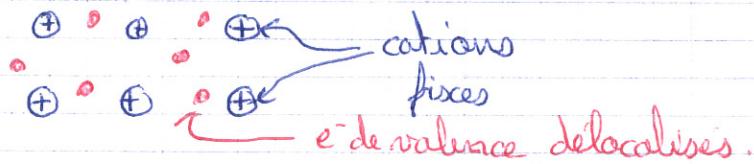


19 * Cristaux ioniques. Les liaisons sont ioniques, c'est pas exemple le cas du chlorure de sodium (NaCl) ou $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$

* Cristaux métalliques. Les atomes sont liés par des liaisons de covalence mais les électrons de valence sont délocalisés sur l'ensemble des atomes du cristal \Rightarrow plus le modèle de la liaison covalente localisée.

Les e⁻ de liaisons son responsables de la conduction électrique du métal.



Transformation de la matière.

I) La transformation de la matière.

1) Introduction.

Il existe catégories de transformations de la matière selon le "niveau" auquel la transformation se produit:

La matière est composée d'un ensemble de molécules plus ou moins organisées. Les molécules sont elles-mêmes composées d'atomes également composés (électrons, protons, neutrons)

- une transformation physique modifie l'organisation des molécules
- une transformation chimique modifie les molécules, les atomes se ré-arrangent en de nouvelles molécules.
- une transformation nucléaire modifie les atomes eux-mêmes. Les protons, neutrons et électrons se ré-arrangent.

2) Les transformations physiques.

a) Les états de la matière.

À l'échelle microscopique les états de la matière diffèrent par l'arrangement et le comportement des molécules.

On note : - a : la dimension caractéristique d'une molécule.
- d : la distance moyenne entre les molécules.

* L'état gazeux : - Les molécules sont éloignées ($d \gg a$) et interagissent très peu entre elles, c'est un état dispersé.

- les molécules se déplacent rapidement (vitesse du son) et de manière désordonnée (agitation thermique)



molécules de gaz
contenant.

* L'état liquide : - Les molécules sont proches lesunes des autres et forment un ensemble compact ($d \approx a$)

- les molécules sont mobiles et "glissent" lesunes sur les autres, elles possèdent aussi une agitation thermique. C'est un état désordonné.

* L'état solide : - Les molécules sont proches ($d \approx a$), c'est un état compact
- Les molécules sont fortement liées entre elles, elles occupent une position fixe (autour de laquelle elles s'agitent)

On distingue plusieurs types de solide selon l'ordre des molécules :

Un solide amorphe (sans forme) : l'arrangement des molécules ne présente pas d'ordre à grande distance, c'est un état désordonné : exemple : le verre

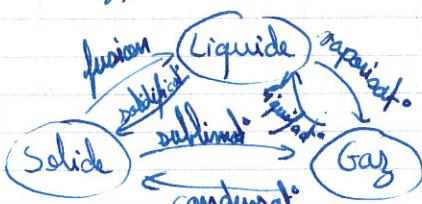
Un solide cristallin : l'arrangement des molécules présente un ordre à grande distance, elles forment un réseau cristallin ordonné : exemple : le quartz

Un solide semi-cristallin : est un assemblage de grains cristallins séparés par un milieu amorphe.

b) Transition de phase.

Une phase est un système dont l'état physique et la composition chimique sont homogènes.

Les transitions de phase entre les différents états de la matière sont :



* Il peut exister des transitions de phase entre différentes formes solides (variétés allotropiques) d'une espèce chimique

Par exemple la structure cristalline du fer change avec la température à pression ambiante:

- $T < 912^\circ\text{C}$ Fe- α : structure cubique centrée:

- $T > 912^\circ\text{C}$ et $T < 1394^\circ\text{C}$ Fe- γ : cubique faces centrées:

- $T > 1394^\circ\text{C}$ Fe- δ : cubique centré

Les différentes variétés allotropiques possèdent des propriétés physiques différentes.

3) Système physico-chimique.

a) Définitions

* Système physico-chimique : Ensemble de constituants physico-chimiques.

* Constituant : Espèce chimique caractérisée par sa formule chimique (composition) et son état physique (gaz, liquide, solide, ...)

* Élément chimique : Ensemble des atomes qui ont le même nb de protons Z dans leur noyau.

* Espèce chimique : désigne un ensemble d'entités chimiques identiques.

Les entités chimiques peuvent être : - des Atomes \rightarrow corps simple
- des molécules \rightarrow corps composé

Un système physico-chimique constitué d'une seule espèce chimique est appelé corps pur.
Lorsqu'il ya plusieurs espèces chimiques, on parle de mélange.

b) Quantité de matière.

On caractérise un système physico-chimique par la quantité de chacun des ses constituants physico-chimiques.

La quantité de mat de chaque constituant physico-chimique est exprimé en moles (mol.)

1 mole $\approx 6,022 \cdot 10^{23}$: nb d'atomes dans 12g de ^{12}C

c'est le nombre d'Avogadro.

