l'effet de la radiation sur le matériau exposé. Trois unités à savoir le röntgen (R), le rad et le gray (Gy) sont utilisées,



la dernière étant celle SI. 1 R est la quantité de rayons X ou γ qui dépose $0,878 \times 10^{-2}$ J d'énergie par kilogramme d'air. Le rad qui a remplacé le R, est applicable à n'importe quel type de radiation et correspond à la quantité de radiation qui dépose de l'énergie à un taux de $1,00 \times 10^{-2}$ J/kg dans tout matériel absorbant. Le Gy dont l'usage est de plus en plus courant est convertible en rad selon la relation :
 $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} = 100 \text{ rad}$

Les doses égales de différents types de radiation causent des quantités différentes de dommages.

Exemple : 1 rad de rayons α fait 10 fois ou 20 fois autant de dommages que 1 rad de rayons β ou γ .

On définit l'efficacité biologique relative (EBR) ou facteur de qualité (FQ) d'un type donné de radiation comme le nombre de rads de rayons X ou γ qui produisent le même dommage biologique que 1 rad de la radiation donnée. Le produit de la dose en rads et du FQ donne une unité nommée rem (röntgen equivalent man) qui signifie équivalent en röntgens pour l'homme :

Dose équivalente (en rems) = dose (en rads) x FQ

Cette unité est progressivement remplacée par l'unité SI pour la dose équivalente, le sievert (Sv) :

Dose équivalente (Sv) = dose (Gy) x FQ

En vertu de cette définition, 1 Sv de tout type de radiation cause à peu près la même quantité de dommages biologiques.

Nous sommes continuellement exposés à de faibles niveaux de radiation provenant de sources naturelles. Chaque personne reçoit environ 1,3 mSv par année à cause du fond naturel de radioactivité et environ 0,7 mSv par année dû aux rayons X utilisés en médecine. La commission internationale de radioprotection recommande une limite supérieure de 5 mSv par année pour le public en plus de la radiation naturelle. La limite supérieure pour des expositions en milieu de travail (hôpitaux, centrales nucléaires, laboratoires de recherche, etc.) a été fixée un peu plus haut, 50 mSv, par année pour le corps entier.

De fortes doses de radiation peuvent causer le rougeolement de la peau, une réduction du nombre de leucocytes et quantité de symptômes désagréables comme la nausée, la fatigue et la perte de poils et des cheveux. Ces effets sont parfois appelés « mal de rayons ». De grandes doses peuvent aussi être mortelles. Une courte exposition de 10 Sv est presque toujours mortelle. Une dose de 4 Sv, reçue dans un court laps de temps, est mortelle dans environ 50% des cas. Le corps possède toutefois une force de récupération remarquable, de sorte qu'une dose de 4 Sv, reçue sur une période de plusieurs semaines

n'est ordinairement pas mortelle. Néanmoins, une telle dose cause un dommage considérable à l'organisme.

1.7.7. L'imagerie médicale

L'imagerie médicale est née en 1895 des découvertes de Röntgen, qui réalisa avec la main de son épouse la première radiographie. Les progrès effectués en un siècle sont fondés sur des avancées technologiques, avec l'invention de la gamma-camera, de l'échographie, du scanner et de l'imagerie par résonnance magnétique (IRM), et sur l'utilisation de l'informatique. Pendant longtemps, les images ont été obtenues sous une forme exclusivement « analogique », sur l'écran fluorescent des appareils de radioscopie ou sur les films radiologiques. L'imagerie informatisée a vu apparaître des images numériques constituées de tableaux de chiffres auxquels on doit donner une signification visuelle a priori indépendante de la manière dont l'image numérique a été obtenue.

Les images analogiques utilisées en médecine sont soit des images réelles, obtenues par observation directe ou par des techniques endoscopiques, soit des images traduisant l'intensité d'un signal physique.

Une image analogique est la traduction des variations spatiales d'un signal physique, sous une forme accessible à l'observation visuelle. La caractéristique spatiale du signal physique à représenter est une fonction de deux variables $S(x,y)$ avec $x \in [0,h]$ et $y \in [0,v]$ où h et v sont respectivement les dimensions horizontale et verticale.

On peut avoir plusieurs types, par exemple :

- En radiologie, c'est l'intensité d'un faisceau de rayons X après traversée des tissus à radiographier, multiplié par le temps de pose (ce produit s'appelle exposition)
- En échographie, c'est le résultat d'une chaîne qui transforme le signal acoustique réfléchi, en intensité électrique puis en intensité lumineuse. $S(x,y)$ est alors la fluence énergétique du signal lumineux.

Les films radiologiques sont actuellement le seul type d'image analogique traduisant un signal physique utilisé en imagerie médicale. Un film radiologique est constitué de 4 ou 5 couches principales. Les films monocouches comportent une seule couche d'émulsion ; ils sont utilisés avec un écran renforceur qui absorbe les rayons X et émet des photons de fluorescence qui entraînent l'exposition de l'émulsion du film. Les films bicouches comportent deux couches d'émulsion, ce qui double leur sensibilité, et sont placés entre deux écrans renforceurs fluorescents.

La sensibilité du film exprime la valeur du noircissement obtenu pour une valeur donnée de la fluence énergétique du faisceau de rayons X. La sensibilité et la résolution spatiale varient en sens inverse, et un compromis doit être trouvé pour chaque type d'examen.

Contrairement aux images analogiques correspondant à une représentation immédiate et directe, une image numérique n'est que le codage informatique d'un signal physique qui peut être représenté sous la forme d'une image par une convention qui associe une couleur ou un niveau de gris à une valeur numérique. Une image numérique est donc un tableau de nombres à L lignes et C colonnes. Chaque case de l'image est appelée pixel (picture element). Le pixel situé sur la ligne l et la colonne c est noté (l,c); sa valeur est notée I (l,c). L'origine de l'image est le coin supérieur gauche. Les lignes sont numérotées de haut en bas et les colonnes de gauche à droite. Les caractéristiques fondamentales d'une image numérique sont la résolution spatiale et la résolution en intensité.

Pour une image donnée, la résolution spatiale est définie comme le nombre de colonnes et le nombre de lignes. Une même scène peut par exemple être représentée comme une image 32x32, 64x64 ou 128x128. La diminution de la résolution spatiale affecte très sévèrement la qualité de l'image.

La résolution en intensité est le nombre de valeurs différentes que peuvent prendre les pixels, indépendamment de la manière dont ils sont représentés visuellement. Cette résolution (ou profondeur) s'exprime par la taille de la mémoire informatique que prend la représentation de chaque pixel. Elle s'exprime en octets ou en bits par pixel (1 octet = 8 bits). Les images numériques médicales générées par un scanner, par IRM ou par une gamma caméra ont une résolution de 8 ou 16 bits (1 ou 2 octets) par pixel, et chaque pixel peut donc prendre respectivement 256 ou 65536 valeurs différentes. La diminution de la résolution en intensité affecte la qualité visuelle de l'image de manière moins sévère que la diminution de la résolution spatiale.

1.7.8. La résonance magnétique nucléaire (RMN) et l'imagerie RMN

Le phénomène de RMN repose sur l'existence du spin nucléaire qui confère à certains noyaux un moment magnétique responsable d'une interaction avec un champ magnétique extérieur. Ce phénomène a donné naissance à la spectroscopie RMN dès 1946 et aux images RMN depuis 1972. Pour produire des images RMN utiles en médecine, l'élément le plus utilisé est l'hydrogène, puisqu'il s'agit de l'élément le plus abondant dans le corps humain et qu'il donne les signaux RMN les plus forts. La chose la plus simple à mesurer pour créer une image est l'intensité de la radiation absorbée ou réémise par différents points du corps ; ceci serait une mesure de la densité des atomes d'hydrogène en chaque point.

Les images basées sur la vitesse à laquelle les noyaux retournent à l'état fondamental par désexcitation avec une résolution de 1 mm ou mieux permettent d'établir les diagnostics en faisant ressortir les contours d'une structure (anatomie) et en étudiant les processus métaboliques.

CHAPITRE I:

NOTIONS D'ELECTROCHIMIE

L'électrochimie est le domaine de la Chimie qui traite des relations entre l'électricité et les réactions chimiques.

2.1. La conduction du courant dans les électrolytes

Les composés ioniques fondus (liquides) et les solutions aqueuses de composés ioniques sont de bons conducteurs d'électricité. Contrairement aux électrons qui circulent dans les métaux, les particules chargées qui circulent chez les électrolytes sont des ions. Michael Faraday (1791-1867) a inventé les termes qui sont d'usage par les chimistes :

- Les **électrodes** sont des conducteurs d'électricité (fils ou plaques de métal) partiellement immergés dans une solution et rattachés à une source d'électricité. L'anode est l'électrode reliée au pôle positif des sources d'électricité et la cathode est l'électrode reliée au pôle négatif.
- Un ion transporte une charge électrique à travers une solution. Les anions (-) sont attirés vers l'anode (+) et les cations (+) sont attirés vers la cathode (-).

La figure suivante en fait une illustration pour le cas du NaCl:

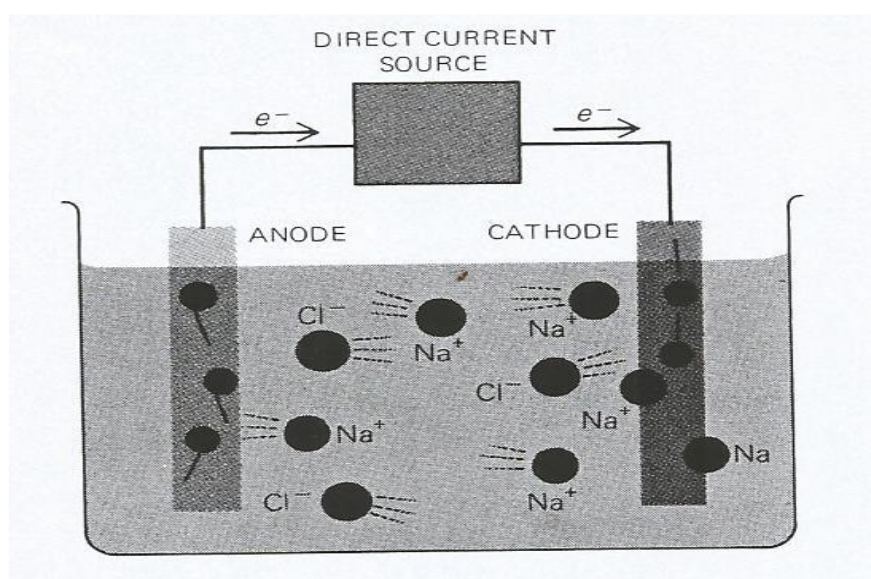


Figure 2.1 : Conduction du courant dans une solution de NaCl

Les cations (ions Na^+) migrent vers la cathode et les anions (ions Cl^-) migrent vers l'anode.

La source externe d'électricité force les électrons à passer dans les fils, de l'anode (+) vers la cathode (-). Ensuite, les ions se trouvant dans la solution migrent vers les électrodes. De cette façon, ils transportent l'électricité au sein de la solution et complètent le circuit électrique.

A titre de rappel :

- Un électrolyte fort est un soluté présent en solution presque exclusivement sous forme d'ions. Une solution d'un électrolyte fort est un bon conducteur d'électricité.
- Un électrolyte faible est un soluté qui n'est que partiellement ionisé en solution. Une solution d'un électrolyte faible est un mauvais conducteur d'électricité.
- Un non électrolyte est un soluté présent en solution presque exclusivement sous forme de molécules. Une solution d'un non électrolyte ne conduit pas l'électricité.

2.2. Batteries et accumulateurs électriques

2.2.1. Généralités

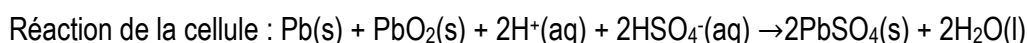
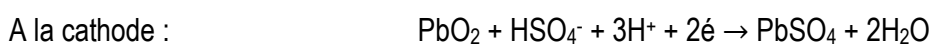
Un accumulateur est un appareil qui emmagasine de l'énergie électrique sous forme chimique pour la restituer, à volonté, sous forme de courant. Les principaux accumulateurs d'utilisation courante sont : la **batterie au plomb**, la **cellule sèche** et la **cellule à combustible**.

Une batterie est un accumulateur constitué de plusieurs cellules électrochimiques **placées en série** ; ainsi, les potentiels de chaque cellule s'additionnent pour donner le potentiel de l'accumulateur. Les accumulateurs produisent du courant continu, ils constituent, dans notre société, une source de puissance portable.

a) Batterie au plomb

La batterie est surtout connue pour son rôle déterminant depuis qu'on utilise les démarreurs automatiques dans les automobiles (après 1915). Depuis lors, l'automobile est devenue un moyen de transport effectivement utilisable.

Dans une batterie au plomb, l'anode est en plomb et la cathode en plomb recouvert de dioxyde de plomb. Les électrodes baignent dans une solution d'acide sulfurique. Les réactions aux électrodes sont :



L'accumulateur au plomb d'une automobile comporte six cellules placées en série. Chaque cellule contient plusieurs électrodes en forme de grilles et produit approximativement 2.1V, ce qui confère à la batterie un potentiel d'environ 12V. En examinant la réaction qui a lieu dans la cellule, on constate que l'acide sulfurique disparaît au fur et à mesure que la batterie se décharge, ce qui a pour effet de faire diminuer la masse volumique de la solution d'électrolyte (sa valeur initiale est d'environ 1,28g/ml dans une batterie complètement chargée). On peut donc évaluer l'état de la batterie en utilisant un hydromètre, qui permet de déterminer la masse volumique de la solution d'acide sulfurique. Le sulfate de plomb solide formé au cours de la réaction de la cellule pendant la décharge de celle-ci adhère aux plaques des électrodes ; on peut par conséquent recharger la batterie en faisant circuler un courant dans la direction opposée, ce qui entraîne la réaction inverse. Dans une automobile, on utilise un **alternateur actionné par le moteur pour recharger continuellement la batterie**. On peut faire démarrer une automobile dont la batterie est déchargée en utilisant des câbles volants qu'on relie à la batterie d'une automobile dont le moteur est en marche. Cette opération est toutefois dangereuse étant donné que le courant entraîne l'électrolyse de l'eau dans la batterie déchargée ; il y a alors production d'hydrogène et d'oxygène. Par la suite, lorsqu'on débranche les câbles volants après avoir fait démarrer l'automobile en panne, il y a formation d'un arc électrique qui peut enflammer le mélange de gaz formés. Si cela se produit, la batterie peut exploser et projeter de l'acide sulfurique corrosif. On peut toutefois éviter ce danger en branchant le câble de prise de terre volant à une partie du moteur éloignée de la batterie : tout arc serait alors inoffensif.

Dans les batteries traditionnelles, on doit ajouter périodiquement de l'eau, car **l'électrolyse** qui accompagne **le processus de charge** de la batterie fait baisser le niveau de l'eau. Les nouvelles batteries possèdent cependant des électrodes faites d'un alliage de calcium et de plomb, ce qui empêche l'électrolyse de l'eau. On peut par conséquent sceller ces batteries puisque le niveau de l'eau y reste constant. Théoriquement, on pourrait recharger une batterie un nombre infini de fois. Or ce n'est pas le cas, sa vie utile se situe généralement entre 3 et 5 ans, car elle finit par faire défaut à cause des dommages imputables aux chocs de la route et aux réactions chimiques secondaires qui ont lieu. Il est à noter que depuis qu'on utilise les batteries au plomb, on n'a pas encore trouvé de meilleurs systèmes.

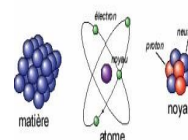
b) Cellules sèches

Les calculatrices, les montres électroniques, les récepteurs de radio et les magnétophones portatifs sont tous alimentés par de **petites cellules sèches** très efficaces. C'est à Georges Leclanché (1839-1882), un chimiste français, qu'on doit l'invention de la cellule sèche.

Dans sa version acide, la cellule sèche comporte un boîtier intérieur en zinc qui joue le rôle d'anode et un bâton de graphite entouré d'une pâte humide de MnO_2 solide et de NH_4Cl solide, qui joue le rôle de cathode. Les réactions des demi-cellules sont complexes, on peut cependant les résumer de la façon suivante :

A l'anode : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

A la cathode : $2\text{NH}_4^+ + 2\text{MnO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$



Le potentiel de cette cellule est d'environ 1,5V. Cette cellule dite Leclanché est aussi appelée **cellule saline** du fait que l'électrolyte est un sel.

Dans la version alcaline de cette cellule, on a remplacé le NH_4Cl solide par du KOH ou du NaOH . Dans ce cas, on peut résumer les demi-réactions de la façon suivante :

A l'anode : $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

A la cathode : $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$

Les cellules alcalines durent plus longtemps que les cellules acides parce que l'anode de zinc est moins sujette à la corrosion en milieu basique qu'en milieu acide.

Il existe d'autres types de cellules sèches. Ainsi, dans la cellule à l'argent, l'anode est en zinc et la cathode utilise Ag_2O comme agent oxydant dans un milieu basique. Dans la cellule au mercure qui alimente souvent les calculatrices, l'anode est en zinc et la cathode utilise le HgO comme agent oxydant dans un milieu basique. Un autre type de cellule sèche très important est la cellule au nickel-cadmium, dans laquelle les réactions aux électrodes sont les suivantes :

A l'anode : $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 + 2\text{e}^-$

A la cathode : $\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$

Dans cette cellule, comme dans la batterie au plomb, les produits de la réaction adhèrent aux électrodes. On peut donc recharger une cellule au nickel-cadmium un grand nombre de fois.

Les batteries sont des accumulateurs électrochimiques. Elles sont capables de convertir de l'énergie électrique en un processus chimique réversible. Les piles ne sont pas des accumulateurs électrochimiques, car elles ne sont pas rechargeables. Leur fonction au sein d'un système technique est de stocker de l'énergie électrique pour la restituer ultérieurement. On les retrouve dans les appareils autonomes ou embarqués qui sont de plus en plus nombreux au quotidien : appareils photo, téléphones portables, lecteurs MP3, jouets, jeux électroniques, télécommandes, petit électroménagers, outillages portatifs, véhicules automobiles... Le principe de fonctionnement est basé sur la propriété qu'ont certains couples chimiques d'accumuler une certaine quantité d'électricité en modifiant leur structure moléculaire, et ceci de manière réversible (charge/décharge). On appelle batterie un ensemble d'accumulateurs électrique reliés entre eux, en série ou en parallèle selon la capacité ou la tension désirée. Pour une batterie, on parle souvent d'éléments ou de cellules.

2.2.2. Capacité d'un accumulateur électrique

Le types d'accumulateur les plus courants sont de type Plomb-acide, Ni-Cd (nickel-cadmium), Ni-MH (nickel-métal hydrure), Lithium-ion...

La capacité d'une batterie est mesurée, soit par sa charge électrique Q mesurée en Coulomb (C), soit par son énergie électrique E mesurée en Joule (J). Les unités pratiques du Coulomb et du Joule sont respectivement Ah et Wh.

2.2.3. Capacité de charge (électrique)

La charge électrique (ou capacité de charge) Q est la quantité d'électricité emmagasinée par l'accumulateur. Elle se mesure en Ah ou mAh, en multipliant un courant constant I par le temps de charge/décharge t . Cette capacité diminue au fur et à mesure de la vie de l'accumulateur.

$$Q = It$$

Le courant électrique I , exprimé en ampères (A), est la vitesse du flux de la charge électrique portée par les électrons. Le temps t est exprimé en secondes ou en heures (h). La charge électrique d'un électron est exprimée en Coulomb :

$$e = -1.6022 \times 10^{-19} C$$

Par exemple, quand vous lisez sur une batterie 10Ah, cela signifie que la batterie peut délivrer un courant électrique de 10A pendant une heure, ou 5A pendant deux heures, ou encore 1A pendant 10 heures.

2.2.4. Capacité d'énergie

L'énergie W stockée dans la batterie est égale à sa charge électrique Q multipliée par la tension moyenne U sous laquelle cette charge est déchargée. Énergie = Puissance x Temps

$$E = U.I.t = 1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Ampere} \times 1 \text{ seconde} = \text{Joule}$$

$$E = P \times t \text{ (Watt} \times \text{Seconde)}$$

$$1 \text{ Volt} = 1 \text{ Joule (J)} / 1 \text{ Coulomb} = 1 \text{ J/C}$$

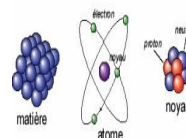
$$\text{Or, } 1C = 1A \times 1s$$

$$1 \text{ Volt} = 1J / (1A \times 1s)$$

Donc

$$E = \frac{1J}{1A} \times A \times h = 1J$$

Donc si on veut connaître la quantité de charge stockée dans une batterie ou la quantité d'énergie stockée dans une batterie, on doit regarder les indications en termes de Ah (ou mAh), ou en termes de Wh (ou mWh).



Exercices :

1. Une batterie de 12 Volts a une capacité de charge de 30Ah. a) Pendant combien de temps cette batterie peut délivrer un courant moyen de 5A ? b) Quelle est la capacité d'énergie de cette batterie en Wh ?

SOLUTION :

a) $Q = It$

$Q=30\text{Ah}$ et $I=5\text{A}$

Donc $t=Q/I = 30\text{Ah}/5\text{A}= 6$ heures

b) $E = U.I.t = 1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Ampere} \times 1 \text{ seconde} = \text{Joule}$

$E = 12\text{V} \times 5\text{A} \times 6\text{h}= 360 \text{ Wh}$

2. Une batterie de 6 Volts a une capacité d'énergie de 300 Wh. a) Quelle est la capacité de charge de cette batterie ? b) Quelle est le courant moyen que cette batterie peut délivrer si elle est utilisée en continue pendant 25 heures ?

SOLUTION :

a) $E = U.I.t = U \times Q$

Donc $Q = E/U = 300 \text{ Wh} / 6\text{V} = 50 \text{ Ah}$

b) $Q = I.t = 50 \text{ Ah}$

$I = Q/t = 50 \text{ A}/25\text{h} = 2\text{A}$

3. Une batterie NMH (Nickel Metal Hydride) de 1.2 V a une capacité de charge de 3000 mAh. La batterie est connectée sur un dispositif d'une résistance de 200 Ohm. a) Quelle est la quantité de courant qui circule dans le circuit ? b) Estimer pour combien de temps cette batterie peut supporter ce courant ? c) Quelle est la capacité d'énergie de cette batterie ?

SOLUTION :

a) Loi d'Ohm :

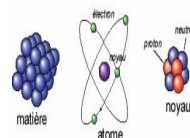
$U=RI$

$I = 1.2 \text{ V}/200 \text{ Ohm} = 0.006 \text{ A} = 6 \text{ mA}$

b) $t = Q/I = 3000\text{mAh}/6\text{mA} = 500$ heures

c) $E = UIt = 1.2 \text{ V} \times 0.006\text{A} \times 500 \text{ h} = 3.6 \text{ Wh}$

La même batterie est connectée sur un réseau électrique comprenant 5 ampoules de 5 watt, 8 tubes à néon de 20 watt, et trois interrupteurs qui consomment 0.5 watt chacune.



SOLUTION :

Puissance totale consommé $P = 25 + 160 + 1.5 = 186.5$ Watts

d) Quantité de courant qui circule dans le circuit est:

$$I = P/U = 186.5 \text{ Watt} / 1.2 \text{ V} = 155.4 \text{ A}$$

e) Le temps que cette batterie peut supporter ce courant est :

$$t = Q/I = 3 \text{ Ah} / 155.4 \text{ A} = 0.019 \text{ heure} = 69.49 \text{ s}$$

f) Sa capacité d'énergie est :

$$E = Vit = 1.2 \text{ V} \times 155.4 \text{ A} \times 0.019 \text{ h} = 3.6 \text{ Wh}$$

2.2.5. Application: L'électrolyse quantitative

L'électrolyse est la décomposition chimique de certaines substances en fusion ou en solution par le passage d'un courant électrique.

L'élaboration des fondements quantitatifs de l'électrolyse est principalement due à Michael FARADAY.

La quantité de réactif consommé ou de produit formé durant l'électrolyse est proportionnelle :

- à la masse molaire de la substance ;
- à la quantité de charge électrique utilisée et ;
- au nombre d'électrons transférés dans la réaction d'électrolyse.

La charge électrique totale qui circule dans une réaction d'électrolyse est alors le produit du courant et du temps pendant lequel il passe.

Charge électrique (Q) = Courant (C/s) x temps (s) = Ampère (A) x Temps (s)

Il nous faut cette expression et la constante de **Faraday (96485 C / mole d'électrons)** pour calculer les résultats quantitatifs des réactions d'électrolyse. La stratégie habituelle est exposée ci-dessous :

1F = 96485 C / mole d'électrons

- déterminer la quantité de charge, c'est-à-dire le produit du courant par le temps ;
- convertir la quantité de charge (C) en moles d'électrons : 1 mol d'é = 96485 C.
- utiliser une équation de demi-réaction pour relier les moles d'électrons aux moles de réactif ou de produit.

Par exemple, l'équation de demi-réaction : $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{ e}^- \rightarrow 1 \text{ Cu} (\text{s})$ donne le facteur 1 mol Cu / 2 mol e⁻.

- Convertir les moles de réactif ou de produit dans la quantité finale désirée (masse, volume d'un gaz, etc.).

Exercices

1. L'électrolyse peut servir à déterminer la teneur en or d'un échantillon. On dissout l'échantillon et tout l'or est converti en $\text{Au}^{3+} (\text{aq})$. La demi-réaction de réduction est :
- $$\text{Au}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow 1 \text{Au} (\text{s}).$$

Quelle masse d'or on pourra récupérer à la cathode par le passage d'un courant de 1.50 A pendant une heure ? Une mole de Au pèse 196.967g/mol.

