Génie mécanique

Molécules et liaisons chimiques entre 2 atomes

V. Michaud (MX)

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

EPFL

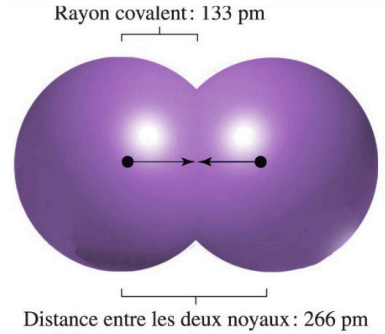
Table des matières

- Interaction entre les atomes/Molécules
- Potentiel de Lennard Jones
- Réactions chimiques (rappels)

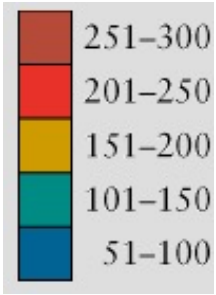
Rayon atomique

Définitions:

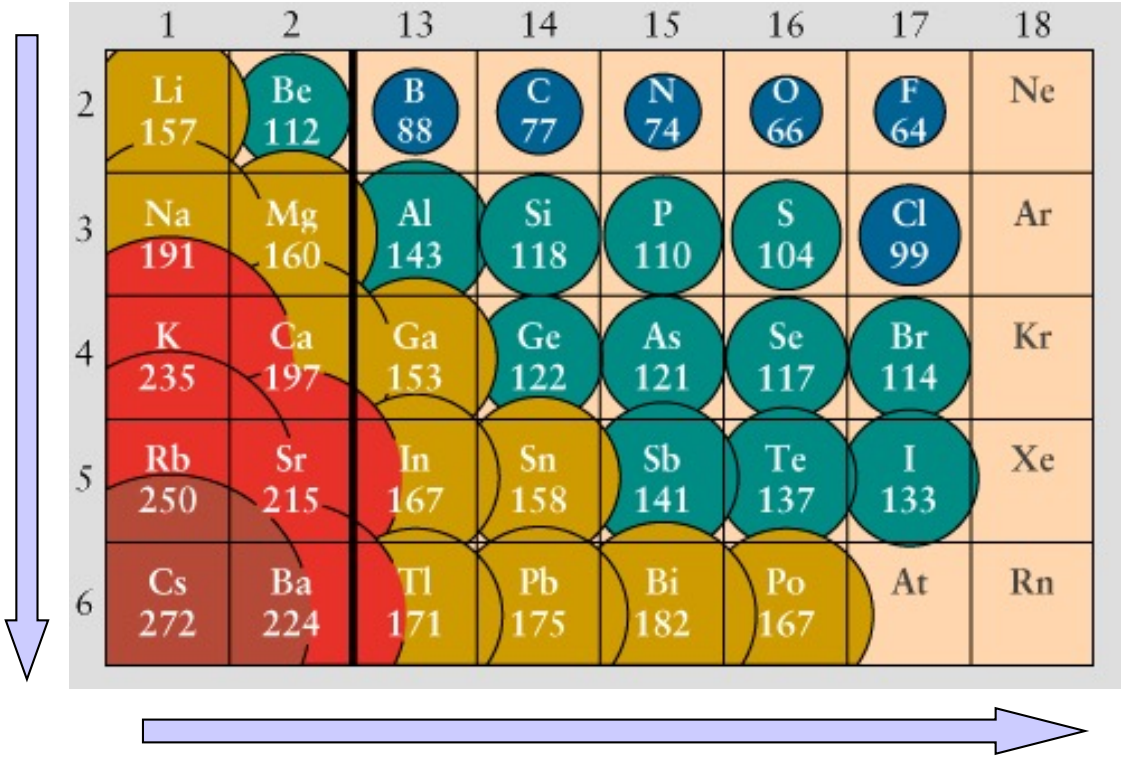
1) demi-distance entre les centres d'atomes voisins (données expérimentales).
2) calcul, (mathématiquement l'atome n'est pas fini, on définit une zone où on a 90% de probabilité de trouver les électrons).



Le rayon atomique augmente lorsque l 'on passe d 'une période à l'autre du fait de l'addition de couches électroniques supplémentaires



Rayon atomique en *pm*

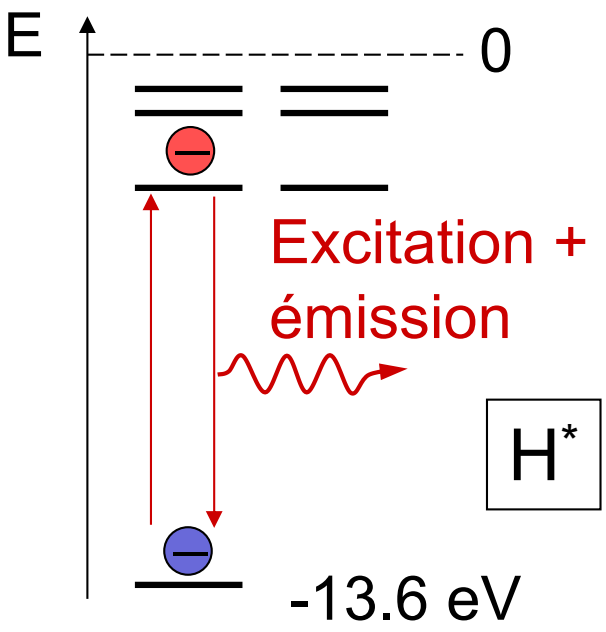


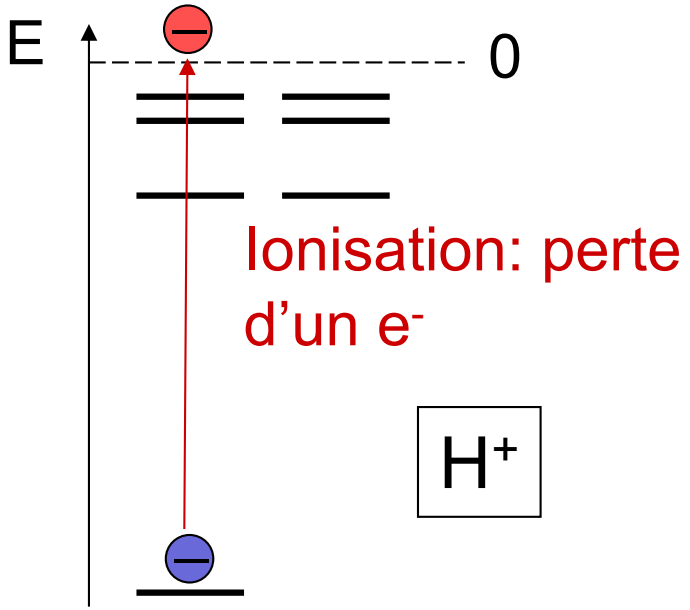
Le rayon atomique diminue du fait que la charge du noyau augmente, les forces d 'attraction sur la couche électronique augmentent.