On caractérise une espèce chimique par sa masse molaire en g/mol. C'est la masse d'une mole de l'espèce en question.

On calcule la masse molaire d'un corps composé en additionnant les masses molaires des éléments qui le composent : ex $M_{\text{H}_2\text{O}} = 2M_{\text{H}} + M_{\text{O}} \approx 18 \text{ g/mol}$

(20)

c) Caractérisation d'un système physico-chimique

Pour caractériser la composition d'un système physico-chimique on peut utiliser les grandeurs suivantes :

* La fraction molaire x_i du constituant A_i est $x_i = \frac{m_i}{m}$ \leftarrow qté de A_i
 x_i : sans dimension

* La pression partielle p_i du constituant gazeux A_i est la pression qu'il exerceait s'il était seul.

$$p_i = \frac{m_i}{m} p \leftarrow \text{pression totale} = x_i p$$

p en Pascal
en bar.

N'a de sens que dans l'approximation des gaz parfaits.

* La concentration molaire $c_i = [A_i]$ du composé A_i est :

$$c_i = [A_i] = \frac{m_i}{V} \leftarrow \text{qté de } A_i \text{ et volume total du système}$$

c_i en mol. L⁻¹

Toutes ces grandeurs sont intensives : elles sont identiques dans toutes les parties du système.

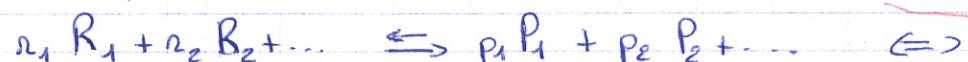
4) La transformation chimique

a) Définition

La transformation chimique, certaines espèces chimiques sont consommées (les réactifs) et d'autres espèces sont produites (les produits)

b) Bilan d'une transformation chimique.

On modélise une transfo. chimique par une équation chimique qui se présente sous la forme :



Les R_i sont les espèces chimiques qui sont consommées : réactifs

$\frac{1}{p_i}$ sont les espèces chimiques qui sont produites : produits

Les n_i et p_i sont des nombres positifs appelés coefficients stœchiométriques

$$\sum n_i B_i = 0$$

$n_i > 0$ pour les prod

par exemple : la combustion du méthane dans le dioxygène s'écrit :



Combustion du méthane :



* Les coefficients stœchiométriques indiquent la proportion des espèces consommées et produites ex: $CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$: pour 1 mol de CH_4 brûlé, 2 mol de H_2O sont produits.

* On dit qu'une équation de réaction est équilibrée lorsque le nombre d'atomes d'un élément est le même dans les réactifs et les produits.

ex: combustion du butane: $C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 4CO_2(g) + 5H_2O(g)$

c) Avancement d'une réaction.

Dans un système fermé, siège d'une réaction chimique d'équation $\sum n_i B_i = 0$, la quantité $\left(\frac{\Delta m_i}{2i}\right)$ est indépendante de i (identique pour chaque espèce chimique)

On note $\xi = \frac{\Delta m_i}{2i}$ l'avancement de la réaction entre deux instants. ξ est une quantité de matière (en mol.)

exemple: Combustion du méthane: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

à $t=0$ on considère $\xi = 0$ et on fait réagir 1 mol de CH_4 avec 1 mol de O_2 .
 à t_1 , 0,2 mol de CH_4 ont réagi avec 0,4 mol de O_2 pour former 0,2 mol de CO_2 et 0,4 mol de H_2O .

$$\xi(t_1) = \frac{-0,2}{-1} = \frac{-0,4}{-2} = \frac{0,2}{1} = \frac{0,4}{2} = 0,2 \text{ mol}$$

ξ permet de caractériser le déroulement de la réaction.

5) Equilibre et évolution d'un système chimique.

a) L'activité chimique.

Dans une réaction chimique, on attribue à chaque espèce B_i un nombre dans dimension α_i appelé activité chimique qui traduit la disponibilité de l'espèce pour participer à la réaction.

- Une espèce chimique pure possède une activité chimique $a_i = 1$

- Dans le cas d'une solution aqueuse très diluée l'activité d'une espèce chimique Bi de concentration c_i est $a_i = \frac{c_i}{c_0}$ où $c_0 = 1\text{mol/L}$

- l'activité du solvant (eau) est proche de celle d'un corps pur soit $a_{H_2O} = 1$

- Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, l'activité du gaz Bi est
 $a_i = \frac{P_i}{P_0}$ P_i : pression partielle du gaz Bi
 $P_0 = 10^5 \text{ Pa.}$

b) Équilibre chimique

Une réaction chimique : $n_1 R_1 + n_2 R_2 + \dots \rightleftharpoons p_1 P_1 + p_2 P_2 + \dots$ ($\Leftrightarrow \sum \Delta_i B_i = 0$)
 Se produit simultanément dans les deux sens (\rightarrow et \leftarrow). Elle tend vers un équilibre dynamique où les produits P_i sont créés (\rightarrow) aussi vite qu'ils sont consommés (\leftarrow)