SOLUTION :

Question : m_{Au}

Cherchons $Q = I \times t = 1.5 \text{ A} \times 3600 \text{ sec} = 5400 \text{ A.s} = \text{C (Coulomb)}$

Nombre de moles d'électrons = $Q/96485 \text{ C} = 5400 / 96485 = 0.055 \text{ moles d'électrons}$

Nombre de mole de Au = Nombres de moles d'électrons / 3 = $0.055 / 3 = 0.018 \text{ moles de Au}$

Or, une mole de Au pèse 196.967 g.

Donc, 0.018 moles de Au pèsent $0.018 \text{ mole} \times 196.967 \text{ g} \times \text{mole}^{-1} = 3.5 \text{ g de Au}$

2. Pendant combien de minutes doit-on effectuer l'électrolyse d'une solution de $\text{CuSO}_4 (\text{aq})$, en faisant passer un courant de 2.25 A pour qu'il se forme un dépôt de 1.00g de Cu (s) à la cathode ? Masse molaire du cuivre est 63.5 g/mol.

SOLUTION :

On cherche le temps t

Qu'avons-nous :

$I = 2.25 \text{ A}$

Masse de Cu formé $m_{\text{Cu}} = 1.00 \text{ g de Cu}$

$M_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ g. mole}^{-1}$

$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 1 \text{Cu} (\text{s})$

$n = m_{\text{Cu}} / M_{\text{Cu}} = 1.00 \text{ g} / 63.5 \text{ g. mole}^{-1} = 0.015748031 \text{ moles de Cu}$

On cherche le nombre de moles d'électrons équivalents à 0.015748031 moles de Cu

Moles d'électrons = $2 \times 0.015748031 = 0.031496062$

On cherche $Q = n \times 96485 \text{ C} = 0.031496062 \times 96485 \text{ C} = 3039.93 \text{ C} = 3039.93 \text{ As} = \text{It}$

$I = 2.25 \text{ A}$

$t = Q/A = 3039.93 \text{ As} / 2.25 \text{ A} = 1350.63 \text{ s} = 22.5 \text{ min}$

2.3. La conductivité électrique

Pour les électrolytes forts, la valeur de leur constante de dissociation théoriquement égale à l'infini, ne permet pas de distinguer leur force. On utilise pour cela leurs propriétés conductrices en déterminant leur conductivité γ (parfois notée χ). Celle-ci, inverse de la résistivité, ρ , se mesure avec une cellule de conductimétrie où les électrodes de platine délimitent un volume de solution de section σ , de longueur l et de résistance R .

$$R = \rho l / \sigma = 1 / \gamma \cdot l / \sigma \text{ ohms.}$$

Les valeurs expérimentales de γ (en Siemens/m) sont rapportées à l'unité de concentration molaire C (en mol.m^{-3}) :

$$\Lambda = \frac{\gamma}{C} \text{ (S.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)} : \text{c'est la conductivité molaire.}$$

Puisqu'on exprime généralement la concentration C en mol.l^{-1} :

$$\Lambda = \frac{\gamma}{1000 C} \text{ (S.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}.$$

Si γ est exprimé en S cm^{-1} :

$$\Lambda = \frac{1000 \gamma}{C} \text{ (S cm}^2\text{ mol}^{-1}\text{)}.$$

Lorsque la concentration tend vers 0 (dilution infinie), la valeur de Λ tend vers une limite Λ° ; cette conductivité molaire limite Λ° est de l'ordre de 0,01 à 0,05 $\text{S m}^2\text{mol}^{-1}$ pour les électrolytes forts. Les électrolytes faibles n'étant que faiblement ionisés, leurs conductivités molaires limites Λ° restent inférieures ou égales à 0.01 $\text{S m}^2\text{ mol}^{-1}$.

La méthode dite de conductimétrie différentielle consiste à suivre les variations de la conductivité de la solution électrolytique. Pour qu'une solution puisse donner lieu à un titrage conductimétrique, il faut que les réactions mises en jeu s'accompagnent d'un changement de nature ou de concentration des ions présents.

Soit un ion i contenu dans une solution placée dans un champ électrique $\vec{E}$:

- Le vecteur densité de courant $\vec{j}_i$ et la conductivité γ_i de cet ion obéissent à la loi d'Ohm :

$$\vec{j}_i = \gamma_i \vec{E} \text{ (en A).}$$

Sa mobilité électrique μ_i représente sa vitesse de déplacement $\vec{v}_i$ par unité de champ électrique $\vec{E}$.

$$\mu_i = \frac{\vec{v}_i}{\vec{E}} \text{ (en m}^2\text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)} ; \text{utiliser les valeurs absolues de } \vec{v}_i \text{ et } \vec{E}.$$

Le courant $\vec{j}$ est créé par les charges mobiles ρ_i circulant à la vitesse $\vec{v}_i$:

$$\vec{j} = \rho_i \vec{v}_i = \rho_i \mu_i \vec{E}$$

Dans une mole de solution :

$$\rho = \sum \rho_i = CzF$$

Où C= concentration de la solution en mol/m³

z = nombre de charge des ions

F= 96485 C mol⁻¹ : 1 faraday

En posant $\gamma = \sum_i \gamma_i$ et $\mu = \sum_i \mu_i$

$$\gamma = \rho\mu = CzF\mu \text{ (en S m}^{-1}\text{)}.$$

En désignant par $\lambda = F\mu$ la conductivité molaire ionique équivalente exprimée en S m² mol⁻¹ :

$$\gamma = Cz\lambda$$

Pour une solution contenant n sortes d'ions (γ est additif) :

$$\gamma(\text{S m}^{-1}) = 10^3 \sum_n C_n Z_n \lambda$$

Où C_n est la concentration en mol l⁻¹.

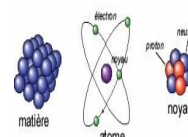
Une cellule de mesure permet de déterminer la résistance de la solution comprise entre 2 électrodes de surface σ m², distantes de 1 m. Les grandeurs l et σ sont caractéristiques de la cellule utilisée, leur rapport $K = \frac{l}{\sigma}$ est appelé constante de cellule.

La connaissance de K et de la température à laquelle on opère permet de faire des mesures absolues de conductimétrie (détermination de conductivité équivalente limite Λ° d'une solution, etc.) ; la connaissance de K n'est par contre pas nécessaire en conductimétrie différentielle.

La conductimétrie est le plus souvent bien adaptée aux titrages protométriques, car le passage par le point équivalent s'accompagne d'un changement de prédominance de la concentration des ions H₃O⁺_{aq} et OH⁻_{aq} de très grande mobilité.

Tableau : Conductivités molaires équivalentes limites de quelques ions en solution aqueuse (298K)

cations	Λ° (S m ² mol ⁻¹)	Anions	Λ° (S m ² mol ⁻¹)
H ₃ O ⁺	349,8 10 ⁻⁴	OH ⁻	199,2 10 ⁻⁴
K ⁺	73,5 10 ⁻⁴	Cl ⁻	76,3 10 ⁻⁴
Na ⁺	50,1 10 ⁻⁴	NO ₃ ⁻	71 10 ⁻⁴
NH ₄ ⁺	73,4 10 ⁻⁴	CH ₃ COO ⁻	40,9 10 ⁻⁴
Ag ⁺	61,9 10 ⁻⁴	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	80 10 ⁻⁴



$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$	$63,6 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{4} \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$111 \cdot 10^{-4}$
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	$59,5 \cdot 10^{-4}$		
$\frac{1}{3} \text{La}^{3+}$	$69,8 \cdot 10^{-4}$		

2.4. Les applications de la conductivité électrique

2.4.1. Autoprotolyse de l'eau

La conductivité molaire limite Λ° est égale à :

$$\Lambda^\circ = \frac{\gamma}{1000 C} \quad \text{lorsque la concentration } C \text{ mol l}^{-1} \text{ tend vers zéro.}$$

Dans l'eau pure, on a :

$$\Lambda^\circ = \lambda^\circ (\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}) + \lambda^\circ (\text{OH}^-_{\text{aq}})$$

Connaissant les valeurs (à 25°C) de la conductivité de l'eau pure :

$$\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ Sm}^{-1} \text{ et des conductivités molaires limites des ions } \text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} \text{ et } \text{OH}^-_{\text{aq}} :$$

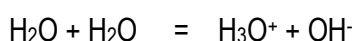
$$\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}) = 350 \cdot 10^{-4} \text{ Sm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda^\circ(\text{OH}^-_{\text{aq}}) = 200 \cdot 10^{-4} \text{ Sm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

On peut calculer la concentration molaire C des ions responsables de la conductivité de l'eau pure:

$$C = \frac{\gamma}{1000 [\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}) + \lambda^\circ(\text{OH}^-_{\text{aq}})]} = \frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{1000 \cdot 550 \cdot 10^{-4}} = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

La réaction d'autoprotolyse implique une concentration égale des deux ions.



$$C = [\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}] = [\text{OH}^-_{\text{aq}}] = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

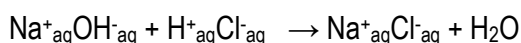
$$\text{D'où le produit ionique de l'eau } K_e \text{ (noté aussi } K_w) = [\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}][\text{OH}^-_{\text{aq}}] = 10^{-14}$$

2.4.2. Réactions acide-base

a) Réactions entre un acide fort et une base forte

Soit le dosage de HCl par NaOH

Considérons l'addition d'une solution de soude ($C_b \text{ mol l}^{-1}$) dans une solution d'acide chlorhydrique ($C_a \text{ mol l}^{-1}$) :



Premier cas : le dosage est effectué avec une solution concentrée de soude. On peut négliger l'effet de la dilution des espèces au fur et à mesure de l'addition de NaOH.

Dans pareil titrage, on définit le taux d'équivalence

$$X = \frac{C_b V_b}{C_a V_a}$$

$$2) \quad 0 < x < 1 \quad ([\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}] > [\text{OH}^-_{\text{aq}}])$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}] = C_a (1-x)$$

$$[\text{Cl}^-_{\text{aq}}] = C_a$$

$$[\text{Na}^+_{\text{aq}}] = C_a x$$

La conductivité de la solution est donnée par :

$$\gamma = 10^3 \sum_i C_i \lambda_i \quad (\text{S m}^{-1})$$

C_i : concentration de l'ion i en mol l^{-1}

λ_i : conductivité molaire équivalente de l'ion i (en $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$)

$$\gamma = 10^3 \{ [\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}] \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}} + [\text{Cl}^-_{\text{aq}}] \lambda_{\text{Cl}^-_{\text{aq}}} + [\text{Na}^+_{\text{aq}}] \lambda_{\text{Na}^+_{\text{aq}}} \}$$

$$\gamma = C_a 10^3 \{ (\lambda_{\text{Na}^+_{\text{aq}}} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}}) x + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}} + \lambda_{\text{Cl}^-_{\text{aq}}} \} \text{ en Sm}^{-1} \text{ (appelons cette équation } \alpha \text{)}$$

Au début, $x=0$

La conductivité est celle de l'acide fort.

$$\gamma = C_a 10^3 \{ \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}} + \lambda_{\text{Cl}^-_{\text{aq}}} \} \text{ (en Sm}^{-1} \text{)}$$

Au point équivalent, $x=1$

La conductivité est celle de NaCl formé.

$$\gamma = C_a 10^3 \{ \lambda_{\text{Na}^+_{\text{aq}}} + \lambda_{\text{Cl}^-_{\text{aq}}} \} \text{ en Sm}^{-1}$$

$$3) \quad x \geq 1 \quad ([\text{OH}^-_{\text{aq}}] > [\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}])$$

$$[\text{OH}^-_{\text{aq}}] = C_a (x-1)$$

$$[\text{Cl}^-_{\text{aq}}] = C_a$$

$$[Na^+_{aq}] = Ca \times$$

$$\gamma = Ca \cdot 10^3 \left\{ \left(\lambda_{OH^-_{aq}} + \lambda_{Na^+_{aq}} \right) x - \lambda_{OH^-_{aq}} + \lambda_{Cl^-_{aq}} \right\} \text{ en } Sm^{-1} \text{ (appelons cette équation } \alpha').$$

Deuxième cas : le dosage est effectué avec une solution basique relativement diluée.

Nous devons tenir compte de l'effet de la dilution.

$$[Na^+_{aq}] = \frac{xCa}{1+xCa/Cb} \quad \text{et} \quad [Cl^-_{aq}] = \frac{Ca}{1+xCa/Cb}$$

$$1) \quad 0 \leq x \leq 1 \quad [H_3O^+_{aq}] = \frac{CaVa(1-x)}{Va+Vb} = \frac{Ca(1-x)}{1+xCa/Cb}$$

$$\gamma = \frac{Ca \cdot 1000}{1+xCa/Cb} \left\{ \left(\lambda_{Na^+_{aq}} - \lambda_{H_3O^+_{aq}} \right) x + \lambda_{H_3O^+_{aq}} + \lambda_{Cl^-_{aq}} \right\} \text{ en } S.m^{-1} \text{ (soit une équation *)}.$$

$$2) \quad x \geq 1 \quad [OH^-_{aq}] = \frac{CaVa(x-1)}{Va+Vb} = \frac{Ca(x-1)}{1+xCa/Cb}$$

$$\gamma = \frac{Ca \cdot 1000}{1+xCa/Cb} \left\{ \left(\lambda_{OH^-_{aq}} + \lambda_{Na^+_{aq}} \right) x - \lambda_{OH^-_{aq}} + \lambda_{Cl^-_{aq}} \right\} \text{ en } Sm^{-1} \text{ (soit une équation **)}.$$

Lorsque $x=0$, l'équation (*) devient :

$$\gamma = 1000Ca \left\{ \left(\lambda_{H_3O^+_{aq}} + \lambda_{Cl^-_{aq}} \right) \right\} \text{ en } Sm^{-1}$$

Lorsque $x=1$, les équations (*) et (**) donnent :

$$\gamma = \frac{Ca \cdot 1000}{1+xCa/Cb} \left\{ \lambda_{Na^+_{aq}} + \lambda_{Cl^-_{aq}} \right\} \text{ en } Sm^{-1}$$

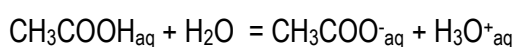
Les fonctions $\gamma=f(x)$ sont linéaires pour les équations α et α' mais ne le sont pas pour les relations (*) et (**).

Le terme $\frac{1}{1+xCa/Cb}$ caractérisant l'effet de dilution supprime la linéarité des courbes de conductivité. Pour corriger cet effet de dilution, il suffit de linéariser les résultats expérimentaux en traçant $\gamma' = \gamma(1+x\frac{Ca}{Cb})$.

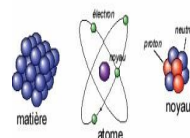
b) Réactions entre un acide faible et une base forte

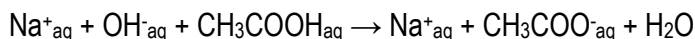
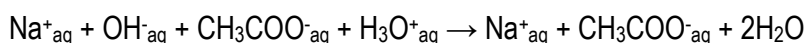
Soit le dosage de l'acide acétique par NaOH.

En solution aqueuse, l'acide acétique est peu dissocié ; néanmoins une faible quantité d'ions $CH_3COO^-_{aq}$ coexistent avec CH_3COOH_{aq} .



Lors de l'addition de soude, on observe les deux réactions suivantes:





Au début, la première de ces réactions domine ; la disparition de $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$ est le phénomène déterminant. Cet effet est d'autant plus accentué que l'acide est plus dissocié.

Dans un second stade, la seconde réaction domine ; l'augmentation de concentration de $\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$ fait rétrograder l'équilibre d'ionisation de CH_3COOH . En négligeant l'effet de dilution, on obtient :

$$\gamma = 10^3 \text{Ca} \times \left\{ (\lambda_{\text{Na}^+_{\text{aq}}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}}) \right\} \text{ en Sm}^{-1}.$$

La conductivité croît linéairement avec x au fur et à mesure de la formation d'éthanoate (acétate) de sodium.

Au point équivalent, $x=1$, on a formé quantitativement Na^+_{aq} et $\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$ tel que :

$$[\text{Na}^+_{\text{aq}}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}] = \text{Ca}$$

$$\text{et } \gamma = 10^3 \text{Ca} \left\{ (\lambda_{\text{Na}^+_{\text{aq}}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}}) \right\} \text{ en Sm}^{-1}.$$

Après le point équivalent ($x > 1$), la conductivité est liée aux concentrations suivantes :

$[\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}] = \text{Ca}$; $[\text{Na}^+_{\text{aq}}] = \text{Ca} \times x$ et $[\text{OH}^-_{\text{aq}}] = \text{Ca} (x-1)$. A ce stade, la conductivité croît plus rapidement et correspond à l'équation suivante:

$$\gamma = 10^3 \text{Ca} \left\{ (\lambda_{\text{OH}^-_{\text{aq}}} + \lambda_{\text{Na}^+_{\text{aq}}}) x + (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}} - \lambda_{\text{OH}^-_{\text{aq}}}) \right\} \text{ en Sm}^{-1}.$$

c) Réactions entre un acide fort et une base faible

Soit le dosage de HCl par NH_3 .

La réaction est la suivante : $\text{NH}_3_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{NH}_4^+_{\text{aq}} \text{Cl}^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$

Avant le point d'équivalence, $0 < x < 1$

La solution contient les ions Cl^-_{aq} , $\text{NH}_4^+_{\text{aq}}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$

$$[\text{Cl}^-_{\text{aq}}] = \frac{\text{CaVa}}{\text{Va} + \text{Vb}} = \frac{\text{CaCb}}{\text{Cb} + x\text{Ca}}$$

$$[\text{NH}_4^+_{\text{aq}}] = \frac{\text{CbVb}}{\text{Va} + \text{Vb}} = x \frac{\text{CaCb}}{\text{Cb} + x\text{Ca}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}] = \frac{\text{CaVa} - \text{CbVb}}{\text{Va} + \text{Vb}} = \frac{\text{CaCb}(1-x)}{\text{Cb} + x\text{Ca}}$$

La conductivité est donnée par la relation :

$$\gamma = \frac{1000CaCb}{Cb+xCa} \left\{ (1-x)\lambda_{H_3O^+_{aq}} + x\lambda_{NH_4^+_{aq}} + \lambda_{Cl^-_{aq}} \right\} \text{ en Sm}^{-1}.$$

La conductivité décroît rapidement au fur et à mesure que $H_3O^+_{aq}$ disparaît.

Au point équivalent, HCl est quantitativement transformé en $NH_4^+_{aq}$, Cl^-_{aq} .

$$\gamma = \frac{1000CaCb}{Cb+Ca} \left\{ \lambda_{NH_4^+_{aq}} + \lambda_{Cl^-_{aq}} \right\} \text{ en Sm}^{-1}.$$

Après le point équivalent ($x > 1$), seule $[NH_3]$ augmente avec x et comme NH_3 , base faible n'est pratiquement pas associée au proton pour donner $NH_4^+_{aq}$, la conductivité de la solution reste sensiblement constante.

d) Réactions entre un acide faible et une base faible

Soit le dosage de HCN par NH_3 . HCN est suffisamment faible (pK de $HCN/CN^- = 9,3$) pour qu'on puisse le considérer comme non dissocié en solution aqueuse.

La réaction : $HCN + NH_3 \rightarrow NH_4^+CN^-$ montre que la conductivité croît avec l'apparition des espèces ioniques jusqu'au point d'équivalence.

$$[CN^-_{aq}] = [NH_4^+_{aq}] = \frac{CbVb}{Va+Vb} = \frac{xCaCb}{Cb+xCa}$$

$$\gamma = \frac{1000CaCb x}{Cb+xCa} \left\{ \lambda_{CN^-_{aq}} + \lambda_{NH_4^+_{aq}} \right\} \text{ en Sm}^{-1}.$$

Après le point d'équivalence, l'addition de NH_3 ne modifie pratiquement pas la conductivité de la solution.

2.5. La cellule électrochimique

2.5.1. Constitution d'une cellule électrochimique

Une cellule électrochimique est un générateur qui transforme de l'énergie chimique fournie par une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie électrique.

Une réaction d'oxydoréduction repose sur un transfert d'électrons d'un agent réducteur à un agent oxydant. Rappelons qu'une oxydation consiste en une perte d'électrons (augmentation du nombre d'oxydation) et une réduction en un gain d'électrons (diminution du nombre d'oxydation).

La réaction globale qui se produit dans une cellule électrochimique reflète la superposition de deux demi-réactions :

-une oxydation à l'anode : $M \rightarrow M^{m+} + m e^-$

-une réduction à la cathode : $N^{n+} + n e^- \rightarrow N$

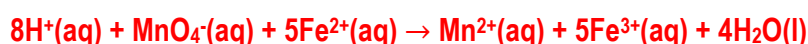
Une cellule est composée de :

- Deux compartiments séparés appelés demi-cellules contenant chacun une électrode (matériau conducteur, en général des métaux ou du carbone) et une solution électrolytique ;
- Un pont salin ou une paroi poreuse reliant les 2 demi-cellules.

Chaque demi-cellule est composée des espèces d'un couple oxydant/réducteur. Souvent le couple est formé d'un ion métallique M^{n+} et du métal M. L'électrode est alors constituée du métal M. Dans certains cas, l'électrode est constituée d'un matériau conducteur inerte (ex : graphite). L'oxydant et le réducteur du couple sont alors dans la solution. Le pont salin est constitué d'un tube en U creux rempli d'une solution gélifiée conductrice concentrée (ou d'une feuille de papier imbibé d'une solution conductrice).

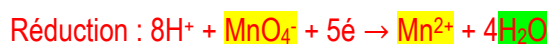
2.5.2. Processus de transformation de l'énergie chimique en énergie électrique

Pour comprendre comment on peut utiliser une réaction rédox pour produire du courant, considérons la réaction entre MnO_4^- et Fe^{2+} :



Dans cette réaction, Fe^{2+} est oxydé et MnO_4^- réduit ; les électrons passent de Fe^{2+} (agent réducteur) à MnO_4^- (agent oxydant).

Les demi-réactions correspondantes sont les suivantes :



Oxydation : $5 (Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-)$, le facteur 5 signifie que cette demi-réaction (oxydation) a lieu 5 fois chaque fois que celle de la réduction se produit une seule fois. La réaction globale équilibrée est la somme des deux demi-réactions.

Quand la réaction entre MnO_4^- et Fe^{2+} a lieu en solution, il y a transfert direct des électrons entre les réactifs qui entrent en collision. On ne tire alors aucun travail utile de l'énergie chimique libérée par cette réaction, cette énergie est plutôt libérée sous forme de chaleur.

Comment peut-on dans ce cas utiliser cette énergie ?

La solution consiste à séparer physiquement l'agent oxydant de l'agent réducteur, ce qui oblige les électrons à emprunter un fil conducteur pour aller d'un compartiment à l'autre. On peut alors acheminer **le courant produit par le déplacement des électrons dans un appareil**, comme un moteur électrique, et en tirer un travail utile.

Soit le système illustré à la figure suivante :

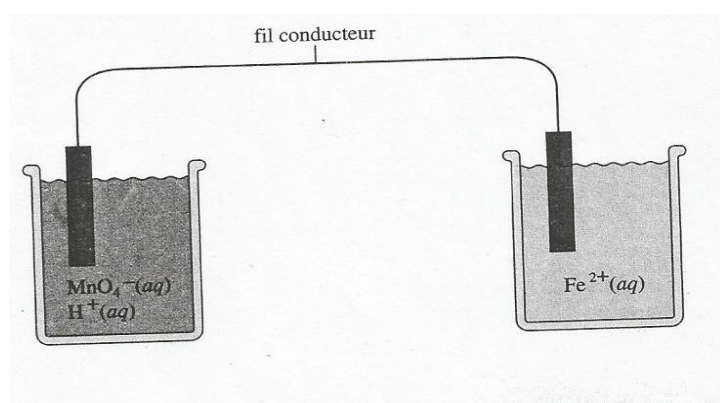


Figure 2.2 : Représentation schématique d'une méthode qui permet de séparer les ions réducteurs des ions oxydants au cours d'une réaction rédox.

Tel qu'il est illustré, l'appareil ne permet pas le passage des électrons. En effet, lorsqu'on connecte les fils des deux compartiments, le courant circule un instant puis s'arrête à cause de l'accumulation des charges dans les deux compartiments. De fait, si les électrons passaient du compartiment de droite à celui de gauche, il y aurait dans cette dernière accumulation de charges négatives et, dans celui de droite, accumulation de charges positives. La réalisation d'une telle séparation de charges nécessitant une grande quantité d'énergie, les électrons ne peuvent circuler. On peut cependant résoudre ce problème en gardant les compartiments en communication sans pour autant leur permettre de se mélanger, de sorte que les ions peuvent se déplacer et maintenir la charge nette dans chaque solution égale à zéro. On utilise ainsi un pont électrolytique ou un disque poreux reliant les deux compartiments.