Quelques definitions supplémentaires

- Énergie d'ionisation : énergie requise pour extraire un e^-

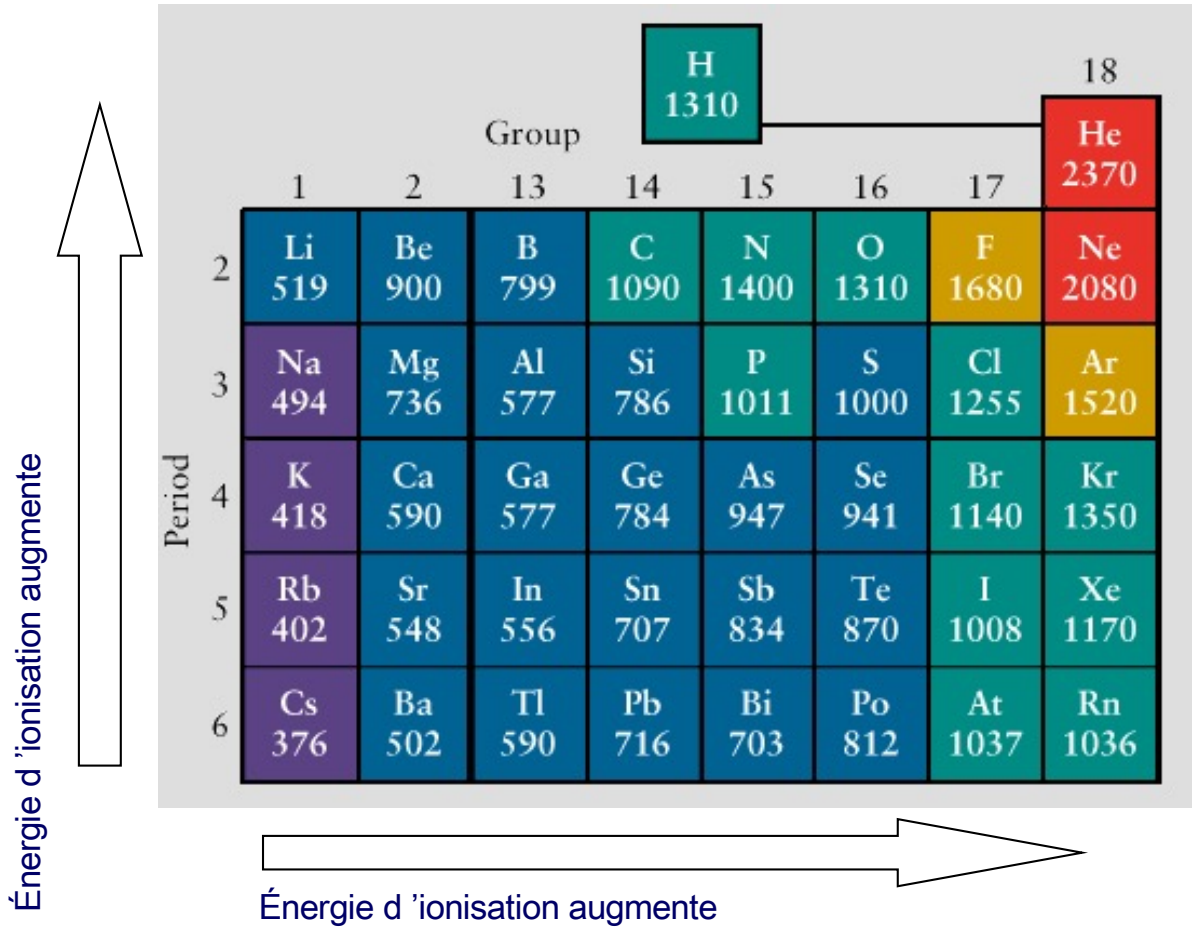
  He : 23.7 eV C : 10.9 eV

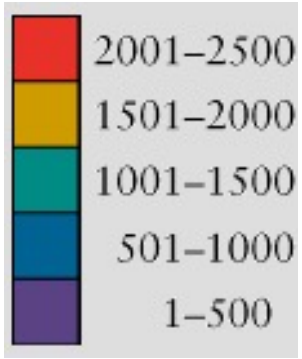




Energie d'ionisation

Énergie nécessaire pour arracher un électron et former un ion positif à l'état gazeux. Ex: **K ⟶ K+ + e-**

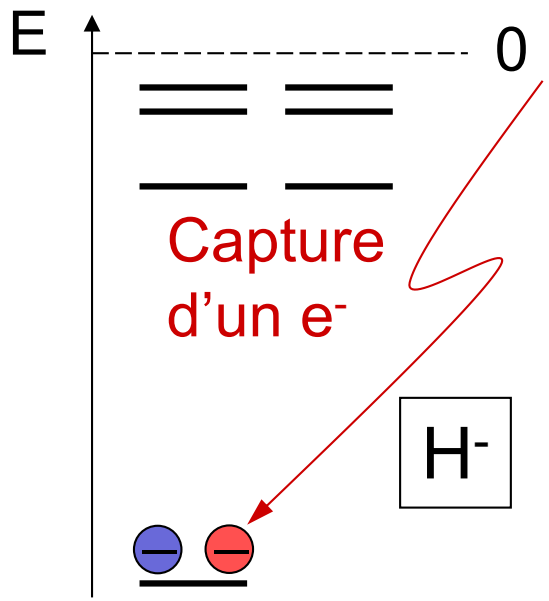




Énergie de première ionisation en kJ / mol

Quelques definitions supplémentaires

- Électroaffinité ou affinité électronique : variation d'énergie lors de la capture d'un e^-
  F : -3.6 eV Mg : 2.3 eV



Affinité électronique

Énergie associée à la fixation d'un électron par un atome en phase gazeuse. (stabilité relative de l'anion par rapport à l'atome neutre)

