

Stœchiométrie

Formation de molécules

Arianna Marchioro

Références: Hill1, chap. 3

Intéraction entre les atomes

Mis en présence les uns avec les autres, les atomes peuvent former un/une:

Molécule:

- Groupe de deux atomes ou plus, unis selon un arrangement spatial déterminé par des forces appelées liaisons covalentes
- Entité électroniquement neutre

Ex: H_2 , CO_2

Composé moléculaire:

- Composé dont les plus petites entités caractéristiques sont les molécules

Ex: l'eau (H_2O), le sucre (saccharose), la rouille (oxyde de fer)...

Composé ionique:

- Lorsqu'un atome isolé ou un groupe d'atomes cède ou acquiert des électrons, il y a formation d'ions (cation ou anion).
- La formule d'un composé ionique a comme base une combinaison électriquement neutre de cations et d'anions qu'on appelle une *entité formulaire*

Ex: $NaCl$, regroupement le plus simple d'anions et cations qui représente une unité électriquement neutre. On ne peut pas isoler une molécule de sel dans le solide ou en solution!

Intéraction entre les atomes

- La façon dont ces interactions se passent et la distance d'équilibre entre les atomes dépend de leur structure atomique (= position dans le tableau périodique) qui va déterminer leur ***propension à donner/recevoir des électrons***
- Certaines molécules sont stables et sont trouvées dans la nature alors qu'on ne trouve pas les atomes isolés. Ex: H_2O
- De plus certaines molécules réagissent avec d'autres pour donner encore d'autres composés...Comment comprendre tout cela?

Définitions: la masse atomique

- Unité de masse atomique (u.m.a., ou Dalton Da): exactement le douzième de la masse d'un atome de l'isotope 12 du carbone

$$1 \text{ u.m.a.} = 1 \text{ Da} = \frac{1}{N_A} = \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

- masse atomique:** Masse de l'atome d'un élément, exprimée **relativement** à la masse d'un atome de ^{12}C

carbone
6
C
12,0107

→ Masse atomique de l'élément naturel = masse moyenne, exprimée en u.m.a, des isotopes de l'élément dans leur abondance naturelle.

Définitions: la masse moléculaire

- **Masse moléculaire:** somme de la masse atomique de chaque élément E_i qui compose la molécule, multipliée par le nombre n_i d'atomes de cet élément présent dans la molécule

$$Masse\ moléculaire\ = \sum_i\ masse\ atomique\ (E_i) \times n_i$$

- **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:** la somme des masses des ions présents dans une entité formulaire du composé Ex: $NaCl$, $CaSO_4$

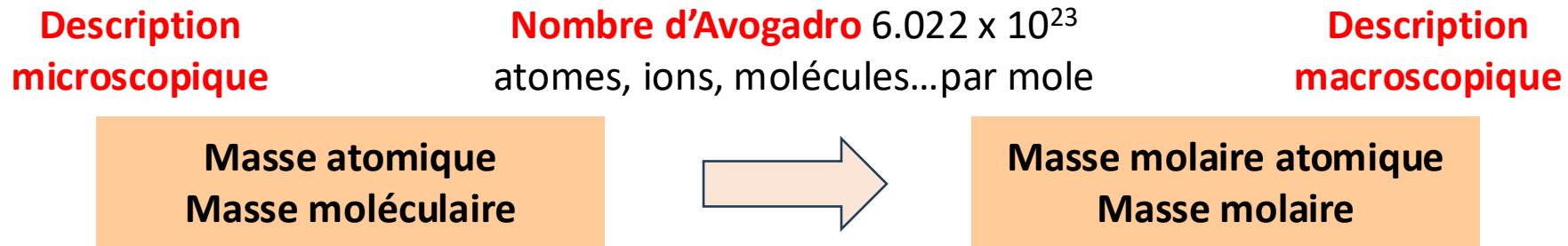
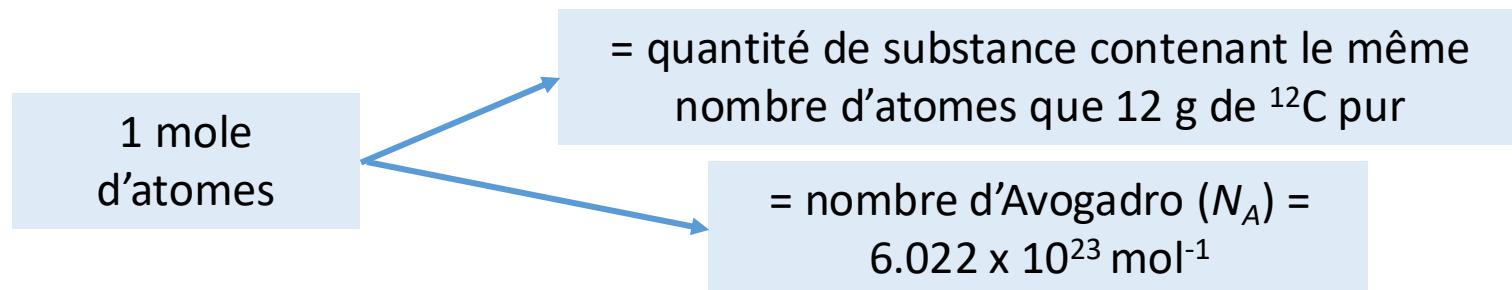
Exemple:

Masse moléculaire de CO_2 ?