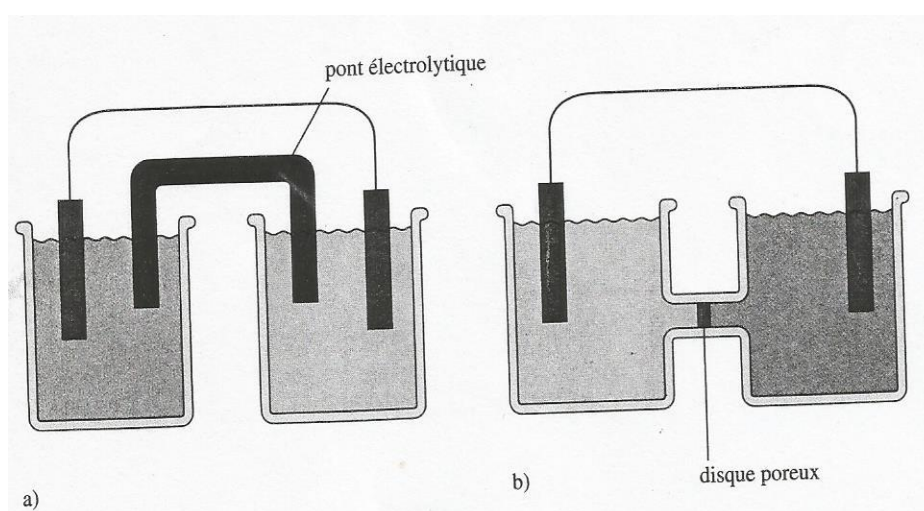


Figure 2.3 : Illustration d'un pont électrolytique (a) ou un disque poreux (b) reliant les deux compartiments d'une cellule électrochimique.

Ainsi, **une cellule électrochimique comporte** : a) soit un pont électrolytique, b) soit un disque poreux. Un pont électrolytique est constitué d'un gel imprégné d'un électrolyte fort. Un disque poreux possède de minuscules trous qui laissent passer les ions.

Une fois le déplacement des ions obtenu, le circuit est complet. Les électrons circulent dans le fil conducteur et les ions circulent par le pont électrolytique ou par le disque poreux. C'est là l'essentiel d'une cellule électrochimique dans laquelle l'énergie chimique est transformée en énergie électrique. Dans une cellule électrochimique, la réaction (transfert d'électrons) a lieu à la surface de l'électrode. Rappelons que **l'électrode où a lieu l'oxydation est appelée l'anode** et celle où a lieu la réduction, la **cathode** tel que le présente la figure suivante.

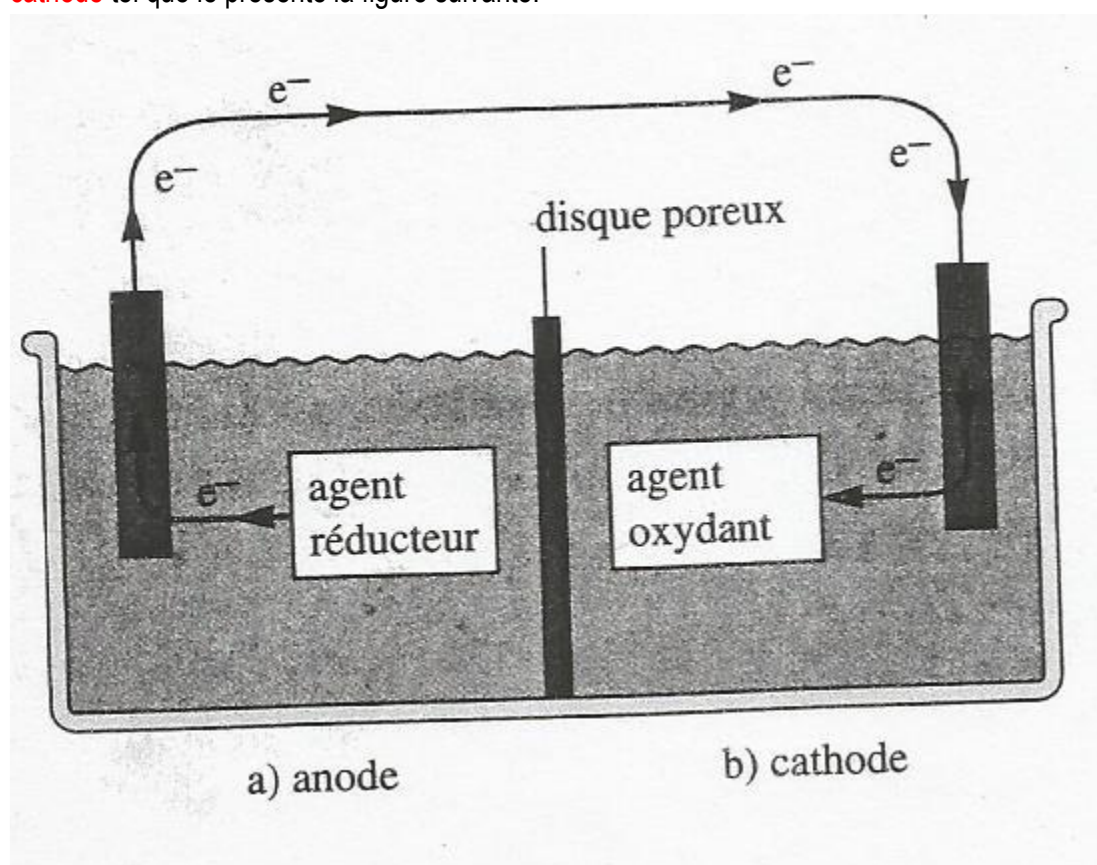
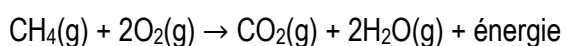


Figure 2.4 : Illustration de l'anode et de la cathode d'une cellule électrochimique

2.6. Les cellules à combustibles

Une cellule à combustible est un accumulateur particulier. Une cellule à combustible est une cellule électrochimique dans laquelle il y a un apport continu de réactifs. Comme illustration de son fonctionnement, considérons la réaction d'oxydoréduction du méthane par l'oxygène (réaction exothermique) :



En général, on utilise l'énergie libérée par cette réaction pour chauffer les maisons ou pour faire fonctionner des moteurs. Dans une cellule à combustible basée sur cette réaction, on utilise l'énergie libérée pour produire **un courant électrique**. Les électrons passent ainsi de l'agent réducteur, CH_4 , à l'agent oxydant, O_2 , en empruntant un fil conducteur.

Soit une cellule à combustible basée sur la réaction de l'oxygène avec l'hydrogène (pour former de l'eau) : $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Les réactions des demi-cellules sont :

A l'anode : $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

A la cathode : $4\text{e}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$

Grâce aux recherches menées par le programme spatial américain dans le cadre des missions Apollo, on a mis au point pour les véhicules spatiaux une cellule qui pesait environ 250kg. Les cellules à combustibles ne sont pas utilisables comme source portable de courant. Les recherches actuelles concernant la puissance électrochimique portable portent sur la mise au point d'accumulateurs rechargeables dont le rapport puissance/poids soit élevé.

Les cellules à combustibles sont donc utilisables comme sources de courant **non portatives**. Par exemple, dans la ville de New York, une centrale électrique est équipée de cellules à combustibles hydrogène-oxygène qu'on peut rapidement utiliser en cas de demande accrue d'électricité. On produit l'hydrogène nécessaire à ces cellules en réalisant la décomposition du méthane contenu dans le gaz naturel. Il existe également une centrale de ce type en fonction à Tokyo.

2.7. La polarographie

2.7.1. Définition

La polarographie est une voltampérométrie (une méthode électrochimique qui est basée sur la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué à une microélectrode) effectuée à l'aide d'une électrode à gouttes de mercure.

Les électrodes de travail dont les aires sont inférieures à quelques millimètres carrés sont appelées microélectrodes. Les électrodes dont les aires sont plus petites que quelques micromètres carrés sont parfois appelées ultramicroélectrodes.

2.7.2. Caractéristiques et usages de la polarographie

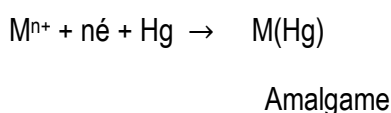
La polarographie diffère des autres types de voltampérométrie par sa microélectrode de travail qui est une électrode à gouttes de mercure. La polarographie est la plus ancienne et établie des techniques électro-analytiques bien qu'elle ne soit peut être pas la plus pratique. Les restrictions imposées dans plusieurs pays sur l'utilisation du Hg en laboratoire la rendent désuète.

L'avantage principal de la polarographie est la reproductibilité des mesures due au fait que chaque mesure se fait sur une électrode fraîchement formée. Le désavantage majeur de cette technique est lié au fait que le Hg s'oxyde facilement.

L'électrode au Hg est surtout utilisée pour l'étude des réductions, et en particulier des réductions d'ions métalliques dont la forme réduite forme un amalgame avec le Hg.

De façon générale, les techniques polarographiques sont utilisables lorsque la solution à étudier contient une ou plusieurs espèces réductibles ou oxydables à une électrode ; les concentrations des espèces à analyser étant inférieures à $10^{-3}M$.

Dans le cas d'un cation métallique par exemple, la réduction sur l'électrode à gouttes de Hg tombantes suit la réaction électrochimique suivante :



2.7.3. Types de polarographie

On distingue divers types de polarographie :

- polarographie continue par échelon avec échantillonnage
- polarographie à impulsion d'amplitude croissante
- polarographie à impulsion différentielle

2.7.4. Principe de la polarographie

On dispose dans une cellule d'électrolyse de 3 électrodes qui plongent dans la solution à étudier :

- une électrode de référence, électrode au calomel saturé
- une électrode auxiliaire (anode), une électrode de platine
- une électrode de travail : cathode, électrode à gouttes de Hg constituée par un capillaire de faible diamètre (20 à 50mm) alimenté par une colonne de Hg.

Cette électrode de travail (à gouttes de Hg) est la plus couramment utilisée en polarographie pour plusieurs raisons :

- le renouvellement constant de la surface permet d'obtenir des courbes reproductibles ;
- le Hg est inaltéré en milieu acide et basique : l'électrode peut être utilisée sans risque d'électrolyse du solvant de -2,0V à 0,2V par rapport à l'électrode au calomel saturé.
- l'utilisation de cette électrode permet de réaliser une petite électrode instantanément polarisable avec des courants très faibles rarement supérieurs à 10mA. Seule une infime partie de la substance

électroactive subit la réaction électrochimique et la concentration de la solution restera constante. Il est ainsi possible de répéter l'électrolyse avec une même solution un très grand nombre de fois.

La polarographie est une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Le courant de diffusion (i_d) est proportionnel à la concentration de l'analyte (C):

$$i_d = kC$$

Le courant moyen de diffusion durant la vie de la goutte (exprimé en microampères) est relié à la concentration de l'analyte (substance réductible ou oxydable) par la relation d'Ilkovic :

$$i_d = 607 n m^{2/3} t^{1/6} D^{1/2} C$$

où n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée ; m est le débit du Hg en

mg s^{-1} ; t est le temps de vie de la goutte en s ; D est le coefficient de diffusion de la substance entrant en réaction en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; C est la concentration de la substance en millimole. l^{-1} .

Les courbes obtenues en polarographie se présentent sous forme de vagues dont la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration de l'espèce tandis que le potentiel de demi-palier est caractéristique de cette espèce.

La figure suivante illustre des polarogrammes d'une solution 1M en HCl et $5 \cdot 10^{-4}$ M en Cd^{2+} (A) et d'une solution 1M en HCl (B).

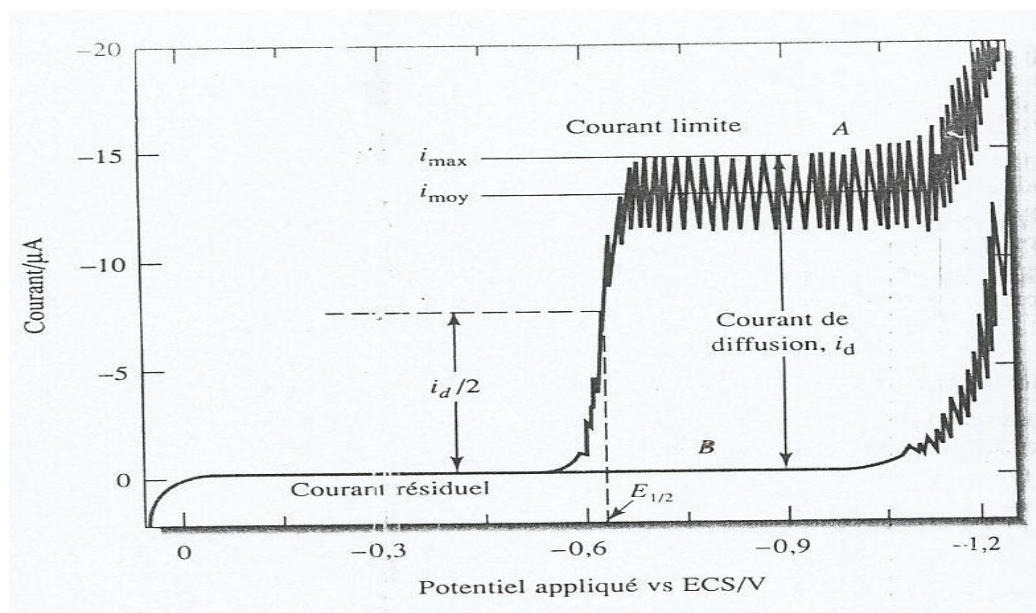


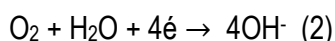
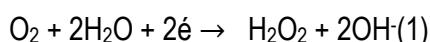
Figure 2.5 : Polarogrammes d'une solution 1M en HCl et $5 \cdot 10^{-4}$ M en Cd^{2+} (A) et d'une solution 1M en HCl (B).

Le courant de diffusion est le courant de plateau observé en polarographie lorsque la valeur du courant n'est plus limitée que par la vitesse de diffusion du réactif vers la surface de l'électrode de Hg à gouttes tombantes.

Le courant résiduel est lié aux traces d'impuretés présentes dans le blanc ainsi qu'au flux d'électrons qui charge les gouttes de Hg par rapport à la solution. Ce courant peut être négatif ou positif.

2.7.5. Influence de l'oxygène dissous

L'oxygène dissous réductible à l'électrode à gouttes de Hg donne 2 paliers bien distincts correspondant à la réduction de cet élément en 2 étapes selon le processus suivant :



Ceci présente en polarographie un inconvénient sérieux et il est donc nécessaire d'éliminer l'oxygène dissous par barbotage d'azote : faire passer un courant d'azote dans la solution pendant environ 5 minutes. Toutes les mesures sont effectuées après barbotage et sous atmosphère d'azote.

2.7.6. Limites de la polarographie

Relevons les limites sous deux aspects :

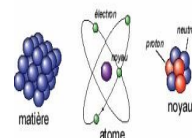
-sensibilité : la polarographie classique est limitée vers les faibles concentrations de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6}M .

-pouvoir de séparation : pour que 2 vagues polarographiques soient dissociables, il faut que la différence entre les potentiels de demi-vague soit supérieure à 100 à 200mV.

Conclusion

Parmi les nombreuses méthodes physicochimiques à la disposition de l'analyste, la polarographie occupe une place particulière car ses applications peuvent être extrêmement variées ; aussi bien dans le domaine de l'analyse minérale que dans celui de l'analyse organique.

La polarographie est donc particulièrement adaptée à la détermination quantitative des traces et ses applications sont nombreuses : contrôle du degré de pollution des eaux, contrôle de la qualité des produits finis ou des traces, contrôle des matières premières dans l'industrie pharmaceutique ou cosmétologique, détermination quantitative de certains constituants d'alliages dans le domaine de la métallurgie, analyses toxicologiques, etc.



CHAPITRE III:

EQUILIBRES DES PHASES

3.1. Introduction

L'ébullition, la congélation, la conversion du graphite en diamant sont des exemples de transition ou de changements de phases sans modification de composition chimique. Les changements de phases surviennent dès qu'un solide se transforme en liquide ou un liquide en vapeur ou lorsqu'une phase solide se transforme en une autre (conversion du graphite en diamant). Les changements de phase ont aussi une importance du point de vue géologique car le carbonate de calcium se dépose généralement sous forme d'**aragonite** mais il se transforme ensuite graduellement en une autre forme cristalline, la **calcite**.

Les systèmes à température et pression constantes ont tendance à ajuster leur énergie de Gibbs au plus bas niveau possible. La fonction de Gibbs (physicien américain 1839-1903) définit une fonction d'état (enthalpie libre) :

$G=H - TS$ où H : enthalpie, S : entropie et T : température absolue (K).

L'**enthalpie libre** est définie de telle sorte que sa variation ΔG au cours d'une transformation spontanée est négative. On l'appelle aussi **potentiel thermodynamique** à pression et à température constantes.

Au cours d'une transformation spontanée s'effectuant à pression et température constantes, l'enthalpie libre d'un système ne peut que diminuer ; lorsque sa valeur atteint un minimum, le système parvient à un état d'équilibre.

Ainsi, à une température et sous une pression données, si l'énergie de GIBBS de la phase solide d'un corps est inférieure à celle de sa phase liquide, c'est le solide qui est la phase thermodynamiquement stable et le liquide gèle ; en revanche, si l'inverse est vrai, la phase liquide est thermodynamiquement stable et le solide fond.

Sous une pression donnée, l'énergie de GIBBS d'une phase (liquide par exemple) diminue à mesure que la température augmente, jusqu'au point où l'énergie devient inférieure à l'énergie de GIBBS d'une autre phase (solide par exemple).

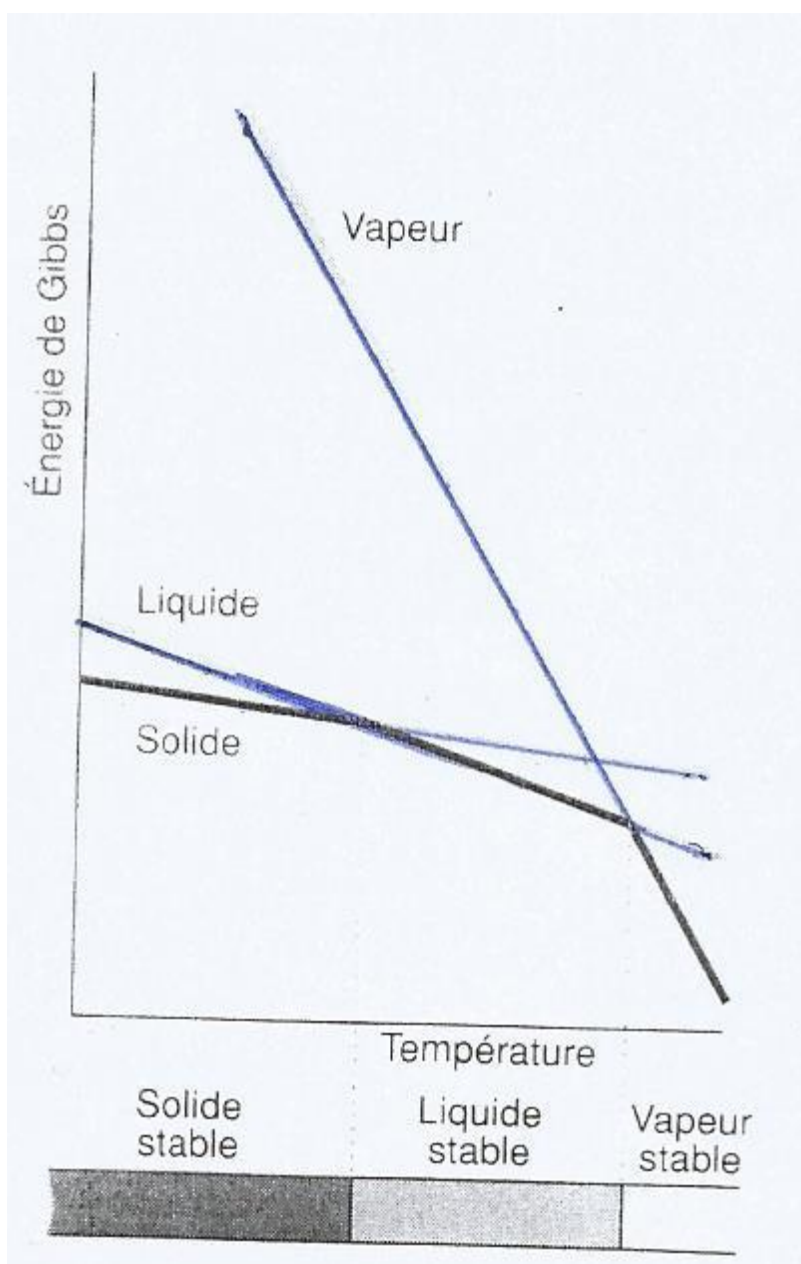


Figure 3.1 : Variation de l'énergie de GIBBS avec la température

L'énergie de Gibbs des phases diminue lorsque la température augmente, mais celle de la vapeur décroît plus rapidement que celle du liquide, et celle du liquide plus vite que celle du solide. Il y a par conséquent des domaines de température au dessus desquels c'est la forme solide, liquide ou vapeur d'un corps qui a la plus basse énergie de Gibbs et qui est de ce fait la plus stable.

A la température de transition, les énergies de Gibbs de deux phases sont identiques ($\Delta G=0$) et aucune des deux phases n'a tendance à se transformer. A cette température, les deux phases sont donc en équilibre. Une transition de phases spontanée du point de vue thermodynamique peut se produire tellement lentement que, dans la pratique, elle est négligeable. Dans les gaz et les liquides, la mobilité

des molécules autorise des transitions de phases rapides, mais dans les solides, l'instabilité thermodynamique peut être figée et la phase thermodynamiquement instable peut subsister des milliers d'années (exemple : conversion du diamant en graphite).

3.2. Les diagrammes de phases d'un corps

3.2.1. Le diagramme de phase

Le diagramme de phases d'un corps est une représentation graphique des conditions de température et de pression auxquelles ses différentes phases sont thermodynamiquement stables. L'illustration suivante montre un diagramme de phases type où l'on peut voir les domaines de température et de pression pour lesquels chaque phase est la plus stable. Les frontières de phases (au nombre de trois sur le diagramme) représentent les valeurs de la pression et de la température pour lesquelles les deux phases séparées par la ligne sont en équilibre.

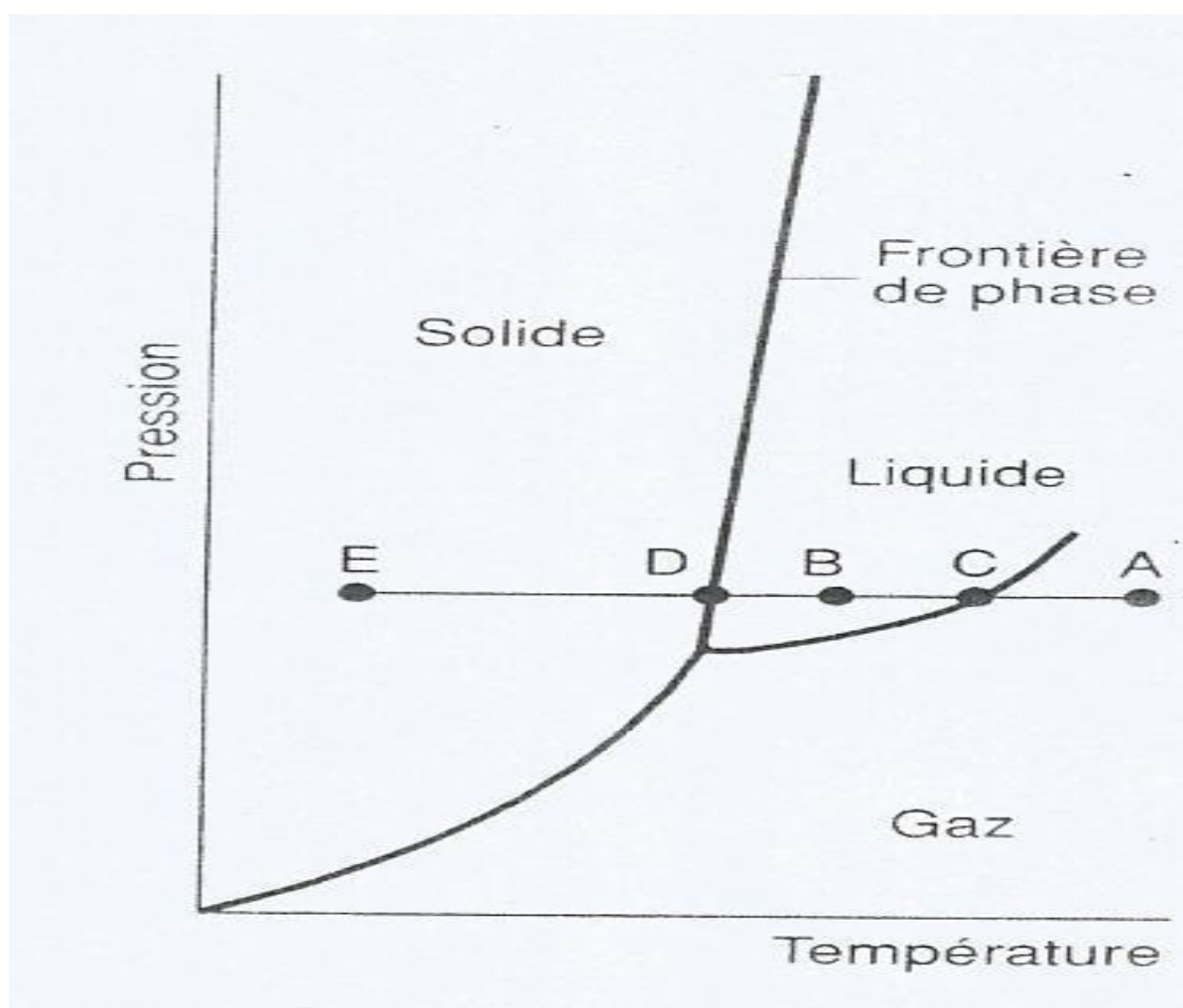


Figure 3.2 : Diagramme de phases type illustrant les frontières de phases

Au point A, la phase gazeuse est thermodynamiquement la plus stable alors qu'en B c'est la phase liquide qui est la plus stable. Les limites entre les domaines appelées frontières indiquent les valeurs de p et T pour lesquelles les deux phases sont en équilibre. Si l'on étudie par exemple un système caractérisé par une pression et une température correspondant au point C, le liquide et sa vapeur sont en équilibre. En réduisant la température à pression constante, on déplace le système vers le point B où le liquide est la phase thermodynamiquement stable. Lorsqu'on atteint la température du point D, la phase solide et la phase liquide sont alors en équilibre. En réduisant encore la température, on oriente le système vers le domaine où le solide est la phase thermodynamiquement stable. La frontière liquide-gaz représente simplement la pression de vapeur en fonction de la température. La pression de vapeur de sublimation des solides est souvent inférieure à la pression de vapeur des liquides. La transition entre deux phases solides est plus difficile à déceler. On fait appel à l'analyse thermique exploitant le fait qu'une libération de chaleur accompagne les transitions. On refroidit un échantillon en contrôlant sa température. Au moment où la transition se produit, il y a dégagement de chaleur et le refroidissement cesse jusqu'au moment de traverser la transition.