$Na + e^- \longrightarrow Na^-$ $\Delta E = -53$ kJ/mol

$Cl + e^- \longrightarrow Cl^-$ $\Delta E = -349$ kJ/mol

$Ne + e^- \longrightarrow Ne^-$ $\Delta E > 0$ Gaz nobles : exceptions (affinité électronique positive)

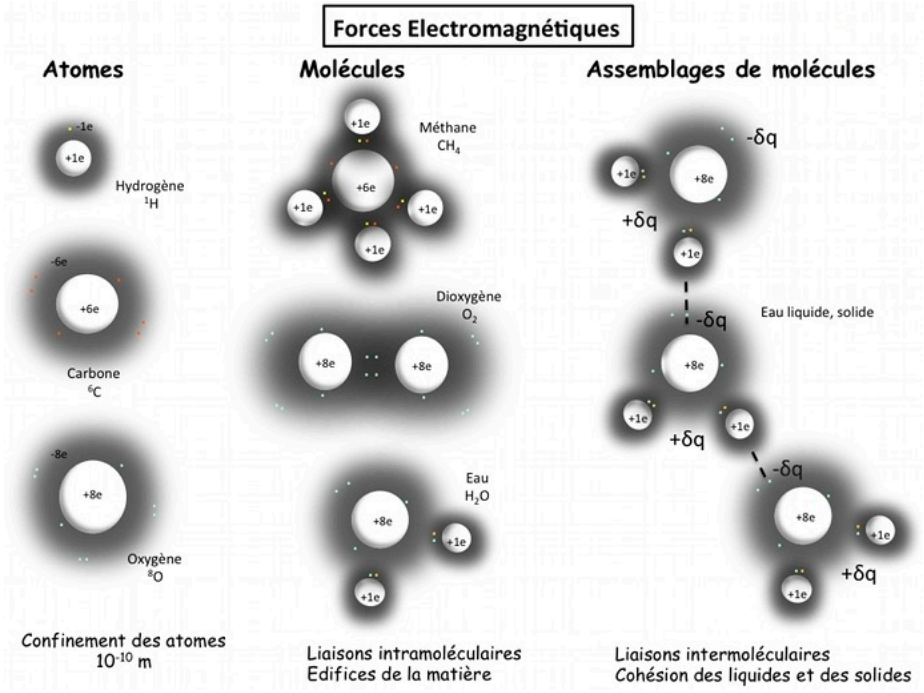
affinité électronique augmente

affinité électronique augmente

H −74,5									*He* +21,2
Li −59,8	*Be* −36,7		*B* −17,3	*C* −122,3	*N* +20,1	*O* −141,3	*F* −337,5		*Ne* +28,9
Na −52,2	*Mg* +21,2		*Al* −19,3	*Si* −131	*P* −68,5	*S* −196,8	*Cl* −349,2		*Ar* +35,7
K −45,4	*Ca* +186		*Ga* −35,3	*Ge* −139	*As* −103	*Se* −203	*Br* −324,1		*Kr* +40,5
Rb −37,6	*Sr* +145		*In* −19,3	*Sn* −99,5	*Sb* −90,5	*Te* −189	*I* −295,2		*Xe* +43,5
Sc +70,5	*Ti* +1,93	*V* −60,8	*Cr* −93,5	*Mn* +93,5	*Fe* −44.5	*Co* −102	*Ni* −156	*Cu* −173	*Zn* −8.7
Y +38,6	*Zr* −43,5	*Nb* −109	*Mo* −114	*Tc* −95,5	*Ru* −145	*Rh* −162	*Pd* −98,5	*Ag* −193	*Cd* +26,1

Interaction entre les atomes

Mis en présence les uns avec les autres, les atomes peuvent former des molécules, ou des interactions à plus longue distance comme des réseaux cristallins, qui font les matériaux que nous manipulons tous les jours. La façon dont ces interactions se passent et la distance d'équilibre entre les atomes dépend de leur structure atomique, de leur position dans la table périodique et de leur propension à donner/recevoir des électrons…des forces électromagnétiques se créent entre les atomes!



Crédit : ASM/Laurence Tresse

Définitions

Molécule: groupe de deux atomes ou plus, unis selon un arrangement spatial déterminé par des forces appelées liaisons covalentes. Exemple: H_2, S_8.

Un composé moléculaire est formé de molécules constituées d'atomes de deux éléments distincts. Exemple: CO_2, H_2O.

Définitions

Un composé ionique: lorsqu'un atome isolé ou un groupe d'atomes cède ou acquiert des électrons, il y a formation d'ions. La formule d'un composé ionique a comme base une combinaison électriquement neutre de cations et d'anions qu'on appelle une entité formulaire. Exemple: NaCl, $CuSO_4$

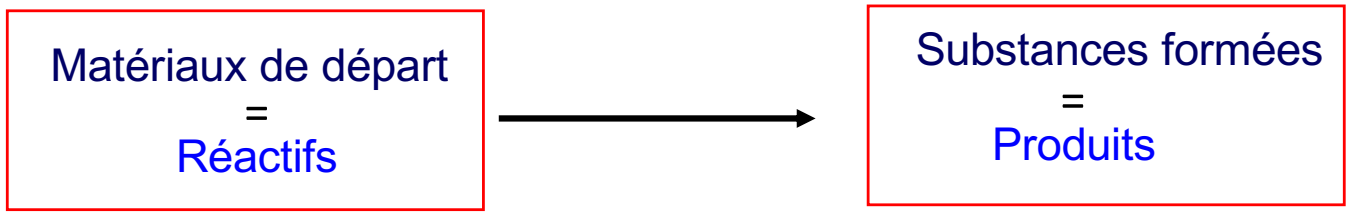
Formation de molécules

Certaines molécules sont stables et sont trouvées dans la nature (l'eau, le gaz carbonique, etc..) alors qu'on ne trouve pas les atomes isolés…De plus certaines molécules réagissent avec d'autres pour donner encore d'autres composés…Comment comprendre tout cela?