L'état d'équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre K:

$$\text{à l'équilibre} \quad \frac{(a_{P_1})^{p_1} \times (a_{P_2})^{p_2} \times \dots}{(a_{P_1})^{q_1} \times (a_{P_2})^{q_2} \times \dots} = K \Leftrightarrow \prod_{i=1}^N (a_i)^{u_i} = K$$

exemples: - La réaction de dissociation de l'eau: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}^+$

- la réaction de dissociation de l'eau : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 a une constante d'équilibre $K = 10^{-14}$
 donc à l'équilibre $\frac{[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1$ (corps pur)

- La constante d'équilibre de la réaction :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 \times [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$$

$$\text{écrit : } K = \frac{P(\text{NO}_2)/P_0 \times P(\text{O}_2)/P_0}{P(\text{NO})/P_0 \times P(\text{O}_3)/P_0}$$

$$\text{NO}_{(g)} + \text{O}_3^{(g)} \rightleftharpoons \text{NO}_2^{(g)} + \text{O}_2^{(g)}$$

à l'équilibre -

remarque : une constante d'équilibre très grande $> 10^4$ indique une réaction totale ; les réactifs sont largement consommés.

une constante d'équilibre faible $< 10^{-4}$ indique une réaction très peu avancée, très peu de produits sont fabriqués.

c) Évolution d'une réaction

La constante d'équilibre ne peut se calculer qu'à l'équilibre chimique. En dehors de l'équilibre, on définit le quotient réactionnel Q :

$$Q = \frac{(a_1)^{p_1} \times (a_2)^{p_2} \times \dots}{(a_{R_1})^{q_1} \times (a_{R_2})^{q_2} \times \dots} \Leftrightarrow \prod_{i=1}^N (a_i)^{v_i} = Q$$

(24) Hors de l'équilibre, $Q \neq K$, en comparant Q et K on peut prévoir le sens d'évolution de la réaction chimique :

- Si $Q < K$: La réaction évolue dans le sens de formation des produits. $\xrightarrow{\text{}}$
 Q augmente et tend vers K .
- Si $Q > K$: La réaction évolue dans le sens de formation des réactifs. $\xleftarrow{\text{}}$
 Q diminue et tend vers K .
- Si $Q = K$: Le système est à l'équilibre, il n'évolue pas.

d) Déterminer l'état final d'une réaction.

Exemple 1: Réaction totale :



- 20 ml d'ammoniac (NH_3) $c_0 = 1 \text{ mol/L}$

- 30 ml Solution de Cu^{2+} $c_1 = 0.01 \text{ mol/L}$

① Tableau d'avancement :

	Cu^{2+}	NH_3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Etat initial	$\frac{3}{5} c_1$	$\frac{2}{5} c_0$	0
Etat intermédiaire	$\frac{3}{5} c_1 - x$	$\frac{2}{5} c_0 - 4x$	x
Etat final	$\frac{3}{5} c_1 - x_f$	$\frac{2}{5} c_0 - 4x_f$	x_f

x : avancement volumique : $\frac{x}{V}$
 x_f : _____ final

② Evolution de la réac : quotient réactionnel : $Q = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]_f}{[\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{NH}_3]^4_0} = 0 < K$

$Q < K$ donc la réaction forme les produits.

③ À l'équilibre : $K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]_f}{[\text{Cu}^{2+}]_f [\text{NH}_3]^4_f} = \frac{x_f}{(\frac{3}{5} c_1 - x_f)(\frac{2}{5} c_0 - 4x_f)^4} = K$

qui il faut résoudre pour trouver $x_f \Rightarrow$ pb difficile...
mais $K > 10^4 \Rightarrow$ réaction totale

④ Réactif limitant : quantités de matière : $m(\text{Cu}^{2+}) = 30 \cdot 10^{-3} \times 0.01 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 $m(\text{NH}_3) = 20 \cdot 10^{-3} \times 1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
chaque mol de Cu^{2+} consomme 4 mol de NH_3 ou $m(\text{Cu}^{2+}) < m(\text{NH}_3)/4$

Cu^{2+} est le réactif limitant. (épuisé avant NH_3)

⑤ Composition finale :

Cu^{2+} est limitant donc $\frac{3}{5} c_1 - x_f = 0 \Rightarrow x_f = \frac{3}{5} c_1 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
donc à l'équilibre :

$$[\text{Cu}^{2+}] \approx 0 ; [\text{NH}_3] = \frac{2}{5} c_0 - 4x_f \approx 0.38 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = x_f = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

II Cinétique chimique

Dans tout ce qui suit, on considérera des systèmes physico-chimiques fermés et homogènes.

1) Vitesse de réaction.

a) Vitesse de formation et de disparition.

Dans un système fermé où se produisent une ou plusieurs réactions chimiques, on note m_i la quantité de matière du constituant B_i .

La vitesse de formation $v_f(B_i)$ du constituant B_i est égale à la dérivée temporelle de sa quantité de matière :

$$v_f(B_i) = \frac{dm_i}{dt}$$