La figure suivante représente la courbe de refroidissement correspondant au segment B-E. Le palier D correspond à une pause dans la chute de température au cours de laquelle le liquide gèle et libère son enthalpie de transition.

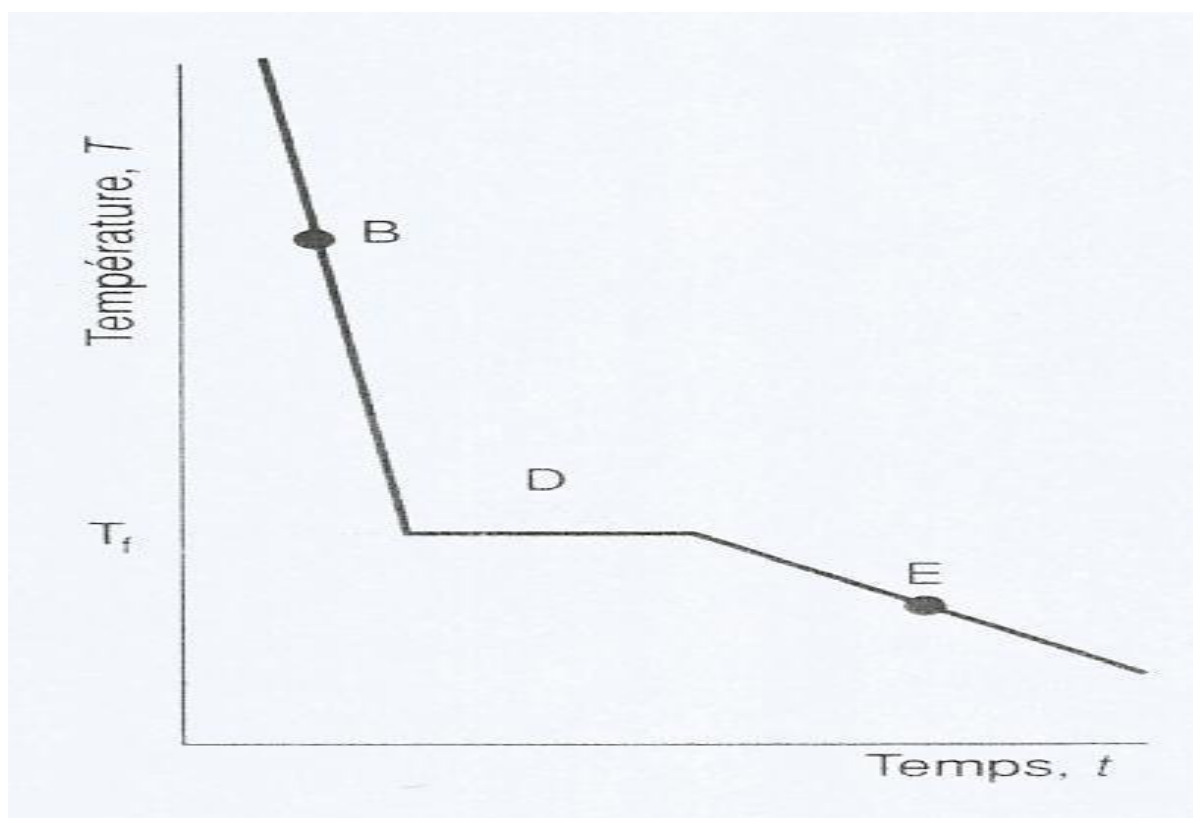


Figure 3.3 : Courbe de refroidissement illustrant le point de fusion

Le palier permet de situer T_f (température de fusion) même si la transition ne peut pas être observée visuellement.

La température de transition apparaît nettement sur la courbe et elle permet de marquer un point sur le diagramme de phases. On peut ensuite faire varier la pression et déterminer la température de transition correspondante. Tout point situé sur une frontière de phases représente une pression et une température où il y a équilibre dynamique entre les deux phases. Un état d'équilibre dynamique est un état dans lequel un processus direct a lieu à la même vitesse que le processus inverse ; bien qu'il puisse y avoir une activité importante au niveau moléculaire, il n'y a pas de transformation globale.

Exemple : Pour la frontière liquide-vapeur : équilibre dynamique où la condensation et la vaporisation se produisent à des vitesses concordantes, il n'y a pas de variation globale du nombre de molécules dans la vapeur et donc, pas de modification nette de la pression. De la même façon, un point de la courbe solide-liquide représente les conditions de pression et de température dans lesquelles les molécules s'échappent continuellement de la surface du solide et contribuent à constituer le liquide. La vitesse de ce phénomène est exactement égale à la vitesse à laquelle les molécules déjà présentes dans le liquide s'installent à la surface du solide contribuant à former la phase solide.

3.2.3. Points caractéristiques du changement de phase

La température à laquelle la pression de vapeur d'un liquide est égale à la pression externe est la **température d'ébullition** (T_{eb}). La température d'ébullition est dite **normale** lorsque la pression externe est de 1 atmosphère.

Si l'on opère dans un récipient clos, à mesure que la pression de vapeur augmente, la densité de vapeur augmente aussi car la phase gazeuse comporte un plus grand nombre de molécules. En élevant encore la température, on arrive à un point où la densité de vapeur est égale à celle du liquide restant. A ce stade, la surface séparant les deux phases disparaît et la température correspondante est appelée **température critique**, T_c . La pression de vapeur à la température critique est dite **pression critique**, P_c . La température critique et la pression critique déterminent ensemble le **point critique du corps**. La phase singulière qui ressemble à un gaz et peut être aussi dense qu'un liquide normal correspond à ce qu'on appelle un **fluide supercritique**. La température à laquelle les phases liquide et solide d'un corps coexistent en équilibre sous une pression donnée est la **température de fusion** (T_f). Elle est la même que la **température de congélation**. Quand la pression sur l'échantillon est de 1 atmosphère, on a le point de fusion normal ou point de congélation normal.

Un liquide gèle lorsque l'énergie des molécules du liquide est tellement faible qu'elles ne peuvent pas échapper aux forces d'attraction de leurs voisines et perdent leur mobilité. Il existe un ensemble de conditions dans lesquelles les trois phases différentes (solide, liquide, vapeur) coexistent en équilibre. Cet ensemble de conditions est représenté par le **point triple** où se rejoignant les trois frontières de phases.

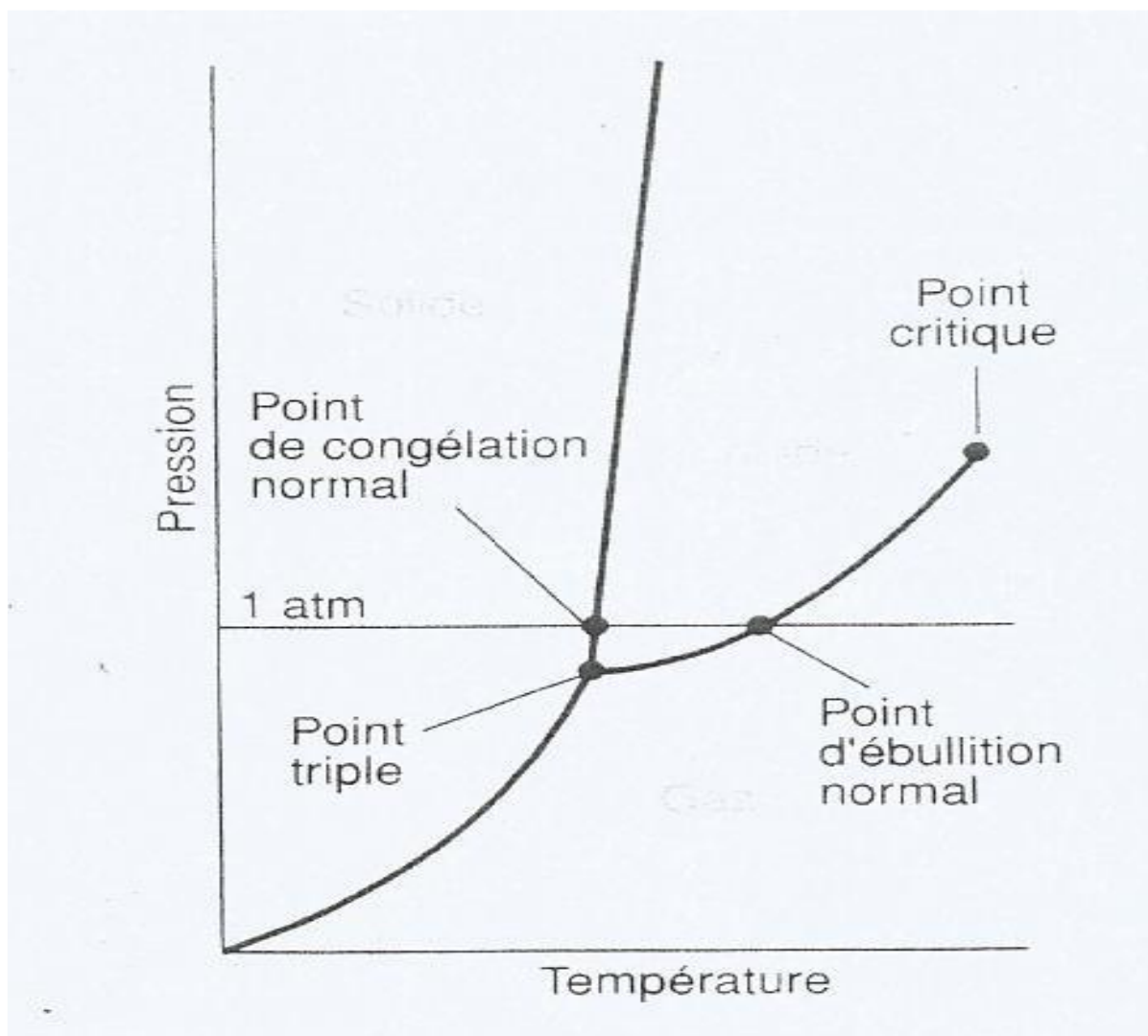


Figure 3.4 : Illustration des points significatifs d'un diagramme de phases

Le point triple d'un corps pur est une propriété physique caractéristique de ce corps. Le point triple de l'eau est situé à 273,16K et 611Pa. Au point triple, les vitesses des processus directs et inverses sont égales (sans être nécessairement identiques).

Solide $\leftrightarrow$ Vapeur Solide $\leftrightarrow$ Liquide Liquide $\leftrightarrow$ Vapeur

Le point triple et le point critique sont des caractéristiques importantes d'un corps car elles servent de postes frontières délimitant la phase liquide.

Le point triple indique la plus basse température à laquelle le liquide peut exister. Le point critique indique la plus haute température à laquelle le liquide peut exister.

3.3. La règle de phases

1.3.1. Définitions

La règle des phases est comme l'un des résultats les plus précieux de la thermodynamique chimique. Cette règle a été établie par Josiah GIBBS et elle est applicable à **tout système à l'équilibre**. C'est une relation générale entre la variance (v), le nombre de constituants indépendants (C) et le nombre de phases à l'équilibre (P).

$$v = C - P + 2$$

La **variance** v d'un système est le nombre **de variables intensives** (exemple : pression, température, fraction molaire) que l'on peut modifier indépendamment sans changer le nombre de phases en équilibre. On parle aussi de nombre de degrés de liberté d'un système.

Variables et fonctions d'état

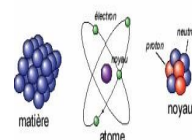
a) Grandeurs ou variables d'état

Un système est caractérisé par la donnée de grandeurs qui définissent l'état macroscopique du système. Ces grandeurs sont appelées variables d'état. Une relation mathématique qui relie des variables d'état est appelée équation d'état. Le volume V , la pression P , la température T sont des variables d'état. La loi des gaz parfaits ($PV = nRT$) est une équation d'état.

Un système physico-chimique est défini par la connaissance de toutes les variables d'état. Ces variables sont des variables physiques (P , T , V) et des variables chimiques fixant la composition du système (les quantités de matière de chacune des espèces). On distingue deux types de variables : les variables extensives et les variables intensives.

Considérons un système à **l'équilibre** (thermodynamique) et **homogène** (toutes les grandeurs qui caractérisent ce système ont même valeur en tout point du système). En sciences physiques, une **variable extensive** est une grandeur qui **est proportionnelle** à la quantité de matière **ou à la taille du système** que cette grandeur caractérise. On dit aussi d'une grandeur G qu'elle est extensive lorsque la somme des valeurs de cette grandeur pour deux systèmes disjoints est égale à la valeur de cette grandeur après réunion des deux systèmes en question. Pour cette raison, on parle parfois de grandeurs **additives**.

Une grandeur physique est dite intensive si et seulement si pour toute partie d'un système homogène sa valeur reste identique et égale à sa valeur pour le système entier. Ce sont des variables indépendantes



de la quantité de matière. A l'inverse, un système sera dit homogène si toutes les variables intensives y prennent une valeur identique dans toute sous-partie de ce système.

Exemples de variables extensives:

- le volume d'un système (et quid de sa surface ? ou de sa longueur ?)
- La masse
- la charge électrique
- l'énergie
- nombre de moles

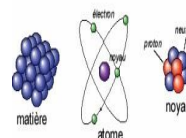
Exemples de variables intensives:

- La température
- Concentration ;
- Une densité de quoi que ce soit relativement à une mesure : c'est à dire de type volumique, surfacique, linéique ou discrète (concentration, teneur, etc.) ;
- La pression (ou toute autre contrainte qui n'est rien d'autre qu'une densité surfacique d'action en mécanique) ;
- L'affinité chimique

b) Propriétés

En général une grandeur intensive et une grandeur extensive sont associées (ex. : énergie interne d'un gaz et température ; pression et "force de pression" ; quantité de mouvement et vitesse, concentration et quantité de la matière, etc.).

Le rapport de deux variables extensives de nature différente est toujours une variable intensive (ex. : masse / volume). Il est donc toujours possible de caractériser un système par un jeu de grandeurs ne dépendant pas de la taille ou de la quantité de matière que contient ce système. C'est une propriété que l'on utilise pour la réalisation d'études sur maquettes, notamment en mécanique des fluides. Dans ce cadre on s'appuie sur l'emploi de nombres sans dimension (donc intensifs). Les équations qui relient entre eux ces nombres sans dimensions permettent de transposer à échelle réelle les résultats d'expériences sur maquettes (à échelle réduite ou augmentée). Le tout étant d'établir ces équations de transposition à partir des lois de la physique...



Erreur fréquente : On oublie souvent qu'il existe des grandeurs qui sont ni extensives ni intensives (ex. : un volume au carré car cette grandeur est une fonction non linéaire d'une variable extensive).

Exercice 1.1. Steve, Ildephonse et Bella sont trois camarades de Bacc II en Sciences de la Terre. Un jour ils sont allés dans un bar et ont décidé de **boire exactement la même quantité d'alcool** mais dans des boissons différentes. Steve a pris 6 bouteilles d'Amstel 65 cL 5.0% v/v. Ildephonse a pris 4 Amstel 50 cL, 2 Amstel 65cL et un peu de Vodka à 40% v/v. Enfin, Bella a pris quelques bouteilles de Smirnoff Ice 250mL à 9.5% v/v et 10 godets de Vodka. Un godet est un doseur jaugé à 25 mL.

- Calculer la dose d'éthanol en mL consommée par chacun des trois camarades ;
- Combien de godets de Vodka pris par Ildephonse ?
- Combien de bouteilles de Smirnoff Ice prises par Bella ?
- Quelle donnée thermodynamique nous interdit de procéder à une simple addition des concentrations pour accéder aux quantités d'alcool consommé ?

On désigne par **constituants indépendants** les constituants chimiquement indépendants appartenant à un système. Le nombre de constituants indépendants C d'un système est le nombre minimum d'espèces indépendantes nécessaires pour définir la composition de toutes les phases présentes dans le système.

Le terme phase désigne un état de la matière en tout point uniforme par sa composition chimique mais aussi par son état physique.

N.B. : Quand trois phases sont en équilibre, $v=0$. Cela signifie que les coordonnées du point triple sont uniques et parfaitement définies pour un corps pur.

3.4. Equilibres physiques du corps pur

Soit un même corps pur en équilibre entre 2 phases ϕ_1 et ϕ_2 , la phase ϕ_2 étant plus désordonnée que la phase ϕ_1 .

L'équilibre s'écrit : $\phi_1 \leftrightarrow \phi_2$

Si on appelle μ_1 et μ_2 les potentiels chimiques du constituant dans les phases ϕ_1 et ϕ_2 , la condition d'équilibre physique se traduit par l'égalité des potentiels chimiques : $\mu_1 = \mu_2$.

Chaque potentiel chimique ne dépend que de T et de P (car le corps pur est seul dans chacune des deux phases).

De $\mu_1(T,P) = \mu_2(T,P)$ on déduit que $P=P(T)$: l'équilibre physique de changement d'état est monovariant. La donnée de la seule température par exemple permet de calculer les autres paramètres intensifs : P est lié à la température $P(T)$; les titres molaires valent un dans chaque phase. On peut retrouver ce résultat en utilisant la règle de GIBBS : $v=C-P+2$; $P=2$ car il y a deux phases ; $v=1$ pour un corps pur.

3.5. Grandeurs thermodynamiques de changement d'état

3.5.1. Chaleur latente molaire de changement d'état

La transformation $\phi 1 \leftrightarrow \phi 2$ étant isobare et isotherme, on peut écrire :

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{mi} = H_{m2} - H_{m1}$$

H_{m1} et H_{m2} étant les enthalpies molaires du corps pur dans la phase $\phi 1$ et dans la phase $\phi 2$. Cette grandeur positive est appelée chaleur latente molaire de changement d'état :

$$L_{m12} = H_{m2} - H_{m1}$$

3.5.2. Entropie molaire de changement d'état

On peut écrire également :

$\Delta_r S = \sum_i \nu_i S_{mi} = S_{m2} - S_{m1}$; S_{m1} et S_{m2} étant les entropies molaires du corps pur dans la phase 1 et la phase 2 ($S_{m2} > S_{m1}$ car la phase 2 est plus désordonnée que la phase 1).

(i) Relation entre l'entropie et l'enthalpie molaire de changement d'état

L'équilibre physique se traduisant par $\mu_1 = \mu_2$ implique :

$H_{m1} - TS_{m1} = H_{m2} - TS_{m2}$ (car $\mu = \frac{G}{n} = G_m = H_m - TS_m$). T est la température du changement d'état sous la pression donnée. Notons T_e cette valeur de T à l'équilibre.

$$H_{m2} - H_{m1} = T_e(S_{m2} - S_{m1}) \text{ soit } S_{m2} - S_{m1} = \frac{L_{m12}}{T_e}$$

L'entropie de changement d'état est donc liée à la chaleur latente de changement d'état.

(ii) Formule de Clapeyron

Envisageons les équilibres physiques à T (et P) et $T+dt$ (et $P+dP$) :

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

$$\mu_1(T + dT, P + dP) = \mu_2(T + dT, P + dP)$$

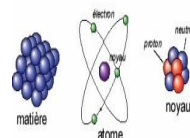
Le potentiel chimique μ du corps pur est égal à son enthalpie libre molaire, $\mu = \frac{G}{n}$

Comme $dG = VdP - SdT$, on peut écrire avec les grandeurs molaires :

$d\mu = V_m dP - S_m dT$, V_m et S_m étant le volume molaire et entropie molaire du corps pur.

D'autre part : $\mu(T+dT, P+dP) = \mu(T, P) + d\mu$ avec $d\mu = V_m dP - S_m dT$

Les deux conditions d'équilibre (à T et $T+dT$) se ramènent à :



$$d\mu_1 = d\mu_2 \text{ soit } V_{m1}dP - S_{m1}dT = V_{m2}dP - S_{m2}dT$$

On peut calculer :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{m2} - S_{m1}}{V_{m2} - V_{m1}}$$

On déduit la grandeur molaire $L_{m12} = T(S_{m2} - S_{m1})$ soit

$$L_{m12} = T(V_{m2} - V_{m1}) \frac{dP}{dT}$$

C'est la **formule de Clapeyron**.

Remarque : En utilisant les grandeurs massiques, la formule de Clapeyron devient :

$$L_{12} = T(U_2 - U_1) \frac{dP}{dT} \text{ où } L_{12} = \frac{L_{m12}}{M} \text{ et } M \text{ la masse molaire du corps pur.}$$

$$U = \frac{V_m}{M} : \text{volume massique}$$

$$U = \frac{1}{\rho} \text{ où } \rho \text{ est la masse volumique.}$$

(iii) Expression de la pression de vapeur saturante pour le cas de l'ébullition

$L \leftrightarrow V$; la pression P de la vapeur est appelée pression de vapeur saturante et elle est notée P^* .

$$P^* = P^*(T)$$

Dans la formule de Clapeyron, on peut en général négliger le volume molaire du liquide devant celui du gaz (si $T \ll T_e$).

$$\frac{dP^*}{dT} = \frac{L_m}{V_m T} = \frac{P^* L_m}{RT^2}$$

L_m étant la chaleur molaire d'ébullition et la vapeur étant assimilée à un gaz parfait.

Si L_m ne dépend pas de la température, la relation de Clapeyron s'intègre facilement et conduit à :

$$\ln \frac{P^*}{P_0} = -\frac{L_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \text{ où } (T_0, P_0) \text{ est un point particulier.}$$

(iv) Représentation des états liquide et gazeux

- Courbe d'ébullition

Elle peut être représentée comme suit :

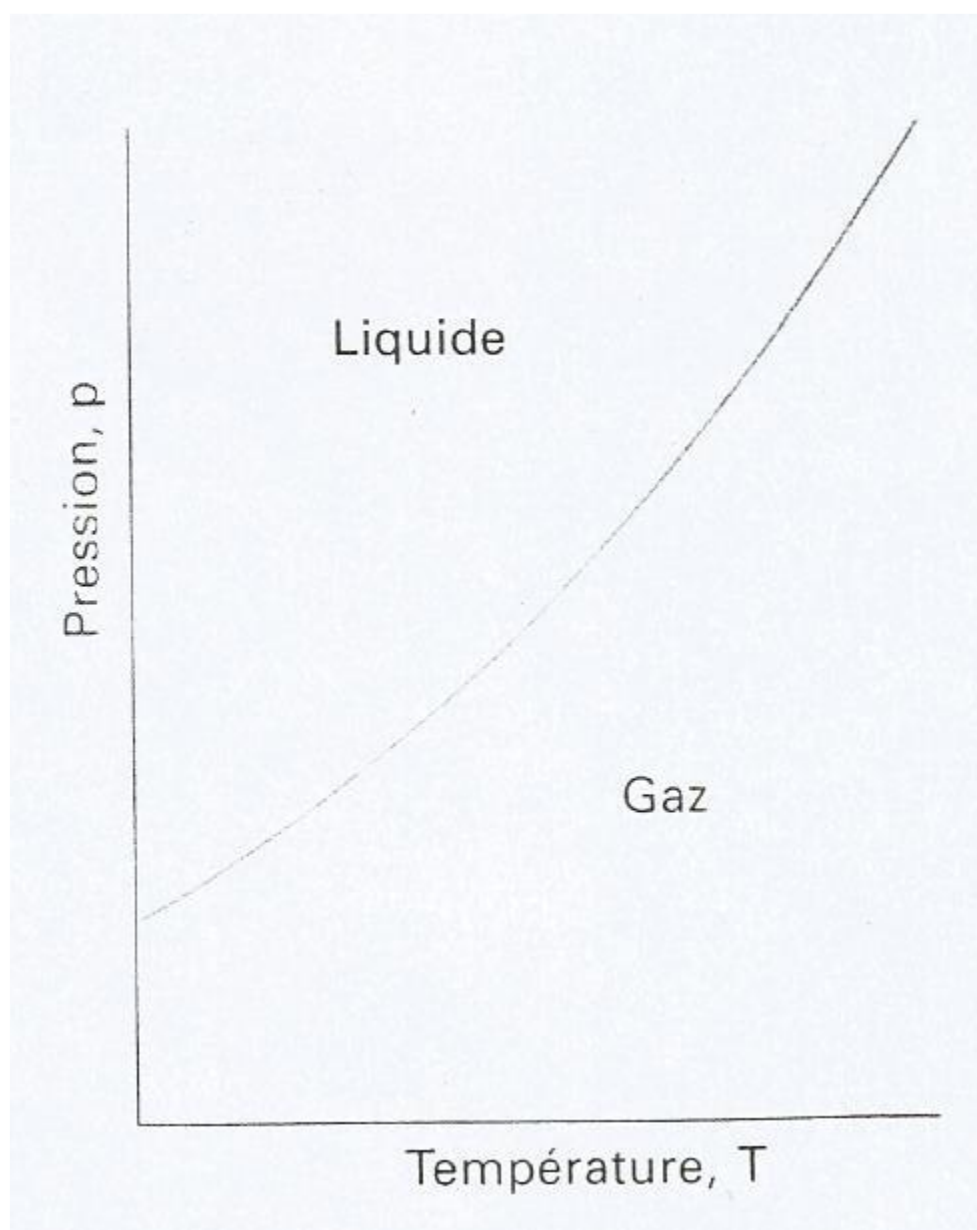


Figure 3.5 : Courbe d'ébullition d'un liquide

Cette courbe est limitée, du côté des faibles températures par le point triple T et du côté des hautes températures par le point critique C ; au-delà du point C, il n'est plus possible de différencier les phases liquide et vapeur : on parle de **fluide hypercritique**.