Certains principes ont été observés, historiquement:

- Conservation de la masse (Lavoisier, rien ne se perd, rien ne se créée, tout se transforme!)
- Proportions définies (Proust, constate pour l'eau, on a toujours 1 atome de O pour deux de H)
- Proportions multiples (Dalton, les atomes se recombinent lors d'une réaction chimique)

Equation chimique



Equation chimique

Matériaux de départ
=
Réactifs

→

Substances formées
=
Produits

Indications supplémentaires ➡ à droite de la formule

(g)	phase gazeuse
(l)	phase liquide
(s)	phase solide
(aq)	solution aqueuse

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

Il y a le même nombre d'atomes de chaque élément des deux côtés de la flèche, la réaction est équilibrée.

Classification des réactions

Par type de réaction:

(1) Equilibre (cas général, défini par thermodynamique)

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

(2) Réaction complète (équilibre déplacé)

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

Δ : chauffage

chaux ⟶ Industrie: aciérie, verrerie, cimenterie

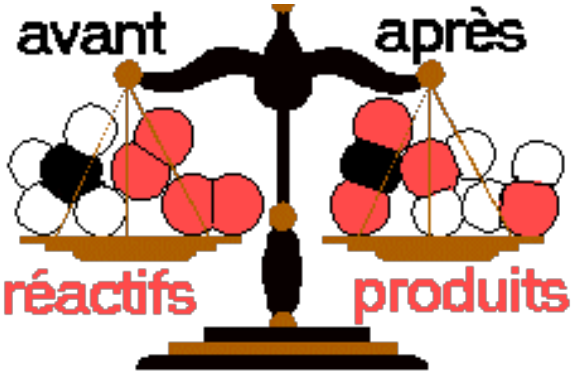
L'oxyde de calcium, «chaux vive», est un produit obtenu par calcination du calcaire à 825 ° C.

Par transformation chimique:

- Transfert de protons → acide-base
- Transfert d'électrons → oxydation-réduction
- Fixation de ligands → complexation
- Substitution, dissociation, précipitation….

Stœchiométrie

Loi de conservation de masse



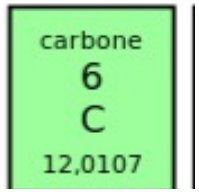
Au cours d'une réaction chimique, on peut considérer que la masse est conservée. (sauf en cas de réaction nucléaire)
Interprétation de Dalton : au cours d'une réaction chimique, les atomes ne sont ni créés ni détruits, ils changent de partenaires.

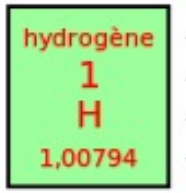
Les coefficients stœchiométriques sont introduits pour équilibrer les réactions : même nombre d'atomes de chaque élément de part et d'autre de la flèche.

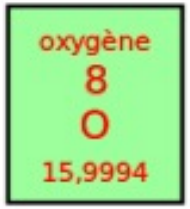
Exemple : combustion du butane (C_4H_{10})

$$2C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(l)$$

En mole	2	13	8	10
En masse (g)	2 x 58 = 116	13 x 32 = 416	8 x 44 = 352	10 x 18 = 180
	total = 532		total = 532	







1 mole de carbone pèse 12.0107g

Définitions

La mole: Unité qui permet de rapporter simplement les nombres gigantesques d'atomes et de molécules dans des échantillons visibles.

1 mole d'atomes = quantité de substance contenant le même nombre d'atomes que 12 g de ^{12}C pur.

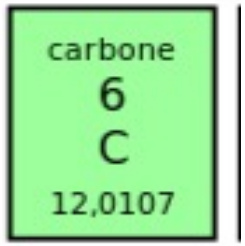
Ce nombre : nombre d'Avogadro (N_A) = 6.02 x 10^{23} mol^{-1}

$$1u.m.a = 1Da = \frac{1}{N_A} = \frac{1}{6,02.10^{23}} g = 1,66.10^{-24} g$$

L'unité de masse atomique (u.m.a.) est exactement le douzième de la masse d'un atome de l'isotope 12 du carbone

Masse atomique (M) : masse en grammes d'une mole d'atomes d'un élément, a pour unité des grammes par mole [$g.mol^{-1}$]

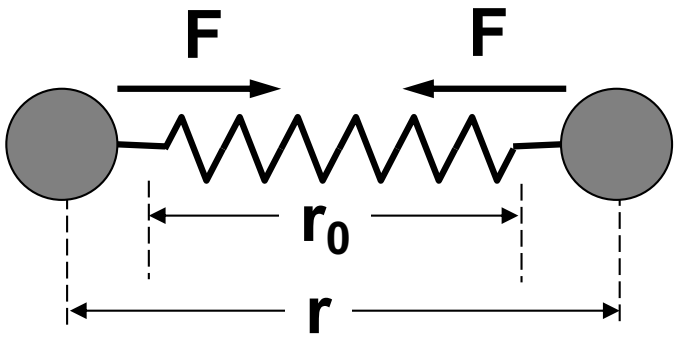
Numéro atomique
Nombre de protons

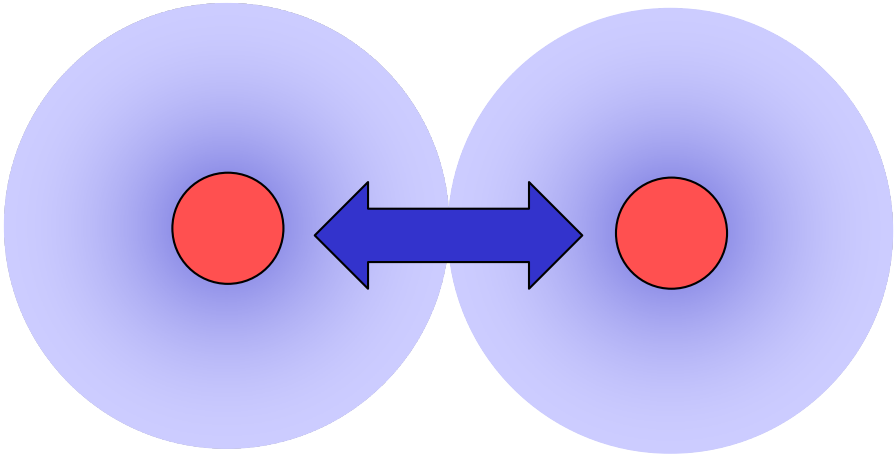


Nombre de masse
Nombre de protons
et neutrons

Pourquoi les molecules se forment elles, du point de vue physique?

Les atomes interagissent entre eux, en fonction de la température, de la pression, pour former, ou non, des interactions durables. Un modèle simple d'interaction entre atomes consiste à prendre un **potentiel d'interaction**, comme pour un ressort.