Au dessus de la courbe d'ébullition (qu'on symbolise généralement par E) se trouve le domaine d'existence exclusive du liquide et au dessous, on a le domaine d'existence exclusive de la vapeur.

- Ebullition d'un liquide à la pression atmosphérique

Chauffons un liquide au contact de l'air, à la pression P_{air} . Ce liquide va entrer en ébullition lorsque la température T est telle que la pression de vapeur saturante $P^*(T)$ devient égale à la pression atmosphérique : $P^*(T) = P_{\text{air}}$.

(v) Représentation des états solide et liquide

Cas de la fusion



Cet équilibre physique est monovariant. Les 2 phases (solide et liquide) étant condensées, l'influence de la pression est très faible. Celle-ci peut se préciser grâce à la relation de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_m}{T(V_{ml} - V_{ms})}$$

Où L_m est la chaleur molaire de fusion du corps pur.

V_{ml} et V_{ms} : volumes molaires du liquide et du solide

$\Delta V_m = V_{ml} - V_{ms}$ est très petit et en général positif (pour H_2O , $\Delta V_m < 0$). Il en résulte que la pente $\frac{dP}{dT}$ est très élevée.

En première approximation, si L_m et ΔV_m varient peu avec T , on peut en déduire :

$$P = P_0 + \frac{L_m}{\Delta V_m} \ln \frac{T}{T_0}$$

Le point (T_0, P_0) est particulier comme on peut le montrer sur la figure suivante.

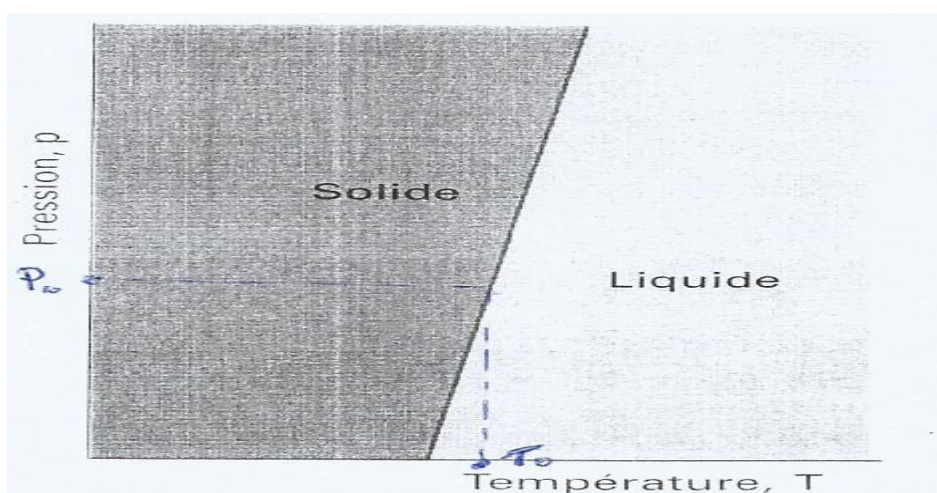


Figure 3.6 : Courbe de fusion illustrant l'équilibre liquide/vapeur

Par analogie avec l'équilibre $L \leftrightarrow V$, la courbe de fusion (qu'on appelle généralement F) partage le plan en 2 parties : seul un point situé sur la courbe correspond à un équilibre avec coexistence des 2 phases. En dehors de la courbe, il y a rupture d'équilibre par disparition d'une phase, le système monophasé ainsi résultant étant divariant : la phase stable est celle de plus faible potentiel chimique c'est-à-dire que la représentation place le solide à gauche et le liquide à droite.

3.6. Différences entre les diagrammes de phases de corps purs

Cas des diagrammes de H_2O et CO_2

Le diagramme de phases du gaz carbonique (CO_2) est représenté sur la figure suivante :

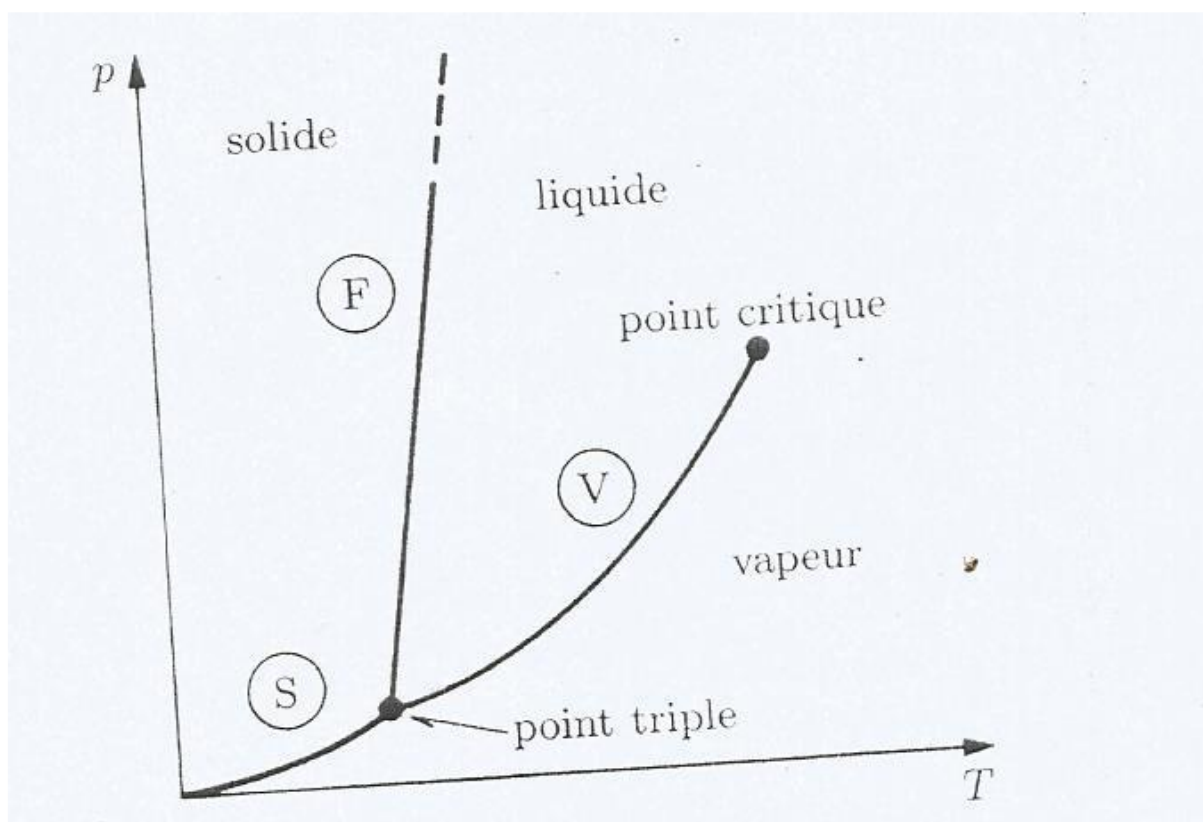


Figure 3.7: Diagramme de phases du gaz carbonique (CO_2)

Le diagramme de phases de l'eau (H_2O) suivant affiche un certain écart par rapport au précédent comme le montre cette figure. Notons sur la figure suivante que des changements de phase peuvent être opérés à pression constante (voir A vers B et A' vers B') ou à température constante (A'' vers B'').

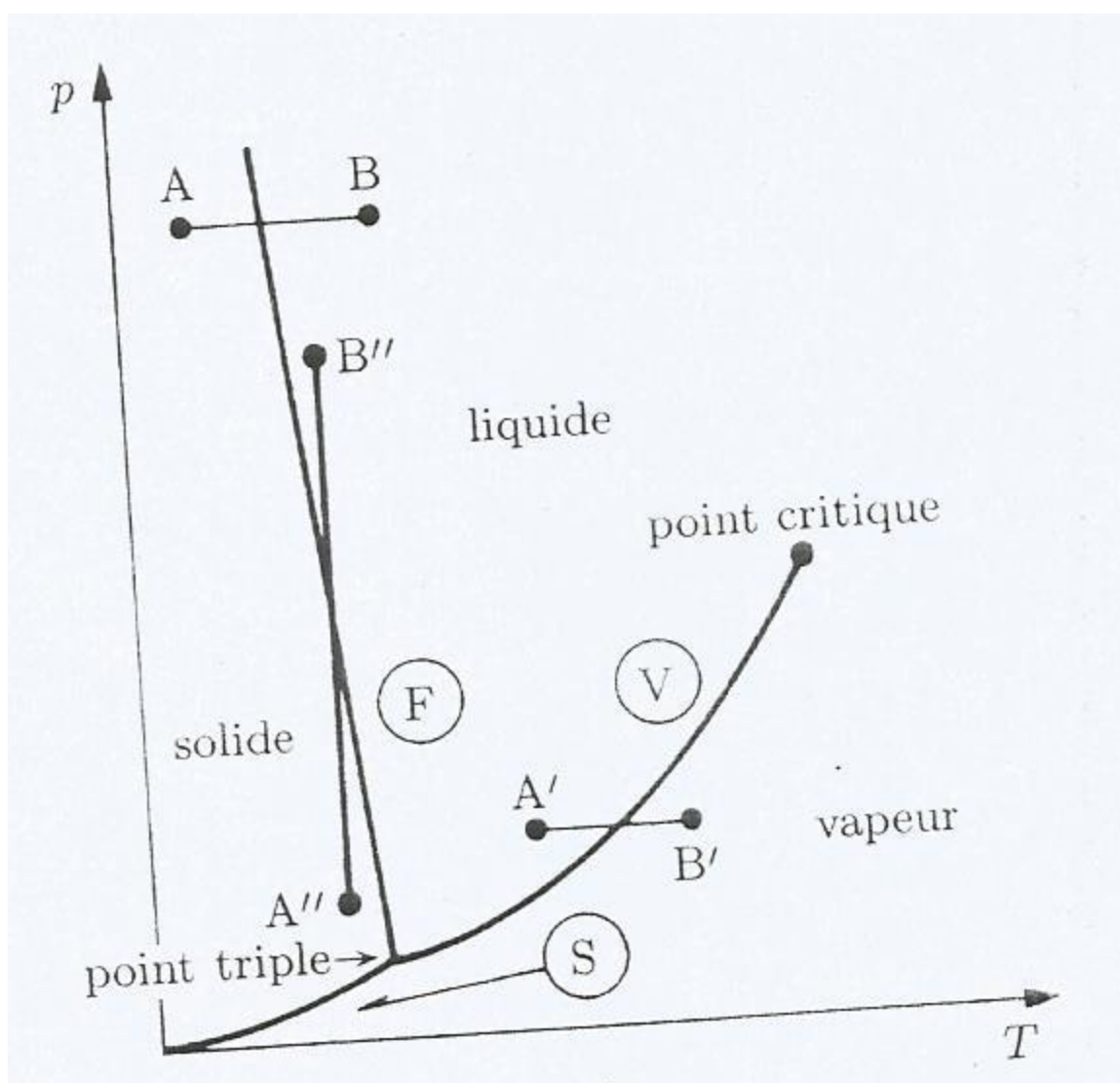


Figure 3.8 : Diagramme de phases de l'eau (H_2O)

Sur les deux figures précédentes, F est la courbe de fusion, V la courbe de vaporisation et S la courbe de sublimation.

Pour CO_2 , la pression du point triple est élevée. Sous la pression atmosphérique normale, la forme liquide est inconnue, le solide se sublime sans fondre.

Les différences les plus significatives entre ces 2 diagrammes, liées à des effets directement observables sont :

-la position des points triples T (eau : $0,01^\circ C$ et $0,006\text{ atm}$; CO_2 : $-57^\circ C$ et 5.2 atm) par rapport aux valeurs ordinaires de la pression (1 atmosphère) et de la température ($20^\circ C$). Il en résulte que, dans ces conditions, l'eau est un liquide et le CO_2 un gaz ; ce dernier ne peut pas être obtenu sous la pression atmosphérique, à l'état liquide, quelle que soit la valeur de la température.

-le signe différent de la pente de la courbe de fusion, dû au fait que l'eau se dilate en se solidifiant alors que le CO₂ se contracte.

Indépendamment des différences entre les valeurs numériques de pression et de température correspondant aux diverses phases (et notamment entre les coordonnées des points triples), ces 2 diagrammes diffèrent par le signe de la pente de la courbe de fusion ; la courbe de fusion de l'eau présente un cas particulier. La température de fusion de la glace diminue quand la pression augmente alors que pour les autres solides on observe l'inverse. Ces observations constituent une illustration du principe de Le Chatelier ou loi de modération : le système réagit spontanément de façon à contrarier la modification qu'on lui fait subir. Si on diminue le volume, tendant ainsi à augmenter la pression, une partie du gaz se condense et la pression en définitive n'augmente pas. Si on augmente le volume, pensant ainsi diminuer la pression, du liquide se vaporise et la pression ne diminue pas.

La thermodynamique à travers l'équation de Clapeyron, permet d'établir la relation qui s'applique aux trois changements d'état :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_t H_m}{T \Delta_t V_m} \text{ où } p \text{ et } T \text{ sont la pression et la température d'équilibre entre deux phases.}$$

$\Delta_t H_m$ est l'enthalpie molaire de changement d'état correspondant (fusion, vaporisation ou sublimation) et $\Delta_t V_m$ est la variation du volume molaire associée à ce même changement d'état, pris dans le même sens (volume final – volume initial ; par exemple pour la fusion $\Delta_t V_m = V_{m,liq} - V_{m,sol}$). Pour le changement d'état opposé (par exemple solidification au lieu de fusion), $\Delta_t H_m$ et $\Delta_t V_m$ changeraient tous deux de signe et le second membre garderait la même valeur.

La pente de la courbe $p=f(T)$ dépend donc, en valeur absolue et en signe, de la valeur algébrique de $\Delta_t V_m$.

Pour la fusion, elle est généralement très forte, car $\Delta_{fus} V_m$ est petit, le solide et le liquide ayant des volumes peu différents. Autrement dit, T_{fus} varie peu avec la pression. $\Delta_{fus} H_m$ étant positive (la fusion est endothermique), le signe de cette pente est généralement positif car dans la quasi-totalité des cas, $\Delta_{fus} V_m$ est positif ($V_{m, liq} > V_{m,sol}$). Dans le cas de l'eau par contre, $\Delta_{fus} V_m$ est négatif.

3.7. Les diagrammes de phases des solutions

Une solution liquide peut se vaporiser ou se solidifier ; l'eau de mer offre l'exemple de ces deux changements d'état. Toutefois, les conditions d'équilibre entre les 3 états solide, liquide et gazeux ne sont pas les mêmes pour les solutions que pour un corps pur.

La diversité des types de solutions est grande et on se limite au cas des solutions d'un soluté non volatil. Pratiquement, il s'agit d'un soluté solide à l'état pur, la tension de vapeur d'un solide pouvant être considéré comme négligeable devant celle du solvant. Dans ces conditions, le gaz résultant de la vaporisation de la solution est un corps pur et ne contient que des molécules du solvant.

Le cas du mélange de 2 liquides est exclu par l'hypothèse retenue. La vaporisation du mélange de 2 liquides donne une vapeur qui contient les 2 constituants mais qui n'a pas la même composition que la solution : elle contient une plus forte proportion du constituant dont la pression de vapeur est la plus forte et qui est aussi celui dont la température de vaporisation est la plus basse sous une pression donnée. Si on condense cette vapeur et vaporise de nouveau le liquide ainsi obtenu, la nouvelle vapeur formée est encore plus enrichie en ce constituant. En répétant l'opération un nombre de fois suffisant, on peut obtenir ce constituant à l'état quasi pur, et ainsi le séparer de l'autre. C'est le principe de la distillation fractionnée.

On peut faire une autre hypothèse encore simplificatrice en tenant compte que le solide formé par refroidissement de la solution est également un corps pur et ne contient que des cristaux du solvant. Dans ces conditions, le tracé expérimental des courbes de fusion et de vaporisation pour la solution montre qu'elles sont déplacées par rapport à celles du liquide (solvant) pur.

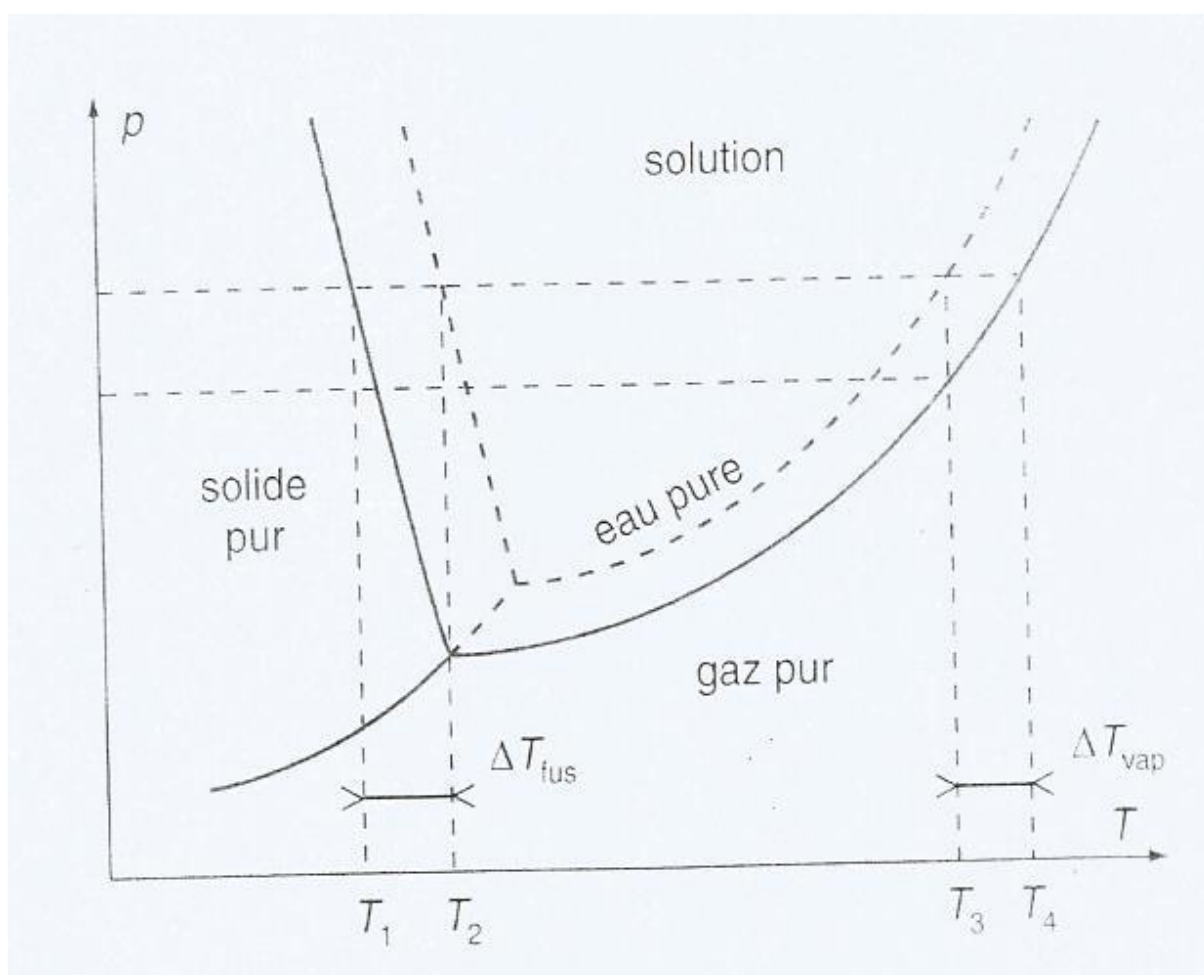


Figure 3.9 : Diagramme d'état d'une solution aqueuse

Le diagramme décrit exclusivement le cas où le soluté n'est pas volatil et ne se dissout pas dans le solvant solide. Le gaz et le solide sont donc des corps purs, et seul le liquide est un mélange. La solution a une température de vaporisation plus élevée et une température de fusion plus basse que celles de l'eau

pure. Par contre, la courbe de sublimation n'est pas modifiée, ce qui est normal puisque les phases solide et gazeuse sont par hypothèse constituées de solvant pur.

3.7.1. Vaporisation d'une solution

A une température donnée, T_3 par exemple (voir figure précédente), la pression de vapeur de la solution est inférieure à celle du solvant pur. Elle est égale au produit de celle-ci par la fraction molaire X du solvant dans la solution.

$$p_{\text{solution}} = X \cdot p_{\text{solvant}} : \text{loi de Raoult}$$

La fraction molaire est le rapport de la quantité de solvant $n(A)$ à la quantité totale de solution

$n(T)$ (qui est égale à la somme des quantités de solvant et de soluté) :

$$X(A) = \frac{n(A)}{n(T)}$$

La loi de Raoult n'est strictement applicable qu'aux solutions idéales et contenant un soluté non dissocié en ions.

Les solutions réelles de tels solutés ont généralement un comportement quasi parfait lorsque leur concentration est suffisamment faible. Il résulte de ce déplacement de la courbe de vaporisation qu'à une pression donnée, par exemple 1 atmosphère, la vaporisation de la solution a lieu à une température plus élevée que celle du solvant pur. Toujours pour un soluté non dissocié, l'élévation ΔT_{vap} est donnée par la relation :

$$\Delta T_{\text{vap}} = K_{\text{éb}} \cdot m$$

Où m est la molalité de la solution et $K_{\text{éb}}$ est la constante ébullioscopique qui ne dépend que de la nature du solvant (eau : 0.51 ; benzène : 2.53 ; acide acétique: 3.07) et non de celle du soluté qui intervient par sa concentration.

3.7.2. Solidification d'une solution

Sous une pression donnée, la température de fusion/solidification de la solution est abaissée par rapport à celle du solvant pur. Cet écart peut se justifier en considérant que la présence du soluté dans le solvant augmente le désordre et contrarie le passage à l'état ordonné du solide. Pour une solution idéale d'un soluté non dissocié, l'abaissement de la température de fusion vaut :

$$\Delta T_{\text{fus}} = K_{\text{fus}} \cdot m$$

Où m est la molalité de la solution et K_{fus} est appelée constante cryoscopique du solvant (eau : 1,86 ; benzène : 5,12 ; acide acétique : 3,90).

3.7.3. Détermination des masses molaires

La mesure des écarts de pression de vapeur saturante, de température de fusion ou de température de vaporisation entre une solution et le solvant pur appelée respectivement **tonométrie**, **cryométrie** et **ébulliométrie** est un moyen de déterminer la masse molaire du soluté si on connaît la concentration.

La molalité m est égale au quotient de la masse m (en g) de soluté dissoute dans un kg de solvant par la masse molaire M de ce soluté :

$$\Delta T_{\text{vap}}(\text{ou } \Delta T_{\text{fus}}) = K_{\text{éb}}(\text{ou } K_{\text{fus}}) \cdot \frac{m}{M}$$

Cette technique exige une grande précision dans la mesure des températures (à 0.01°C ou même 0.001°C près), car les lois de Raoult ne sont alors applicables que si la solution est peu concentrée, et les écarts ΔT sont alors faibles. On a donc intérêt à utiliser un solvant dont la constante K_{fus} ou $K_{\text{éb}}$ a une valeur élevée.

3.7.4. Cas des solutés dissociés

Les écarts de température ΔT_{fus} et ΔT_{vap} sont proportionnels à la concentration du soluté qui s'exprime dans les lois précédentes sous la forme d'une quantité. Si le soluté se dissocie comme c'est le cas pour NaCl ou HCl par exemple, la solution contient une quantité totale de particules élémentaires (molécules et ions) supérieure à la quantité initiale de soluté mis en solution. C'est alors cette nouvelle quantité qui détermine la valeur des écarts ΔT_{fus} et ΔT_{vap} . Ainsi, la mise en solution d'une mole de NaCl qui se dissocie totalement en donnant deux moles d'ions produit les mêmes écarts de température que la mise en solution de 2 moles d'un soluté non dissocié. Les lois de Raoult prennent dans ce cas la forme :

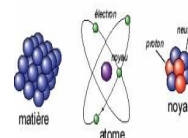
$\Delta T = kmp$ où m est la molalité du soluté et p le nombre d'ions formés par mole de soluté (2 pour NaCl, 3 pour MgCl_2 , 4 pour FeCl_3 , etc.).

Il peut arriver que la dissolution d'un soluté ne soit pas totale en solution ; c'est le cas des électrolytes faibles, dont HCN en est un exemple. Le degré de dissociation de HCN en H^+ et CN^- dépend de la concentration initiale de HCN. Si le degré de dissociation de HCN est α et n_0 la quantité initiale de HCN, la quantité totale de particules élémentaires en solution devient $n_0(1+\alpha)$. Les écarts de température ΔT_{fus} et ΔT_{vap} sont alors multipliés par le facteur $(1+\alpha)$ par rapport aux valeurs obtenues avec la masse de soluté m . On peut ainsi par la mesure de ΔT obtenir la valeur du degré de dissociation du soluté pour la valeur de m considérée.

3.8. Les diagrammes de phases des systèmes à deux constituants indépendants

$$v = C - P + 2$$

Pour un système à **deux** constituants indépendants, $C=2$ et $v=4-P$. Si la température est constante, la variance devient $v'=3-P$ et sa valeur maximale est 2 (le symbole « prime » affecté à v signifie que l'un des degrés de liberté a été supprimé). L'un des deux degrés de liberté restant est la pression et l'autre la composition (fraction molaire d'un composant). Le diagramme de phases représente donc la pression en



fonction de la composition pour laquelle chaque phase est stable. Si on maintient la pression constante, le diagramme de phases représente la température en fonction de la composition.

3.8.1. Diagrammes de pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante de chaque constituant d'une solution idéale de deux liquides volatils est liée à la composition du mélange liquide par la loi de Raoult :

$$p_A = X_A p_A^* \quad p_B = X_B p_B^*$$

où p_A^* est la pression de vapeur de A pur et p_B^* celle de B pur. La pression de vapeur totale p du mélange est donc :

$$p = p_A + p_B = X_A p_A^* + X_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) X_A$$

Cette expression montre que la pression de vapeur totale (à une température donnée) varie linéairement avec la composition de p_B^* à p_A^* lorsque X_A varie de 0 à 1.

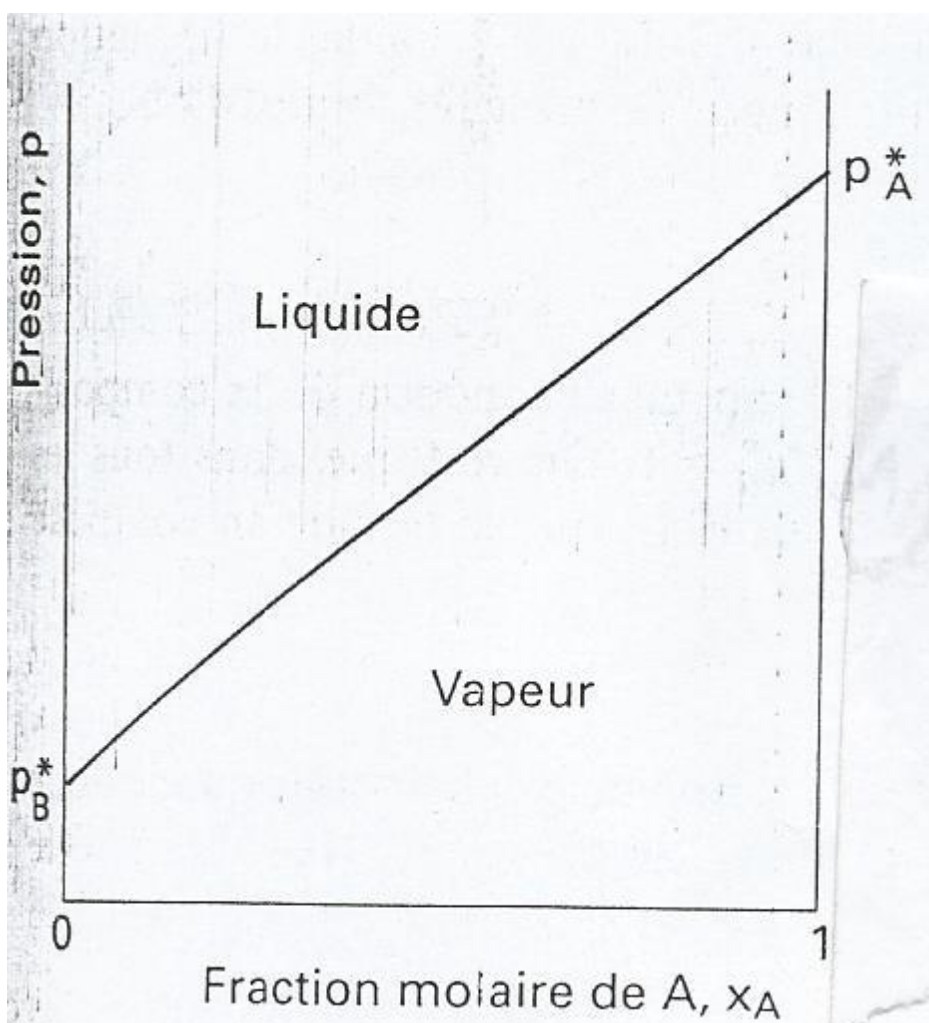


Figure 3.10 : Variation de la pression de vapeur totale d'un mélange binaire en fonction de la fraction molaire de A dans le liquide, dans un cas conforme à la loi de Raoult.

a) Composition de la vapeur

Le liquide et la vapeur qui sont mutuellement en équilibre n'ont pas nécessairement la même composition. La vapeur doit être plus riche en composé plus volatil.

D'après la loi de Dalton, la pression totale d'un mélange de gaz est la somme des pressions partielles de ces gaz. Les fractions molaires Y_A et Y_B dans le gaz sont données par :

$$Y_A = \frac{p_A}{p} \quad Y_B = \frac{p_B}{p}$$

Si le mélange est idéal, on peut exprimer les pressions partielles p_j et la pression totale p en fonction des fractions molaires dans le liquide.

$$Y_A = \frac{X_A p_A^*}{p_A^* + (p_A^* - p_B^*) X_A} \quad Y_B = 1 - Y_A$$

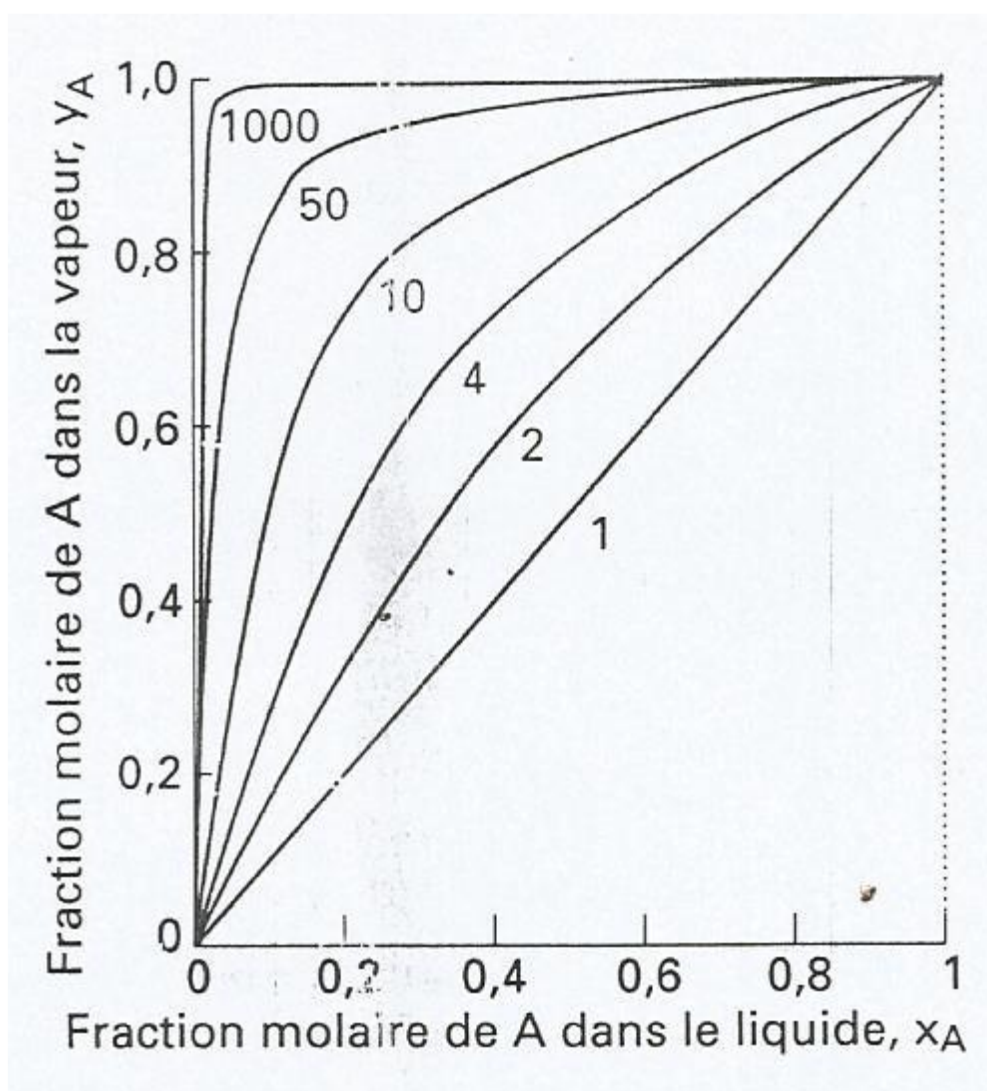


Figure 3.11 : Représentation de la composition de la vapeur en fonction de la composition du liquide pour différentes valeurs de $p_A^*/p_B^* > 1$.

Dans tous les cas, $Y_A > X_A$, ce qui veut dire que la vapeur est plus riche que le liquide en composé le plus volatil.

La pression de vapeur totale est liée à la composition de la vapeur :

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) Y_A}$$

b) Interprétation des diagrammes

Sur la figure suivante, le point **a** indique la pression de vapeur saturante au-dessus d'un mélange de composition X_A , et le point **b** la composition de la vapeur qui est en équilibre avec le liquide à cette

pression. Quand deux phases sont en équilibre, la composition est fixée et la pression à laquelle les deux phases sont en équilibre est elle aussi fixée. Considérons que l'axe des abscisses représente la composition globale, z_A , du système.

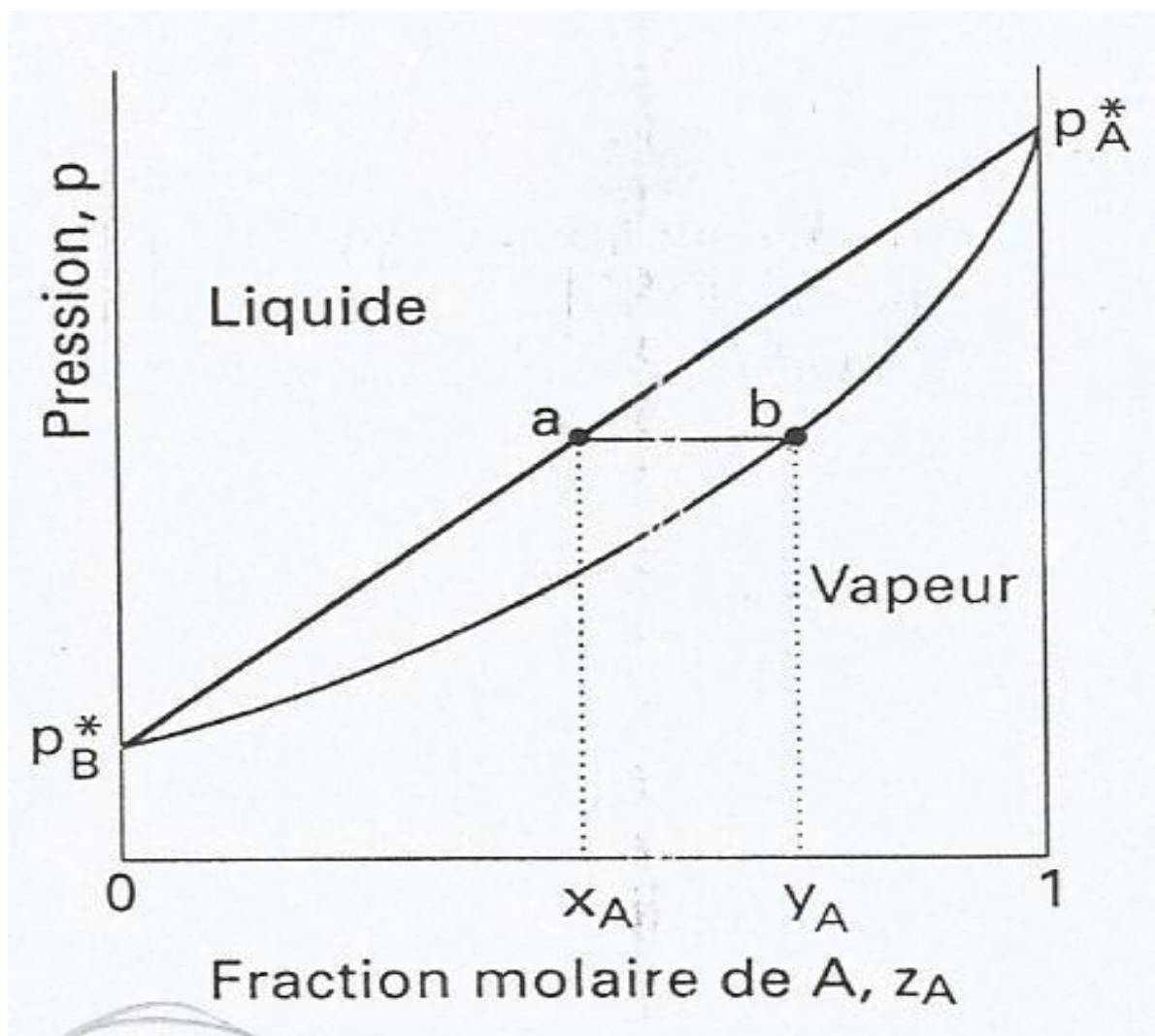


Figure 3.12 : Variation de la pression de vapeur totale d'une solution idéale en fonction de la fraction molaire de A dans le système.

Les points situés entre les deux courbes correspondent à un système comportant deux phases en présence, le liquide et la vapeur.

Tenant compte de la figure suivante, et en admettant que l'on fixe la composition, les variations subies par le système n'affectent pas la composition globale de sorte que l'état du système descend le long de la ligne verticale passant par a.

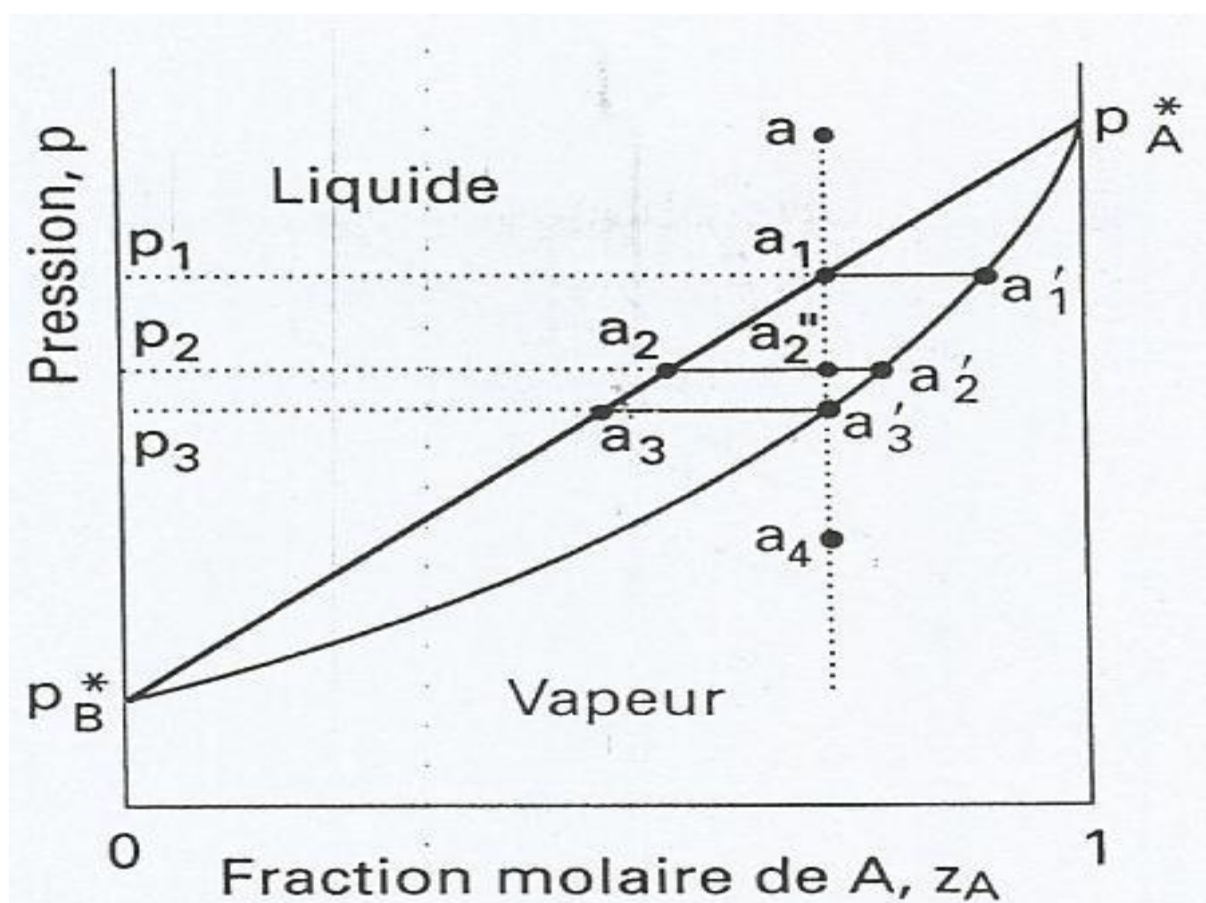


Figure 3.13 : Diagramme pression-composition. Le long de la droite verticale passant par a , la composition globale du système est constante.

La droite verticale passant par a est appelée **isologue**. Jusqu'au point a_1 correspondant à la pression p_1 , l'échantillon est composé d'une seule phase liquide. Au point a_1 , le liquide peut exister en équilibre avec sa vapeur. La composition de la phase vapeur est donnée par le point a'_1 . La droite horizontale reliant les deux points est appelée **ligne de raccordement**. La composition du liquide est la même qu'au départ (même isologue passant par a), on peut donc dire qu'à cette pression il n'y a pratiquement pas de vapeur ; cependant la quantité minimale qui est présente a la composition a'_1 .

Lorsqu'on diminue la pression jusqu'en p_2 , le système arrive à une pression et une composition globale représentée par le point a''_2 . Cette nouvelle pression étant inférieure à la pression de vapeur du liquide d'origine, le liquide se vaporise jusqu'à ce que la tension de vapeur du liquide restant atteigne p_2 . La composition de ce liquide sera a_2 , et la composition de la vapeur en équilibre avec ce liquide sera donnée par le point a'_2 à l'autre extrémité de la droite de raccordement. Pour tous les points situés entre les deux courbes, les deux phases sont en équilibre et la variance est égale à 1 ($v'=1$).

Si l'on fait baisser la pression jusqu'à p_3 , il se produit un réajustement correspondant des compositions du liquide et de la vapeur représentées respectivement par les points a_3 et a'_3 . Ce dernier point correspond à un système où la composition de la vapeur est la même que la composition globale, de

sorte que nous devons conclure que la quantité de liquide présent est alors pratiquement nulle et que la minuscule quantité de liquide qui resterait présente aurait la composition a_3 . En diminuant encore la pression, on aboutit au point a_4 où seule la vapeur est présente. A ce stade, la composition de la vapeur est la même que la composition globale initiale du système (c'est-à-dire la composition du liquide de départ).

3.8.2. Diagrammes température-composition

L'étude de la distillation nécessite un diagramme représentant la température en fonction de la composition, c'est-à-dire un diagramme de phases dans lequel les frontières donnent la composition des phases en équilibre aux diverses températures (à une pression donnée, généralement 1 atm).

a) Distillation des mélanges

Soit, à titre d'exemple, la figure suivante.

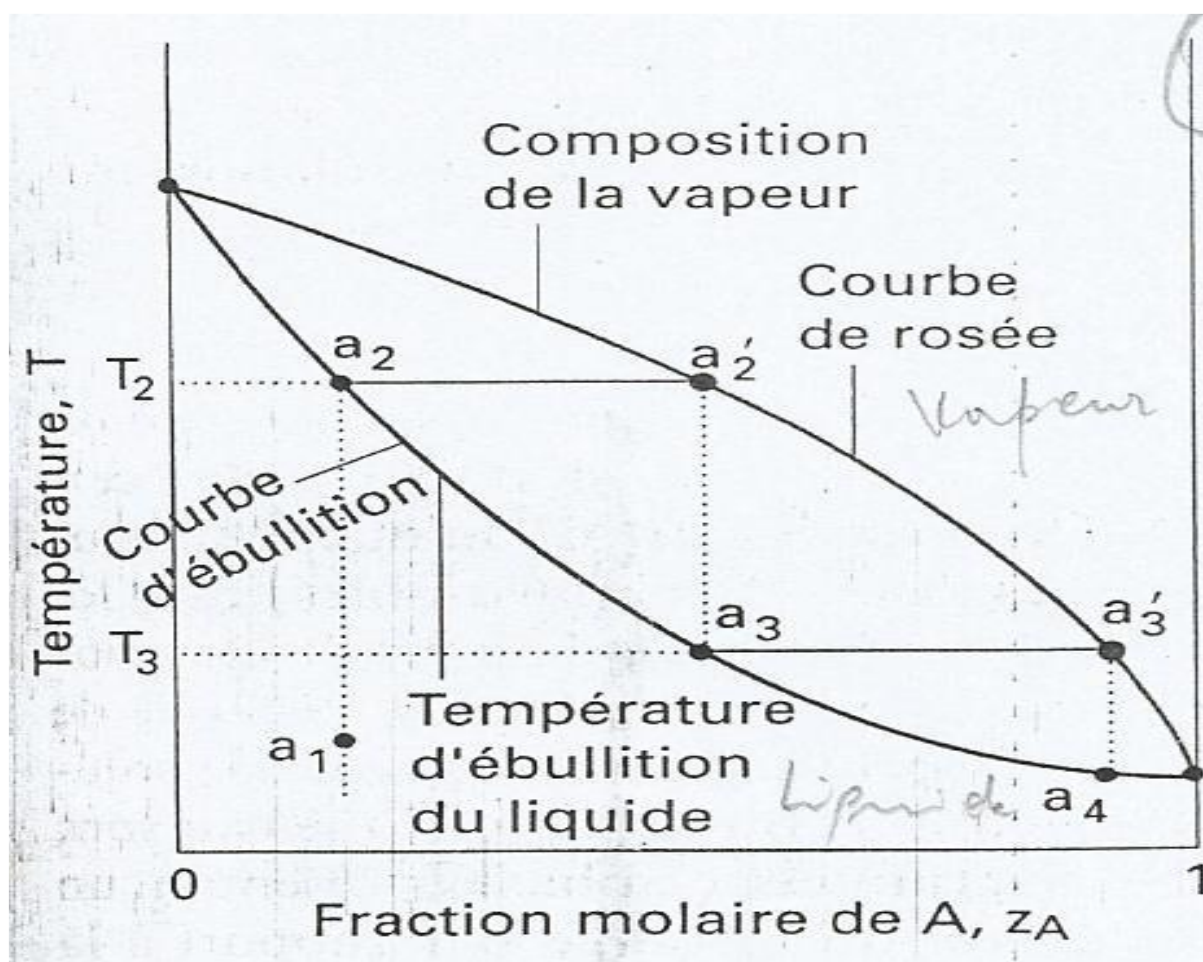


Figure 3.14 : Diagramme température - composition d'un mélange idéal d'un composant A plus volatil que le composant B.

Il s'agit d'un diagramme température-composition correspondant à un mélange idéal d'un composant A plus volatil que le composant B. Par ébullitions et condensations successives d'un liquide de composition initiale a_1 , on aboutit à un condensat constitué de A pur. Cette technique de séparation est la distillation fractionnée.

La zone comprise entre les courbes de la figure précédente est un domaine à deux phases où la variance est de 1 et de ce fait pour une température donnée, la composition des phases est fixée. Les régions situées de l'autre côté des frontières correspondent à une phase unique, la variance est égale à deux, la température et la composition peuvent varier indépendamment.

Lorsqu'on chauffe un échantillon liquide de composition a_1 , il commence à bouillir lorsque la température atteint T_2 . Le liquide a alors la composition a_2 (identique à a_1) et la vapeur (seulement présentée à l'état de traces) la composition a'_2 . La vapeur est plus riche en composant le plus volatile A (composant ayant le plus bas point d'ébullition). En se référant à la position de la droite reliant les deux points conjugués a_2 et a'_2 on peut lire la température d'ébullition (T_2) du mélange liquide initial.

Dans une distillation simple, on extrait la vapeur pour la condenser. Si la vapeur extraite est entièrement condensée, la première goutte du liquide obtenu a la composition a_3 , plus riche en composant le plus volatile, A que le liquide d'origine.

Dans le cas d'une **distillation fractionnée**, on répète le cycle ébullition-condensation. On peut suivre les variations qui se produisent en observant ce qui se produit lorsqu'on recommence à chauffer le condensat de composition a_3 . Le diagramme de phases montre que ce mélange bout à T_3 et donne une vapeur de composition a'_3 , encore plus riche en composant le plus volatile. Cette vapeur est à son tour extraite et la première goutte condensée est un liquide de composition a_4 . On peut recommencer le cycle jusqu'à obtention de A pratiquement pur.

On exprime l'efficacité d'une colonne de distillation en fonction du nombre de **plateaux théoriques**, c'est-à-dire le nombre d'étapes effectives de vaporisation-condensation requises pour obtenir un condensat de composition donnée à partir d'un distillat donné.

La figure suivante illustre un système à 3 (figure a) et à 5 (figure b) plateaux théoriques.