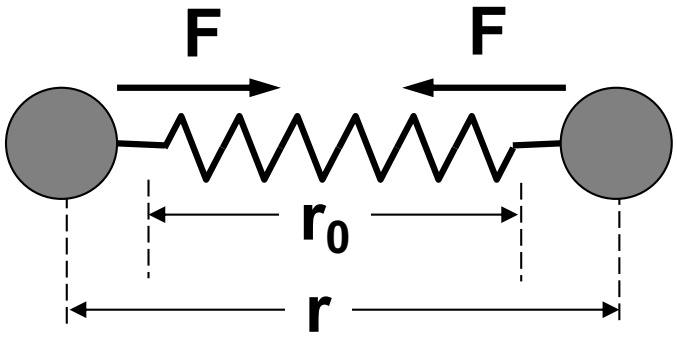


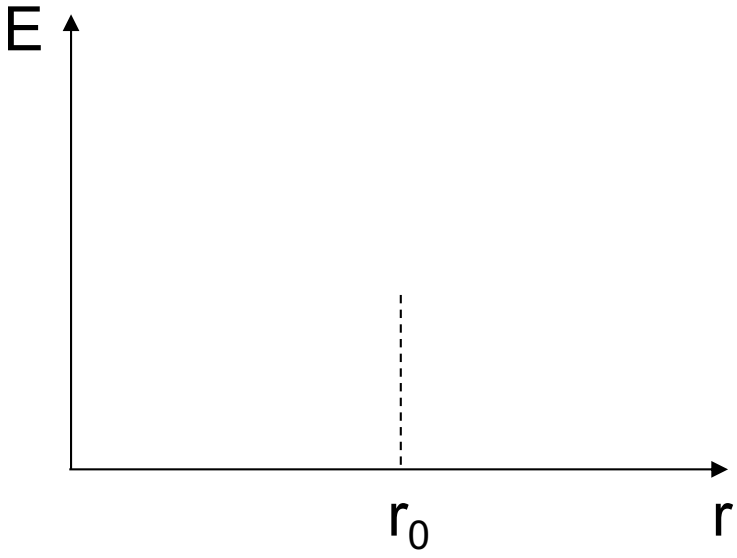


Attraction:
noyaux /électrons

Répulsion:
noyaux/noyaux
électrons /électrons

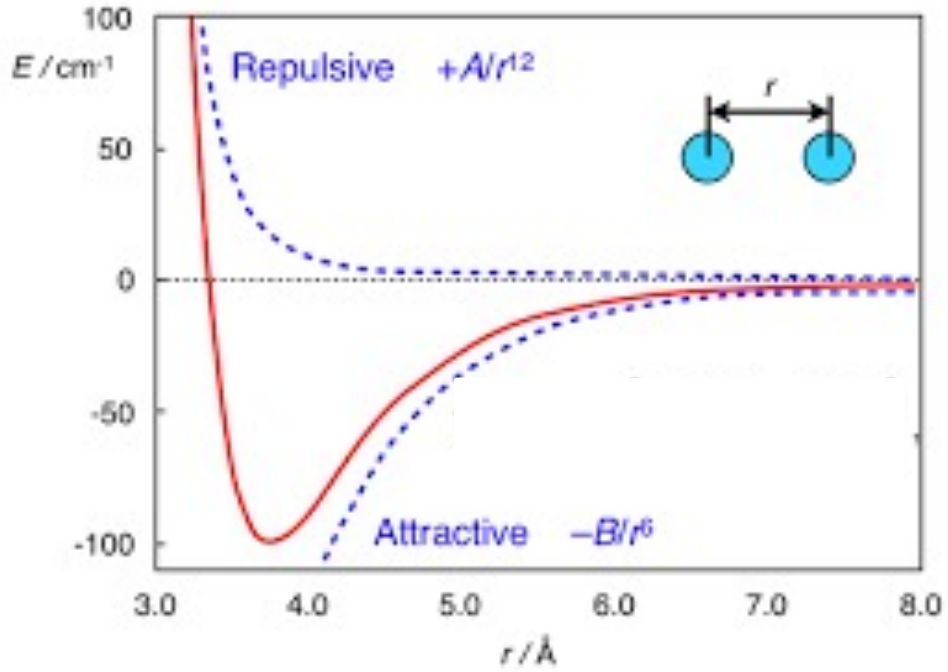
Energie du système

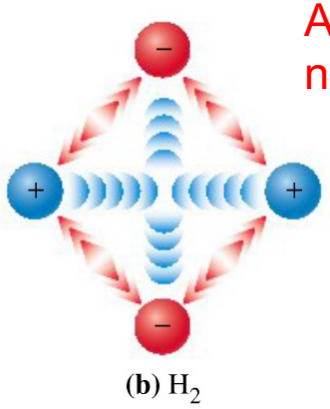




Cas des atomes

Entre 2 atomes: les forces d'attraction et de repulsion peuvent être simulées par le potentiel de Lennard Jones, E. L'énergie potentielle peut être dérivée de la superposition de deux forces, une attractive et une répulsive. Au point où les deux forces se compensent, l'énergie potentielle est minimale: équilibre.





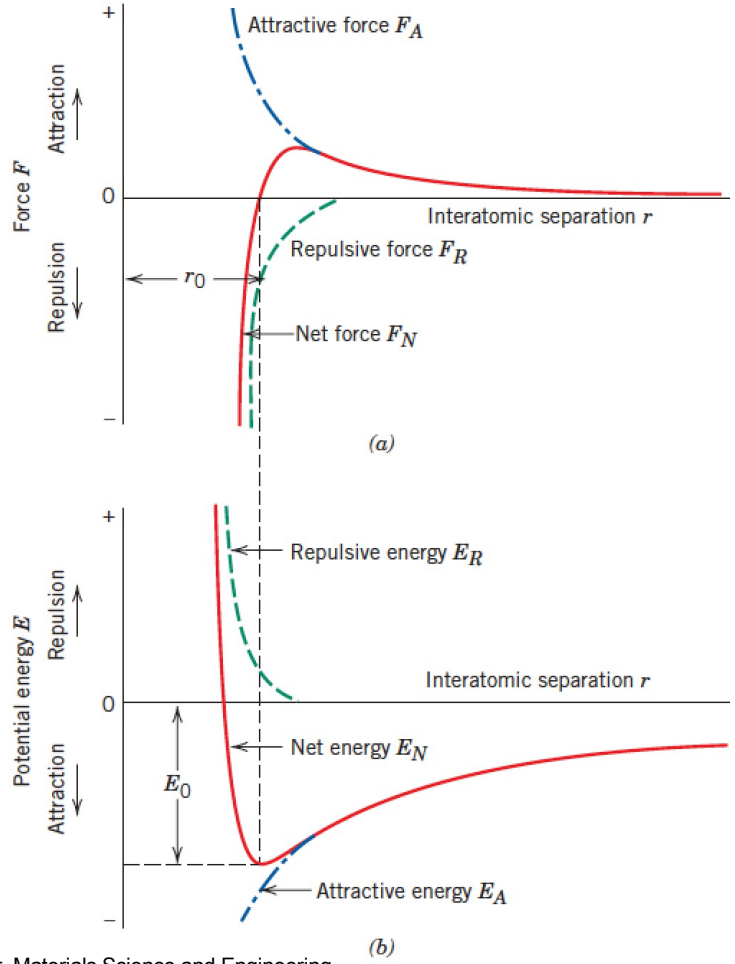
Attraction:
noyaux /électrons

Répulsion:
noyaux/noyaux
électrons /électrons

$$E = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{6} \right]$$

Énergie=0: par convention, énergie des atomes non liés

Potentiel de Lennard Jones



Callister, Materials Science and Engineering

$$E = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{6} \right]$$

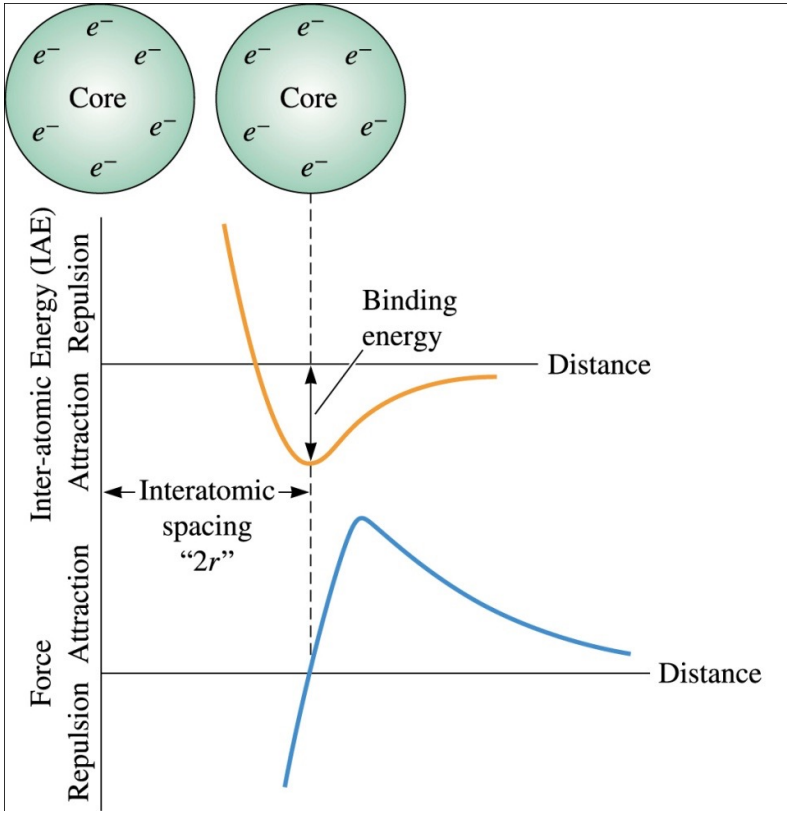
$$E = \int F_{ext}\, dr$$

- F_{ext}, Force à appliquer pour garder les atomes à la distance r
- La distance d'équilibre, et l'énergie à l'équilibre dépendent de la structure des atomes!

Cette expression du potentiel d'interaction formera un fil rouge du cours qui nous donnera des indications sur la rigidité des matériaux!

Energie de liaison

correspond à l'énergie interatomique minimale, et à une force nulle entre les atomes



liaison	énergie de liaison (Kcal/mol)
ionique	150 - 370
covalente	125 – 300
métallique	25 – 200
Van der Waals	< 10

Résumé

- L'interaction entre atomes (molécules) peut être approximée par un potentiel (énergie), comme pour un ressort, qui s'appelle le potentiel de Lennard Jones.
- L'équation chimique d'une réaction s'écrit à partir des symboles des éléments ou des formules des composés qui participent à la réaction. La mole est la grandeur adaptée au travail en chimie basé sur la constante d'Avogadro.
- La loi des gaz parfaits est présentée en relation avec la condition standard pour une réaction.

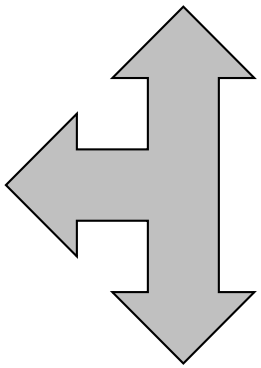
Annexe

- Quelques rappels de chimie qui seront utiles pour le cours

Utilité du concept de mole

Description macroscopique

Masse molaire-Mole



Quantité de matière

Nombre d'Avogadro
6.02×10^{23} (particules, atomes, molécules, ions…) par mole

Description microscopique

Masse atomique-Atome

La **mole** est la grandeur adaptée au travail en chimie.

Exemples:
Une mole de carbone pèse 12,011 g et contient 6.02×10^{23} atomes de carbone.
Une mole de plomb pèse 207,2 g et contient 6.02×10^{23} atomes de plomb.

Loi des gaz parfaits

Loi des gaz parfaits

Gaz parfait: modèle thermodynamique décrivant le comportement de tous les gaz à basse pression.

↳ les interactions entre les particules de gaz peuvent être négligées

$$pV = nRT$$

R : constante des gaz parfaits

p : pression
V : volume occupé par le gaz
n : nombre de moles
T : température

Volume d'une mole

Volume molaire

Volume occupé par 1 mol du gaz à une température et à une pression données; dans des condition de température er de pression normales, le volume molaire d'un gaz parfait est de 22.4 L.