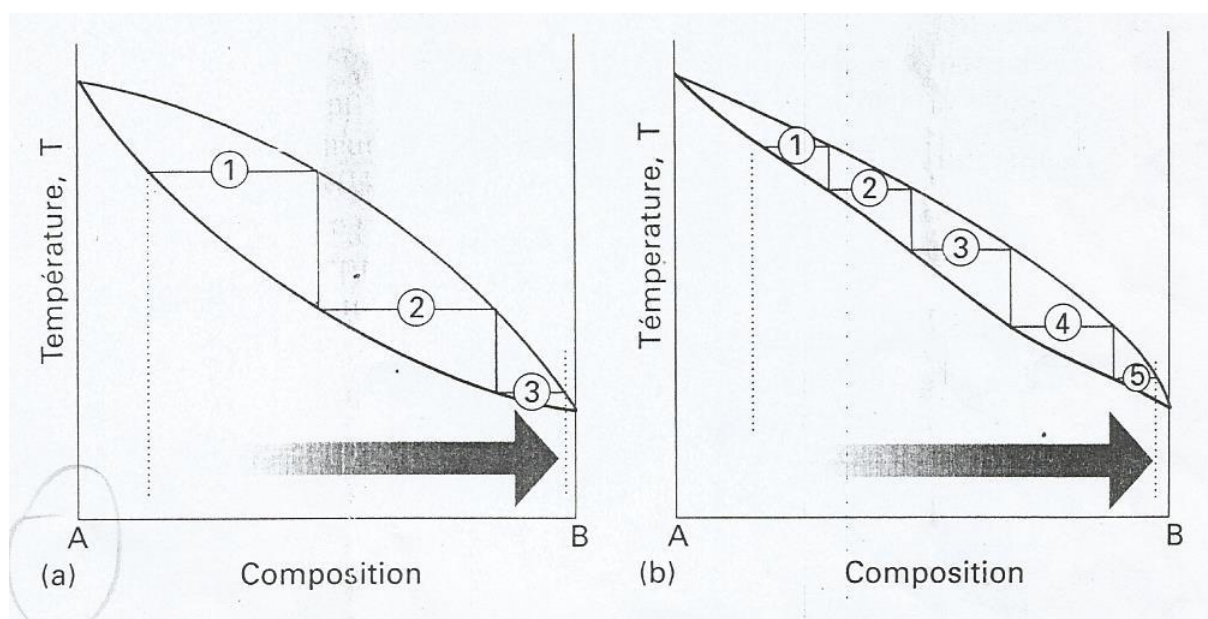


Figure 3.15 : Illustration du nombre de plateaux théoriques correspondant au nombre d'étapes (3 pour a et 5 pour b) nécessaires pour atteindre un degré donné de séparation de deux composants d'un mélange

b) Azéotropes

Beaucoup de liquides ont des diagrammes de phases température-composition proches de ceux des solutions idéales (voir diagramme correspondant au mélange idéal). Cependant, dans un certain nombre de cas, on observe de nets écarts. Parfois, un maximum s'observe sur le diagramme de phases lorsque les interactions favorables entre les molécules A et B abaissent la tension de vapeur du mélange en dessous de la valeur idéale : les interactions A-B stabilisent en effet le liquide.

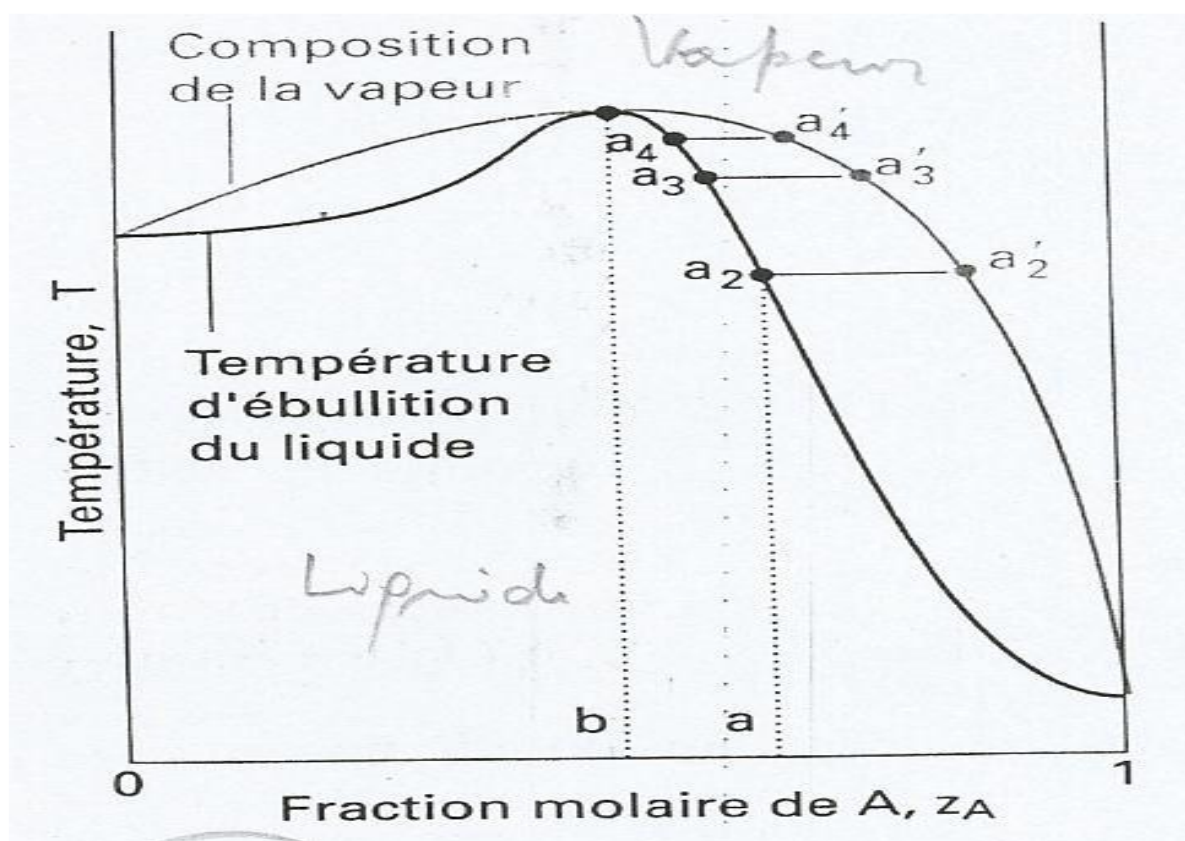


Figure 3.16 : Représentation d'un azéotrope à maximum (solution azéotropique négative). Lors de la distillation du liquide de composition a , la composition du mélange restant évolue vers b , mais ne dépasse pas ce point.

Les systèmes trichlorométhane/propanone ou acide nitrique/eau sont des exemples de ce type de comportement.

Les diagrammes de phases présentant un minimum révèlent une déstabilisation du mélange par rapport à la solution idéale, car les interactions A-B sont défavorables.

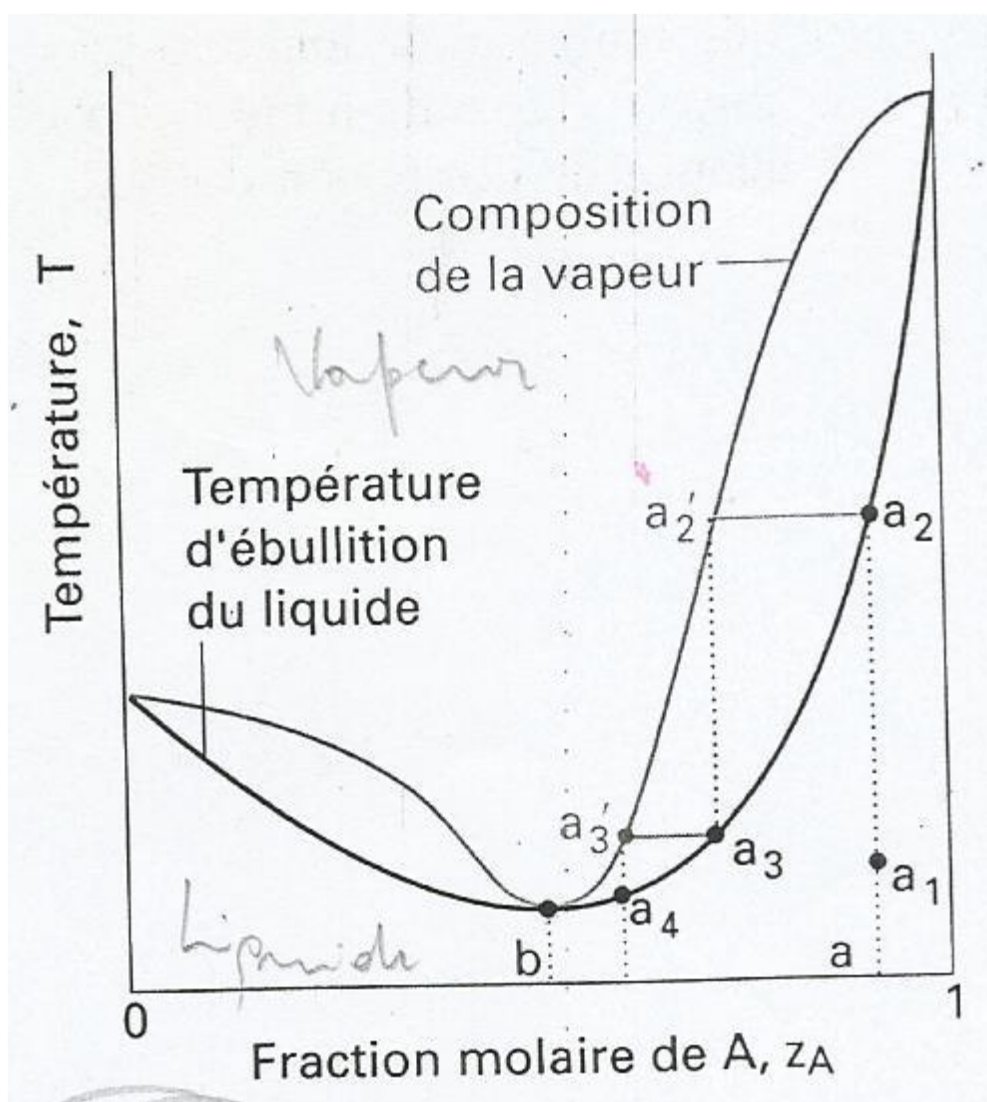


Figure 3.17 : Représentation d'un azéotrope à minimum (solution azéotrope positive). Lors de la distillation fractionnée du mélange de composition a , la composition de la vapeur en équilibre dans la colonne évolue vers b , qui reste inchangée

Les systèmes dioxane/eau ou éthanol/eau sont des exemples de ce type de comportement.

Les écarts par rapport à l'idéalité ne sont pas toujours assez marqués pour conduire à un maximum ou un minimum sur le diagramme de phases ; toutefois, quand c'est le cas, les conséquences pour la distillation sont importantes.

En effet, pour l'azéotrope à maximum, considérons un liquide de composition a à droite du maximum. La vapeur au point a'_2 du mélange en ébullition (au point a_2) est plus riche en A. Si l'on extrait cette vapeur par condensation, la composition du liquide restant va évoluer vers une composition plus riche en B telle que celle du point a_3 , et la vapeur en équilibre avec ce mélange aura la composition a'_3 . En poursuivant l'extraction de la vapeur, la composition du liquide à l'ébullition évolue par exemple vers a_4 et la composition de la vapeur vers a'_4 . Ainsi lors de l'évaporation, la composition du liquide restant évolue

vers B à mesure que A est éliminé. Le point d'ébullition du liquide augmente et la vapeur s'enrichit en B. Quand une quantité suffisante de A a été extraite pour que le liquide atteigne la composition b, la vapeur et le liquide ont la même composition et l'évaporation se produit sans changement de composition. On dit alors que le mélange forme un **azéotrope** (du latin signifiant « bouillir sans changer »).

Quand la composition azéotrope a été atteinte, la distillation ne permet pas de séparer les deux liquides car le condensat a la même composition que le liquide azéotrope.

Exemple : le mélange HCl/H₂O illustre la formation d'un azéotrope contenant 80% en poids de H₂O et bout sans évoluer à 108,6°C.

Pour l'azéotrope à minimum, considérons un mélange de composition a_1 , et suivons les variations de la composition de la vapeur qui s'élève dans une colonne de distillation. Le mélange bout au point a_2 donnant une vapeur de composition a'_2 . Cette vapeur se condense dans la colonne en un liquide de même composition (notée ici a_3). Ce liquide atteint à son tour l'équilibre avec sa vapeur en a'_3 qui se condense plus haut dans le tube en donnant un liquide de même composition désignée par a_4 . La distillation fractionnée déplace donc la vapeur vers la composition azéotrope b, sans pouvoir aller au-delà, et la vapeur azéotrope est émise par le haut de la colonne.

Exemple : le mélange HCl/H₂O illustre la formation d'un azéotrope contenant 80% en poids de H₂O et bout sans évoluer à 108,6°C

Exercice d'application (devoir):

Enoncer et démontrer le théorème de Gibbs-Konovalov.

c) Liquides non miscibles

Soit la distillation de deux liquides non miscibles comme l'octane et l'eau. A l'équilibre, une infime quantité de A est dissoute dans B, de même qu'une infime quantité de B est dissoute dans A : chaque liquide représente une solution saturée de l'autre liquide. De ce fait, la pression de vapeur totale du mélange est voisine de $p = p_A^* + p_B^*$.

Si l'on augmente la température jusqu'au point où la pression de vapeur totale est égale à la pression atmosphérique, l'ébullition débute et les substances dissoutes sont expulsées de leur solution. Cette ébullition entraîne une agitation violente du mélange, de sorte que chaque constituant continue à être saturé en l'autre constituant et les substances continuent à être expulsées à mesure que les solutions très diluées se saturent. Ce contact intime est essentiel : deux liquides non miscibles qui seraient chauffés dans un récipient n'atteindraient pas l'ébullition à la même température. La présence de solutions saturées implique que le mélange bout à une température inférieure à celle de chaque constituant pris isolément car l'ébullition débute au moment où la tension de vapeur totale atteint 1 atm, non quand l'une ou l'autre des tensions de vapeur atteint 1 atm. C'est sur cette distinction que repose **l'entraînement à la vapeur d'eau** qui permet de purifier certains composés organiques sensibles à la chaleur, insolubles dans l'eau, à une température inférieure à leur point d'ébullition normal. Le seul inconvénient est que la

composition du condensat est proportionnelle aux tensions de vapeur des constituants, de sorte que les huiles de basse volatilité sont très faiblement entraînées.

3.8.3. Diagrammes de phases liquide-liquide

Ce sont les diagrammes de phases température-composition des systèmes constitués de paires de liquides partiellement miscibles, c'est à dire de liquides qui ne se mélangent pas en toutes proportions à toutes les températures. C'est le cas du système hexane/nitrobenzène.

Quand $P=2$, $v'=1$ et l'on choisit la température, on ne peut pas faire varier la composition des phases liquides non miscibles. Quand $P=1$ (les deux liquides étant parfaitement mélangés), on peut jouer à la fois sur la température et sur la composition.

a) Séparation de phases

Considérons une petite quantité d'un liquide B ajoutée à un échantillon d'un autre liquide A à une température T' . B se dissout entièrement et le système binaire forme une seule phase. Si l'on continue à ajouter B, il arrive un moment où B ne se dissout plus. L'échantillon est alors formé de deux phases mutuellement en équilibre ($P=2$), la plus abondante étant formée de A saturée de B, tandis que la phase minoritaire contient une trace de B saturée de A.

Soit le diagramme température-composition du mélange hexane/nitrobenzène sous 1 atm.

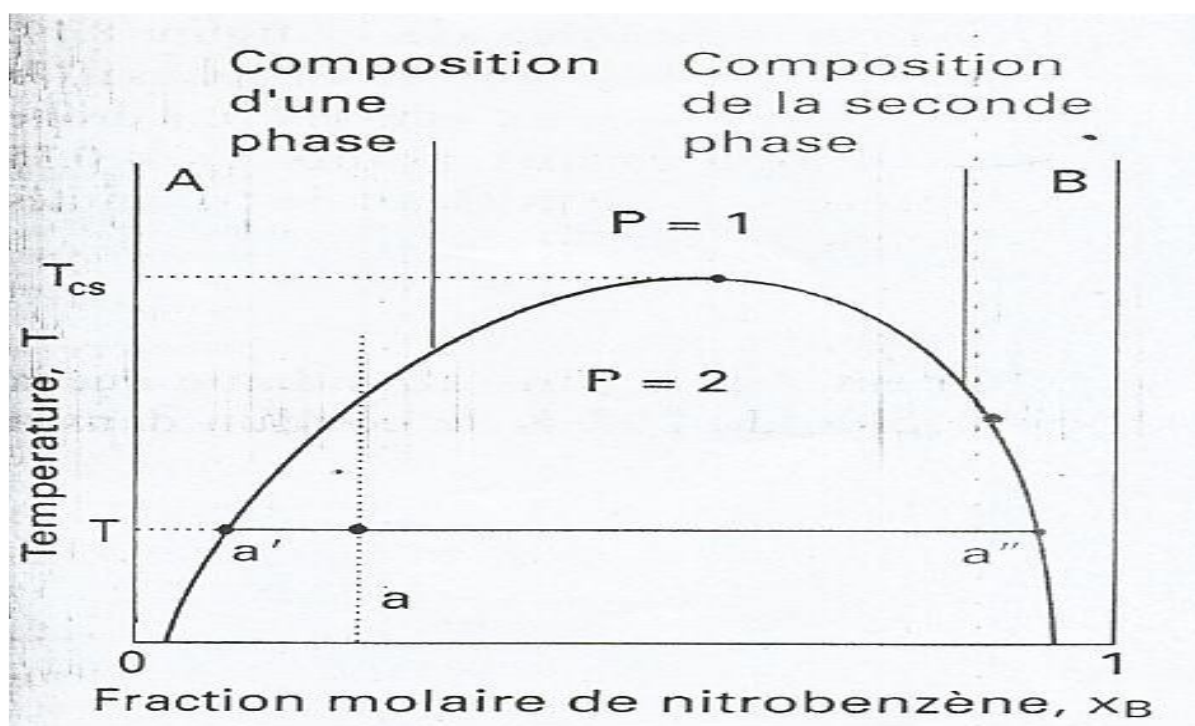


Figure 3.18 : Diagramme température-composition du mélange hexane/nitrobenzène sous 1 atm

Sur la figure, la composition de la première phase est représentée par le point a' et celle de la seconde par le point a'' .

La région située au dessous de la courbe correspond aux conditions dans lesquelles les liquides forment deux phases (phénomènes de démixtion). La température critique supérieure T_{CS} est la température au dessus de laquelle les deux liquides sont miscibles en toutes proportions.

Quand on augmente la quantité de B, A s'y dissout légèrement. La composition des deux phases en équilibre reste a' et a'' mais la quantité d'une phase augmente au détriment de l'autre. A un certain stade, la quantité de B est tellement importante qu'elle peut dissoudre entièrement A et le système se constitue en une phase unique. Continuer à ajouter B a seulement pour effet de diluer la solution qui dès lors reste sous la forme d'une seule phase.

La composition des deux phases à l'équilibre varie avec la température. Dans le cas de l'hexane et du nitrobenzène, une élévation de température augmente la miscibilité. Le système à deux phases devient donc moins étendu car chaque phase en équilibre devient plus riche en son composant minoritaire : la phase riche en A s'enrichit en B et la phase riche en B s'enrichit en A. On peut construire le diagramme de phases entier en répétant les observations aux différentes températures et en délimitant la région à deux phases.

b) Températures critiques de miscibilité

La **température critique supérieure de miscibilité**, T_{CS} , est la température la plus haute à laquelle se produit la séparation. Au-delà de la température critique supérieure, les deux constituants sont miscibles en toutes proportions. L'existence de cette température s'explique par le fait qu'une plus grande agitation thermique peut la rendre prédominante devant le facteur d'énergie potentielle favorable lorsque des molécules identiques sont proches les unes des autres. L'interprétation thermodynamique de la température critique supérieure de miscibilité repose sur l'énergie de Gibbs de mélange et de ses variations avec la température. L'énergie de Gibbs de mélange d'un système partiellement miscible varie comme le montre la figure suivante.

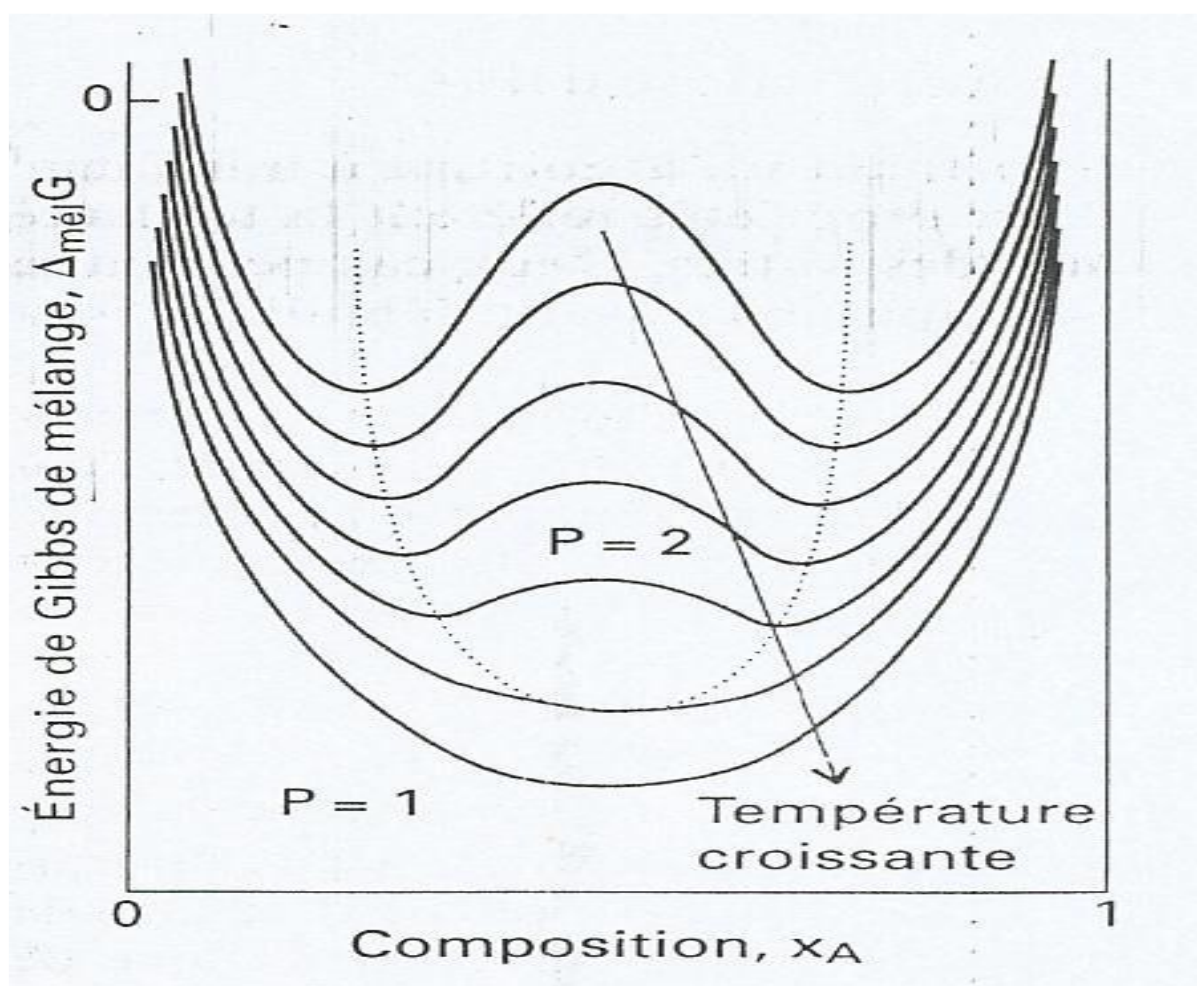


Figure 3.19 : Variation avec la température de l'énergie de Gibbs de mélange d'un système partiellement miscible à basse température.

Les doubles minima des courbes indiquent les compositions des phases partiellement miscibles. A mesure que la température augmente, les deux minima se rejoignent et finalement se confondent à la température critique supérieure de miscibilité (ou température consolutive supérieure).

Certains systèmes présentent une **température critique inférieure de miscibilité**, T_{Ci} , en dessous de laquelle ils se mélangent en toutes proportions et au dessus de laquelle ils forment deux phases. Elle est aussi appelée température consolutive inférieure.

La figure suivante illustre le cas du mélange eau/triéthylamine.