Conditions normales de pression et température (TPN): P = 1 atm = 101, 325 kPa
T = 273,15 K (0° C)

Set de **conditions standard** pour réaliser des mesures expérimentales et pouvoir ensuite les comparer

p = 1 atm = 101,325 kPa
anciennement

p = 1 bar = 100 kPa
Définition IUPAC

La température ne fait pas directement partie des conditions standard, elle est néanmoins généralement choisie à 25° C (298K)

Masse moléculaire et masse d'une entité formulaire

Masse moléculaire (masse molaire) : somme de la masse atomique M_i de chaque élément E_i qui compose la molécule, multipliée par le nombre n_i d'atomes de cet élément présent dans la molécule.

$$M = \sum_i M_i(E_i) \times n_i$$

Formule chimique : indication du nombre d'atomes n_i de chaque élément E_i qui compose une molécule. Ex : C_6H_6 (benzène), C_2H_6 (éthane), C_6H_{12} (cyclohexane)

Masse d'une entité formulaire (entité artificielle): la somme des masses des atomes et des ions présents dans une entité formulaire du composé Ex: NaCl, $CaSO_4$

Ex : masse moléculaire de l'éthane C_2H_6

M = (2 x 12.011) + (6 x 1.008) = 30.070 [$g.mol^{-1}$]

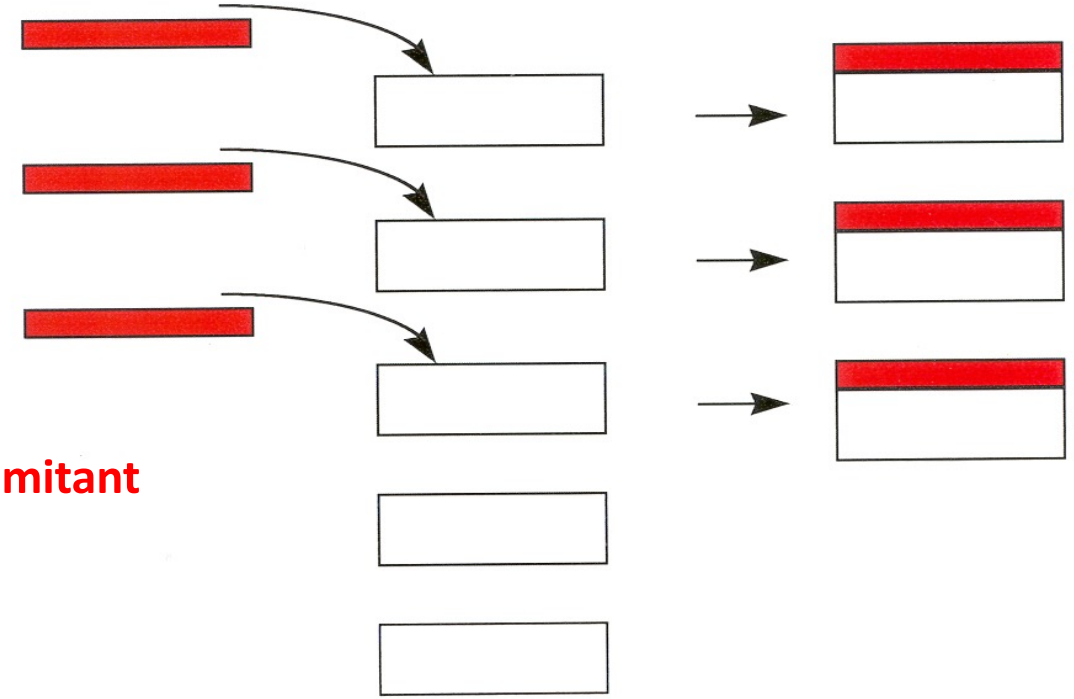
du chlorure de sodium NaCl

M = (1 x 22.99) + (1 x 35.45) = 58.44 g/mol

Réactif limitant

(conditions: non-stœchiométriques)

Le réactif limitant pour une réaction donnée est le réactif qui détermine la quantité maximum de produit qui peut être formée



Réactif limitant

Réactif en excès

Rendement d'une réaction

$$A \rightarrow B$$

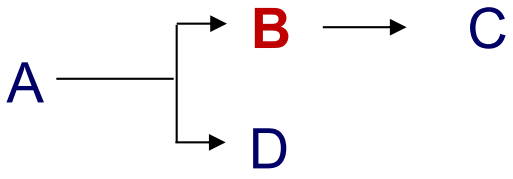
$$\eta_s\,(\%) = \frac{\text{masse de B pratique}}{\text{masse de B théorique}}\,x100 = \frac{\text{mole de B pratique}}{\text{mole de B théorique}}\,x100$$

η < 100% dans les cas:

i) Réactions incomplètes (réversibles)

$$A \rightleftharpoons B$$

ii) formation des autres produits secondaires (C et D)



Annexe: Constante de gaz parfait R

$$PV = nRT$$

1 atm = 1.013 bar = 1.013 x 10^5 Pa

R	V	P	T	n
0.0821 L.atm.K^{-1}.mol^{-1}	L	atm	K	mol
0.0831 L.bar.K^{-1}.mol^{-1}	L	bar	K	mol
8.314 L.kPa.K^{-1}.mol^{-1}	L	kPa	K	mol
8.314 J.K^{-1}.mol^{-1}	m^3	Pa	K	mol

Pour n= 1 mol, T = 273.15 K, P =1 atm

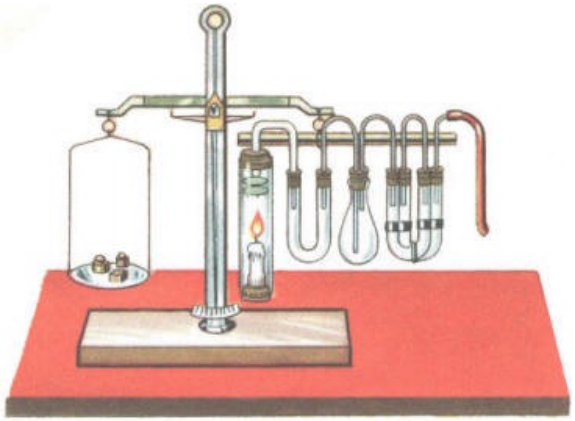
On calcule V= nRT/P = (1 mol * 0.0821 L atm K^{-1} mol^{-1} *273.15 K)/ 1 atm= 22.4 L

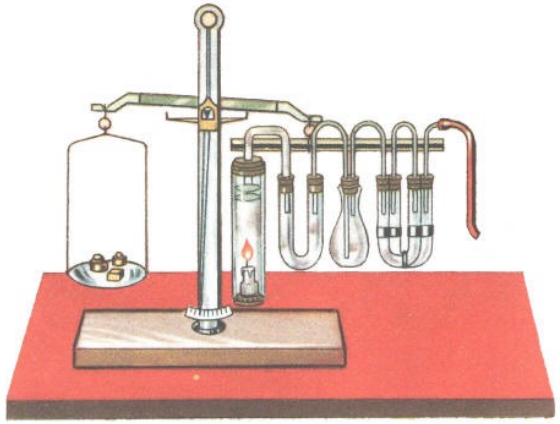
ou V= nRT/P = (1 mol * 8.314 J K^{-1} mol^{-1} *273.15 K)/ 1.013 10^5 Pa = 2.24 10^{-2} m^3

1 J = 1 Nm et 1 Pa = 1 N/m^2

Annexe

Antoine Lavoisier (né Antoine Laurent de **Lavoisier** le 26 août 1743 à Paris et guillotiné le 8 mai 1794 à Paris) est un chimiste, philosophe et économiste français.
Il a énoncé la première version de **la loi de conservation de la matière**. Identifié et baptisé l'oxygène (1778), participé à la réforme de la nomenclature chimique,...
Il est souvent fait référence à Lavoisier en tant que père de la chimie moderne.
Les expériences de Lavoisier sont parmi les premières expériences chimiques véritablement quantitatives jamais exécutées.
Il a prouvé que, bien que la matière change d'état dans une réaction chimique, la quantité de matière reste identique du début jusqu'à la fin de la réaction. Il brûla du phosphore et du soufre dans l'air, et montra que les produits pesaient plus que les réactifs de départ. Néanmoins, la masse gagnée était perdue par l'air. Ces expériences ont été des preuves à la base de la loi de conservation de la matière.
Lavoisier a aussi étudié la composition de l'eau, et il appelle ses composants « oxygène » et « hydrogène ».

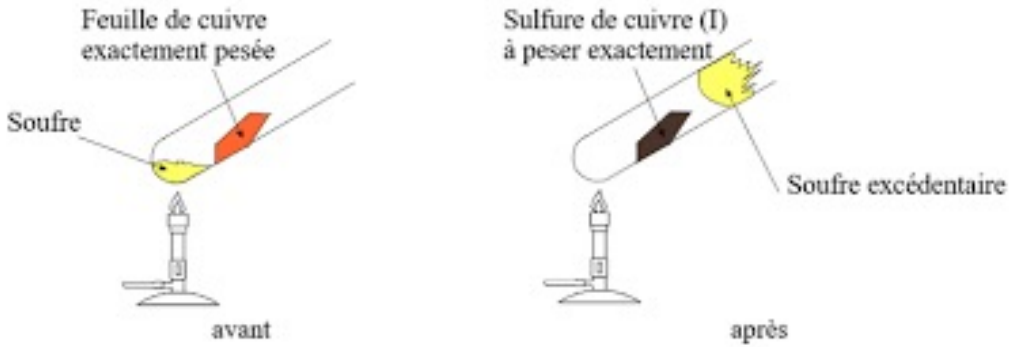




Lors de la combustion de la bougie, la balance penche vers le dispositif et ce, bien que la bougie soit en partie consumée !
Il y a donc une augmentation de la masse présente du côté du dispositif. Lavoisier en conclut que :
•la masse de la bougie n'est pas détruite (conservation de la matière)
•l'air (l'oxygène) se recombine avec les produits de la combustion de la bougie.
L'expérience fut réalisée dans un *système fermé*. Au bout d'un certain temps, la bougie s'éteint, car elle a consommé toute la partie d'air (oxygène) disponible. Dans ces conditions (système fermé), la balance reste à l'équilibre !

Annexe

A l'époque une grande difficulté consistait pour les chimistes à faire la différence entre corps composés et mélange (températures de fusion et d'ébullition!). Une fois que cette différence était bien établie, ils pouvaient s'occuper des corps composés et de leur composition . En 1807, **Proust** mesurait à l'aide de la balance les masses des éléments présents dans un corps composé(par exemple les masses d'oxygène et d'hydrogène obtenues par analyse du corps composé eau
ou les masses de soufre et de fer qui se combinent pour former le corps composé sulfure de fer).

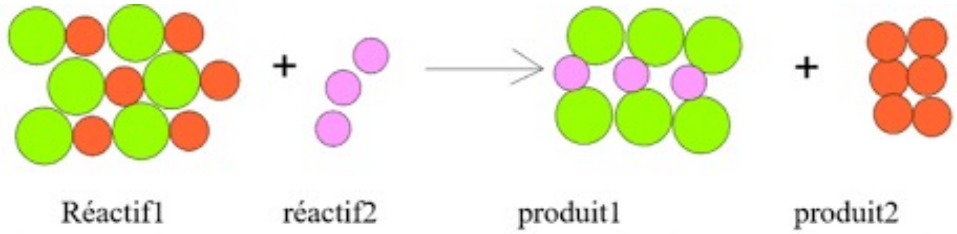


Annexe

Dalton était un instituteur dans une école de Manchester. On le tient aujourd'hui pour le créateur incontesté de la théorie atomique moderne. Dans son célèbre ouvrage de 1808 "Nouveau système de philosophie chimique", il pose les hypothèses essentielles de la théorie atomique:

1. Un corps simple est formé d'une sorte d'atomes
2. Tous les atomes d'un corps simple sont identiques
3. Les atomes restent inchangés dans les réactions chimiques
4. Dans la formation ou la destruction de corps composés, les atomes sont séparés ou recombinés dans un rapport différent.

A l'aide de l'hypothèse atomique de Dalton, les lois de Lavoisier et de Proust s'expliquent tout naturellement:
Explication de la loi de conservation de la masse: D'après Dalton, une réaction chimique est un simple réarrangement d'atomes, par exemple:



Comme tous les atomes sont conservés intacts en gardant leur masse, la masse des réactifs (dans notre cas masse de 6 atomes "rouges" + masse de six atomes "verts" + masse de trois atomes "mauves") est égale à la masse des produits (dans notre cas masse de 6 atomes "rouges" + masse de six atomes "verts" + masse de trois atomes "mauves")