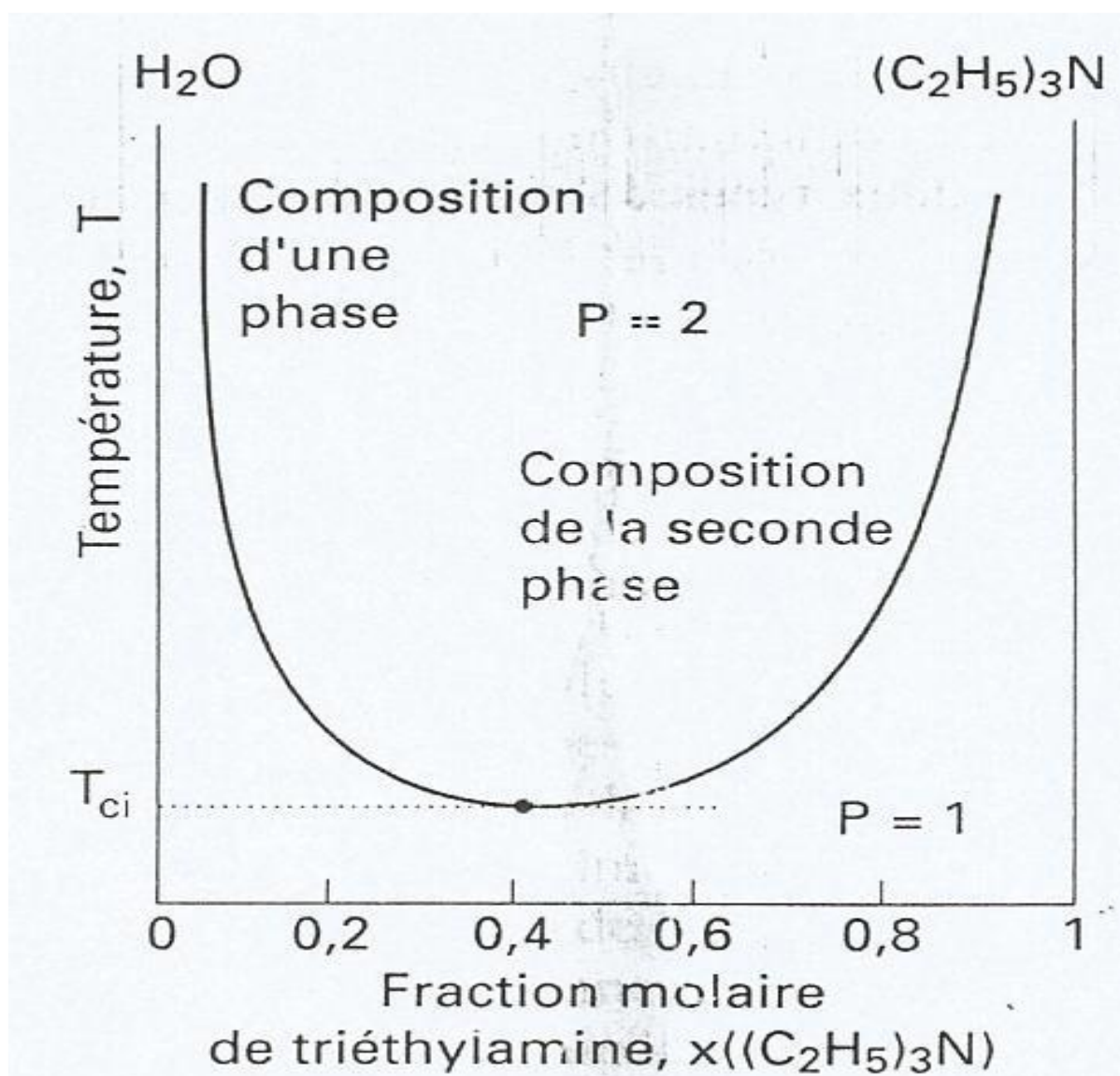


Figure 3.20 : Diagramme température-composition du mélange eau-triéthylamine présentant une température critique inférieure à 292K.

Le système présente une température critique inférieure de miscibilité à 292K. Comme le montre le diagramme, à basse température, les deux constituants deviennent miscibles parce qu'ils forment un complexe instable. Au dessus de cette température, les complexes se dissocient et la miscibilité diminue.

Certains systèmes ont à la fois une température critique supérieure et une température critique inférieure. Après la dissociation des complexes instables conduisant à une miscibilité partielle, l'agitation thermique due à l'élévation de température rend le mélange de nouveau homogène, tout comme cela se produit dans le cas de liquides ordinaires partiellement miscibles. L'exemple le plus connu est celui du système nicotine/eau où les composés sont partiellement miscibles entre 61°C et 210°C comme l'illustre la figure suivante.

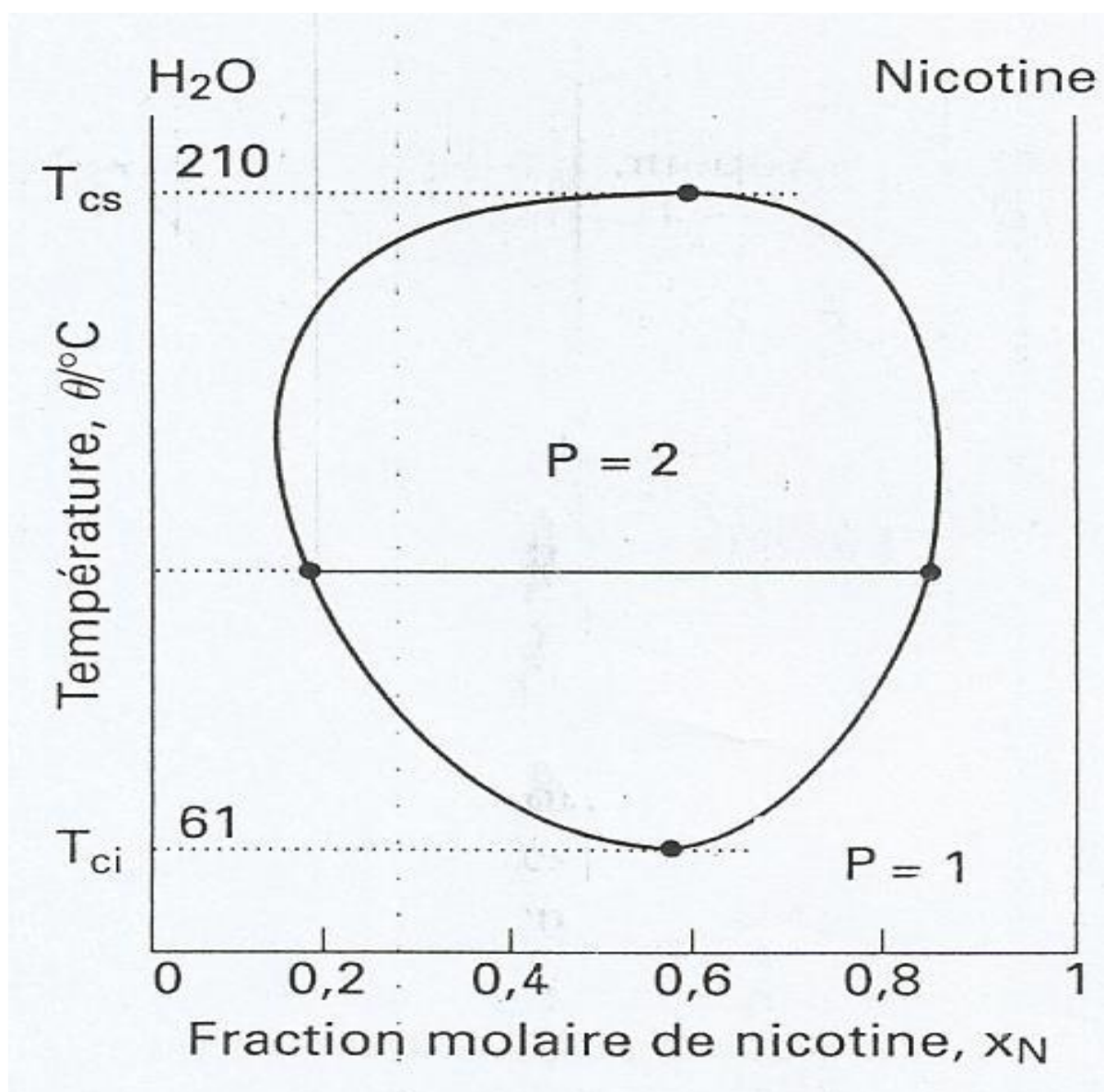


Figure 3.21 : Diagramme température-composition du système eau-nicotine présentant à la fois une température critique inférieure et une température critique supérieure.

C) Distillation de liquides partiellement miscibles

Soient deux liquides partiellement miscibles et formant un azéotrope à minimum. Deux cas peuvent se présenter : soit les liquides deviennent totalement miscibles avant l'ébullition, soit l'ébullition se produit avant la miscibilité complète.

La figure suivante présente le diagramme de phases de deux composants qui deviennent totalement miscibles avant l'ébullition.

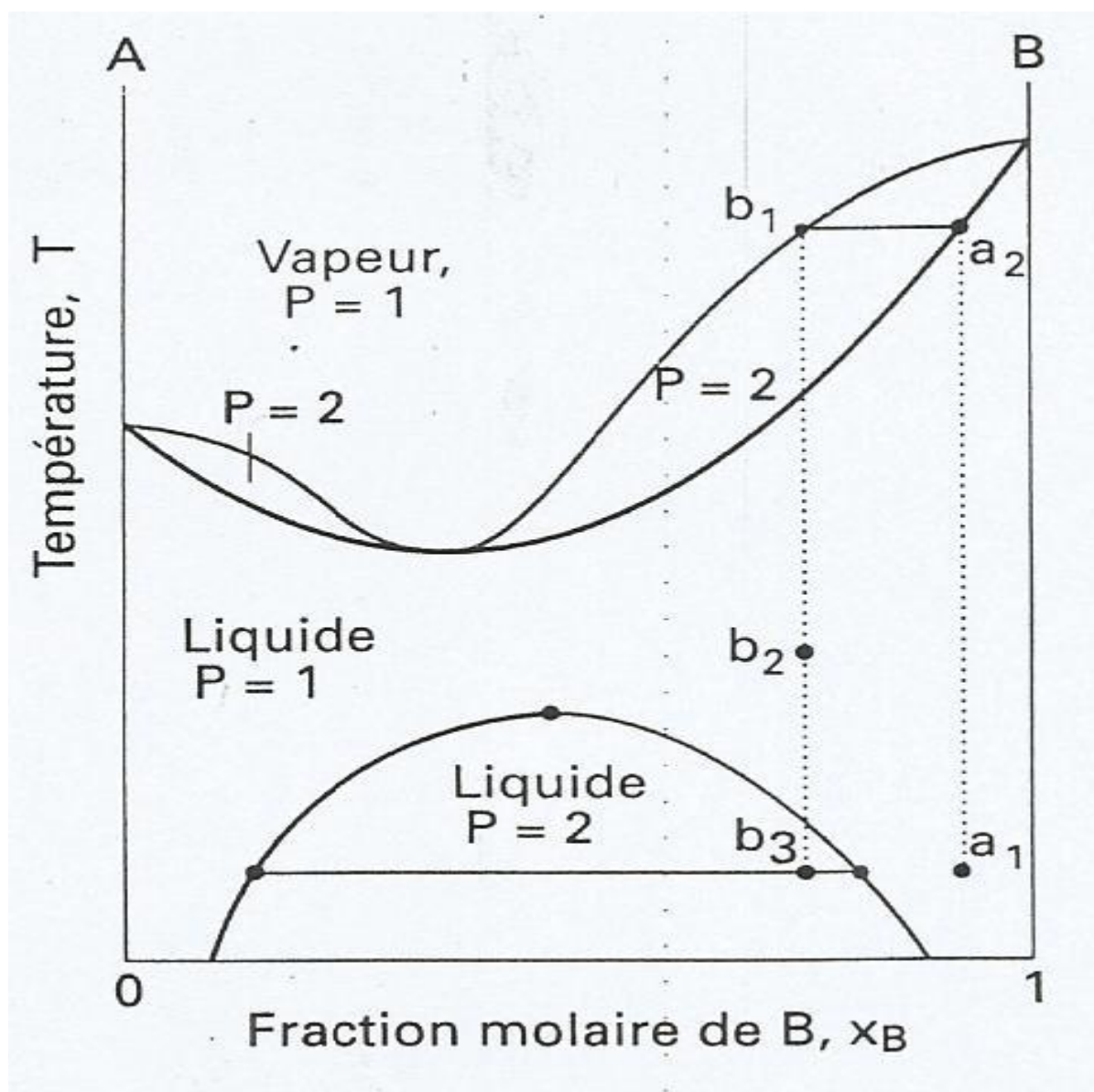


Figure 3.22 : Diagramme température-composition d'un système binaire présentant une température critique supérieure de miscibilité plus basse que le point d'ébullition, quelle que soit la composition. Le mélange forme un azéotrope à minimum.

La distillation d'un mélange de composition a_1 conduit à une vapeur de composition b_1 , qui se condense en une solution totalement miscible à une seule phase de composition b_2 . La séparation de phases ne se produit que par refroidissement de ce distillat jusqu'à un point situé dans la région des deux phases liquides, par exemple b_3 . Cette description ne s'applique qu'à la première goutte de distillat. Si l'on

poursuit la distillation, la composition du liquide restant change et finalement quand la totalité de l'échantillon a subi le cycle évaporation-condensation, la composition est à nouveau celle de a_1 .

La figure suivante illustre la seconde possibilité dans laquelle il n'y a pas de température critique supérieure de miscibilité. Le distillat obtenu à partir d'un liquide de composition a_1 est un mélange de composition b_3 à deux phases, l'une de composition b'_3 et l'autre de composition b''_3 .

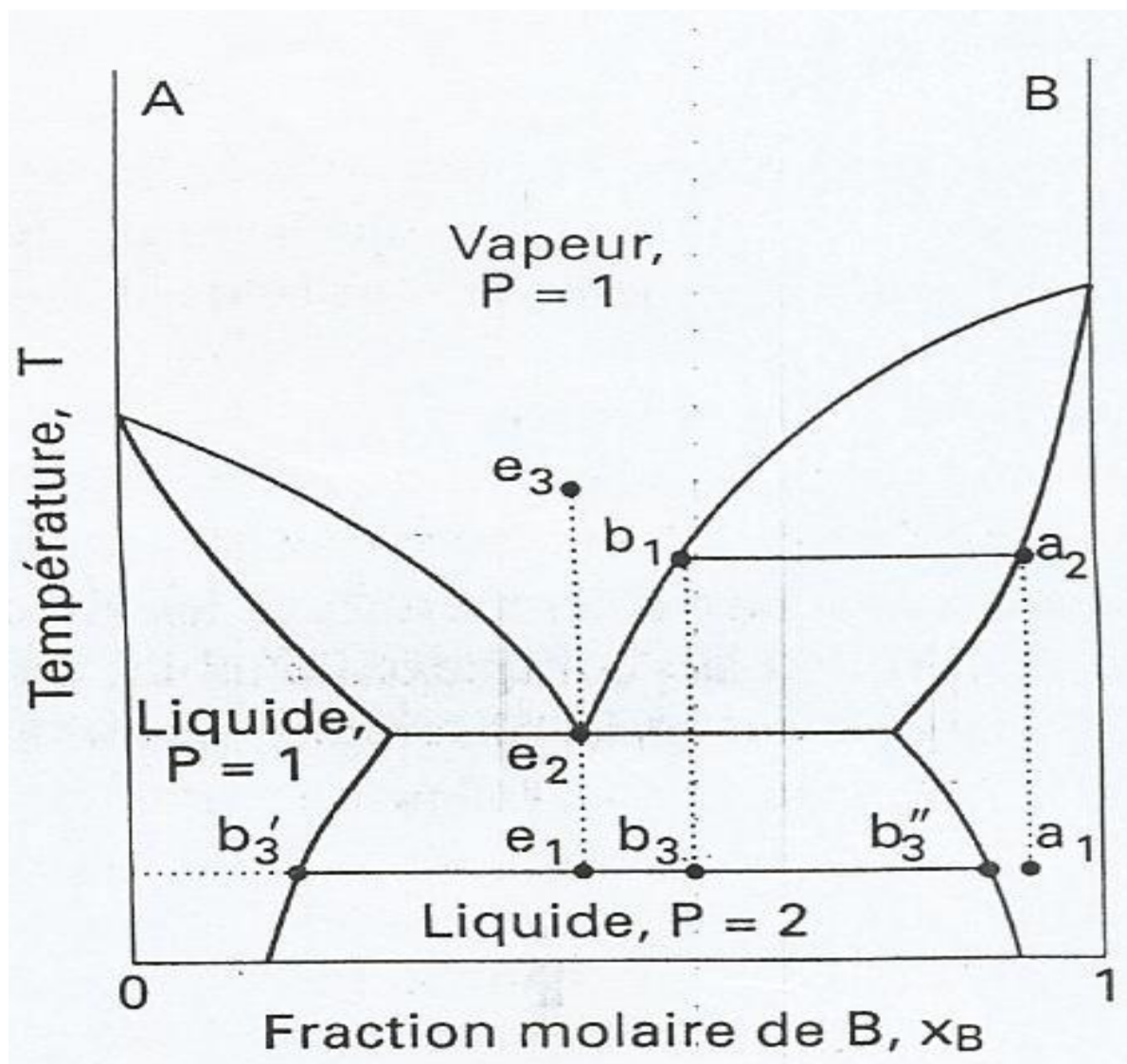


Figure 3.23 : Diagramme température-composition d'un système binaire dans lequel l'ébullition se produit alors que les deux liquides ne sont pas totalement miscibles.

Le comportement d'un système dont la composition est représentée par l'isologue e est intéressant. Au point e_1 et au dessus, deux phases qui persistent jusqu'au point d'ébullition en e_2 . La vapeur au dessus de ce mélange a la même composition que le liquide (liquide azéotrope). De même, si l'on condense une vapeur de composition e_2 ; on obtient un système liquide de deux phases de même composition globale. A une température donnée, le mélange se vaporise et se condense comme une seule substance.

3.8.4. Diagrammes de phases liquide-solide

Les phases solide et liquide peuvent coexister dans un système à des températures inférieures au point d'ébullition. Deux métaux (l'antimoine et le bismuth, par exemple) peuvent être totalement non miscibles jusqu'à leur point d'ébullition.

Soit un liquide de composition a_1 formé de deux constituants tel que représenté sur la figure suivante.

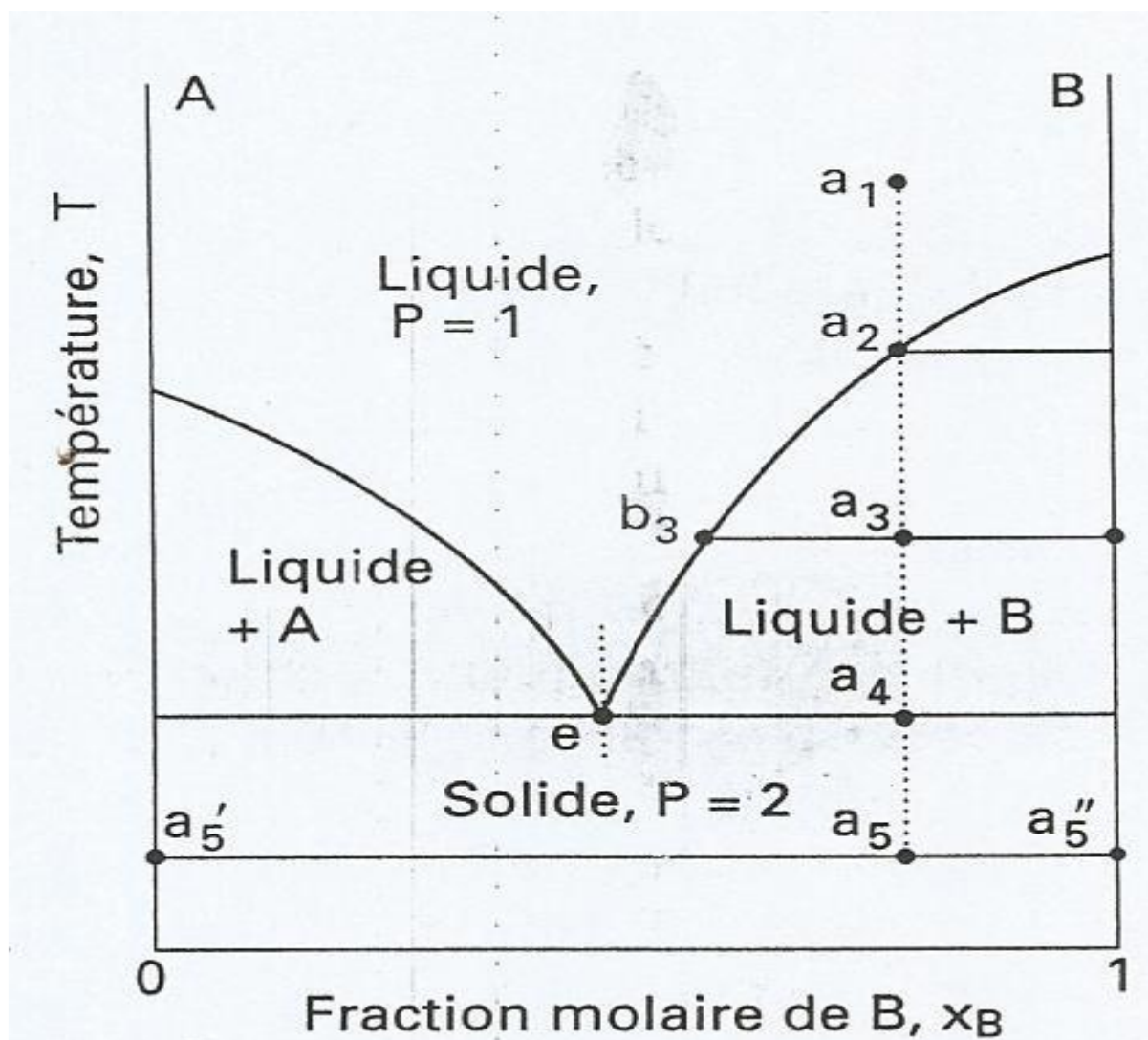


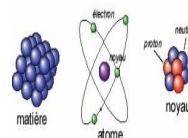
Figure 3.24 : Diagramme température-composition des phases de deux solides pratiquement non miscibles et de leurs liquides entièrement miscibles.

On peut exprimer les variations de la façon suivante :

1. $a_1 \rightarrow a_2$. Le système entre dans la région à deux phases notée « Liquide+B ». Le solide B pur commence à se séparer de la solution et le liquide restant s'enrichit en A.

2. $a_2 \rightarrow a_3$. Le solide continue à se former. Les quantités relatives du solide et du liquide sont grosso modo présentes en quantités égales. La phase liquide s'est enrichie en A (composition donnée par b_3) car une partie de B a précipité.
3. $a_3 \rightarrow a_4$. A la fin de cette étape, il y a moins de liquide qu'en a_3 et sa composition est donnée par e. Ce liquide se solidifie en donnant un système de deux phases, A pur et B pur.

Sur la figure précédente, l'isologue en e correspond à la **composition eutectique** (du mot grec *eutektos* signifiant « qui fond facilement »). Un liquide de composition eutectique se solidifie à une température fixe, sans que les solides A ou B précipitent préalablement. Un solide de composition eutectique fond, sans variation de composition à plus basse température que tout autre mélange. Le refroidissement d'une solution à gauche de e entraîne une solidification de A, tandis que celui d'une solution à droite de e s'effectue avec solidification de B. Seul le mélange eutectique (distinct de A pur ou B pur) se solidifie à température fixe ($v'=0$ quand $C=2$ et $P=3$), sans que se sépare graduellement l'un ou l'autre des constituants du liquide. Un exemple d'eutectique technologiquement important est l'alliage étain-plomb (Sn 67%, Pb 33%) utilisé pour les soudures, son point de fusion est 183°C . Un autre eutectique important est celui formé par 23% de NaCl et 77% d'eau, il fond à $-21,1^\circ\text{C}$. Quand on ajoute du sel à de la glace dans des conditions isothermes (sel répandu sur une route verglacée, par exemple), le mélange fond si la température est supérieure à $-21,1^\circ\text{C}$ (et si l'on a atteint la composition eutectique). Si on ajoute du sel à de la glace dans des conditions adiabatiques (sel ajouté à de la glace dans une fiole vide, par exemple), la glace fond, mais ce faisant elle absorbe une partie de la chaleur du mélange. La température du système diminue et si l'on ajoute une quantité suffisante de sel, le refroidissement se poursuit jusqu'à la température de l'eutectique. La formation d'un eutectique se produit dans la grande majorité des systèmes formés par les alliages binaires, elle est extrêmement importante pour la microstructure des matériaux solides. Bien qu'un solide eutectique soit un système à deux phases, il se cristallise sous la forme d'un mélange pratiquement homogène de microcristaux. On peut distinguer les phases microcristallines par microscopie ou par d'autres techniques structurales telles que la diffraction des rayons X.



REFERENCES

- [1] **André Aurengo, Thierry Petitclerc, François Gremy.** Biophysique, 2^e édition. Flammarion. 2001.
- [2] **Daniel Blanc et Guy Portal.** Précis de physique nucléaire. Deuxième édition revue et corrigée. DUNOD. Paris, 2003.
- [3] **Fabien Miomandre, Said Sadki, Pierre Audebert & Rachel Méallet-Renault.** Electrochimie, Des concepts aux applications. 2^e édition. DUNOD. Paris 2011.
- [4] **Giancoli Douglas , C.** Physique Générale 2 : Electricité et magnétisme. Première édition. Les éditions de la Chenelière. Montréal, 1993.
- [5] **Giancoli Douglas , C.** Physique générale 3 : Ondes, optique et physique moderne. Montréal : centre Educatif et Culturel et Bruxelles, De Boeck 1993.
- [6] **Hubert H. Girault.** Electrochimie physique et analytique. Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne. 2001.
- [7] **John W. Hill, Ralph H. Petrucci, Martin Dion & Martin Lamoureux.** Chimie générale. Pearson Education. Québec. 2002.
- [8] **Joseph Kane et Morton Sternheim.** Physique. Cours, QCM, Exemples et 1900 exercices corrigés. Troisième édition. DUNOD. Paris, 2004.
- [9] **Paul ARNAUD.** Chimie Physique. 5^e édition revue par Françoise Ronquérol, Gilberte Chambaud, Roland Lissillour. DUNOD, Paris 2001.
- [10] **Peter W. ATKINS.** Eléments de Chimie Physique. Traduction de la 2^e édition anglaise par Monique Mottet. Révision scientifique par Paul Depovere. De Boeck Université. Bruxelles, 1998.
- [11] **Peter W. ATKINS.** Chimie Physique. Traduction de la 6^e édition anglaise par Monique Mottet. Révision Scientifique par Jacques Guenzet et Jean Toullec. De Boeck Université. Paris, Bruxelles, 2000.