Masse moléculaire du chlorure de sodium?

Définitions: la mole

Unité qui permet de rapporter simplement les nombres gigantesques d'atomes et de molécules dans des échantillons visibles!



Exemples:

Une mole de carbone pèse 12,011 g et contient 6.022×10^{23} atomes de carbone.

Une mole de plomb pèse 207,2 g et contient 6.022×10^{23} atomes de plomb.

La masse molaire

- La **masse molaire** (M) de n'importe quelle substance est **numériquement égale** à la masse atomique, la masse moléculaire ou la masse d'une entité formulaire mais elle s'exprime en **grammes par moles!!!**

... Car par définition, la masse de 1 mole de ^{12}C est exactement 12g, donc numériquement égale à sa masse atomique (12 u)

- On peut donc écrire:

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

→ Somme de la masse molaire *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, exprimée en [g/mol]

Exemples :

Masse molaire de l'éthane?

Masse molaire du chlorure de sodium?

Volume molaire – loi des gaz parfaits

Gaz parfait:

- Modèle thermodynamique décrivant le comportement de tous les gaz à basse pression
- Les interactions entre les molécules/atomes de gaz peuvent être négligées

Loi des gaz parfaits

$$pV = nRT$$

p : pression

V : volume occupé par le gaz

n : nombre de moles

T : température

R : constante des gaz parfaits

Volume molaire = Volume occupé par 1 mol du gaz à une température et à une pression données

Volume molaire – loi des gaz parfaits

Volume molaire:

- Volume occupé par 1 mol du gaz à une température et à une pression données
- Conditions de pression et température normales (**TPN**):

$$P = 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$$

$$T = 273,15 \text{ K} (0^\circ \text{ C})$$

$$V_m = 22.4 \text{ L}$$

- Conditions de température ambiante et pression normales (**TAPN**):

$$P = 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$$

$$T = 298,15 \text{ K} (25^\circ \text{ C})$$

$$V_m = 24.5 \text{ L}$$

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

$p = 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$
Anciennement

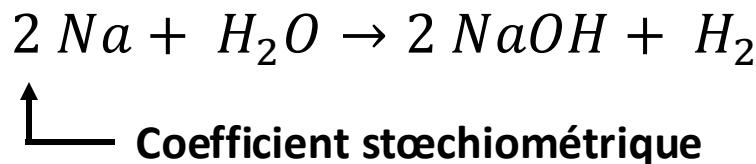
$p = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$
Définition IUPAC

Equation chimique

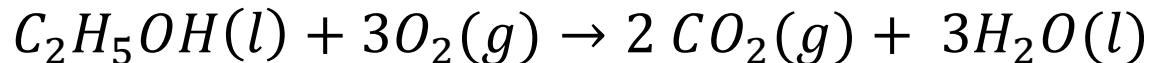
Substances de départ
=
Réactifs



Substances formées
=
Produits



- Formule des réactifs et des produits
- Nombre de molécules, atomes, ions impliqués
- Flèche vers la droite : la réaction inverse n'a pas lieu



- **Conservation du nombre de chacun des atomes:** Lorsqu'il y a le même nombre d'atomes de chaque élément des deux côtés de la flèche, la réaction est **équilibrée**
- **Conservation de la charge électrique totale**

Indications supplémentaires:

(g) phase gazeuse
(l) phase liquide

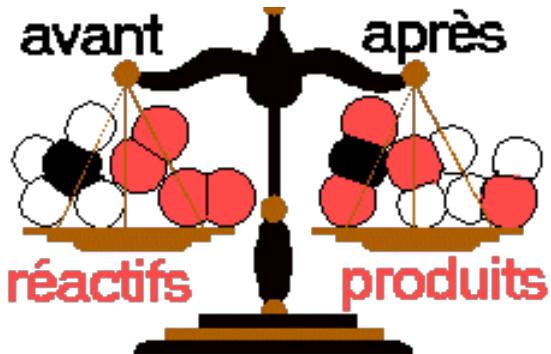
(s) phase solide
(aq) solution aqueuse

Stœchiométrie

Loi de conservation de masse (Lavoisier):

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})



carbone	6	C	12,0107
---------	---	---	---------

hydrogène	1	H	1,00794
-----------	---	---	---------

oxygène	8	O	15,9994
---------	---	---	---------

En mole:

En masse:

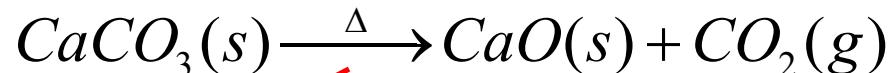
Classification des réactions

Par type de réaction:

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



(2) **Réaction complète** (équilibre déplacé)



Chauffage

L'oxyde de calcium, «chaux vive», est un produit obtenu par calcination du calcaire à 825° C
Industrie: aciérie, verrerie, cimenterie

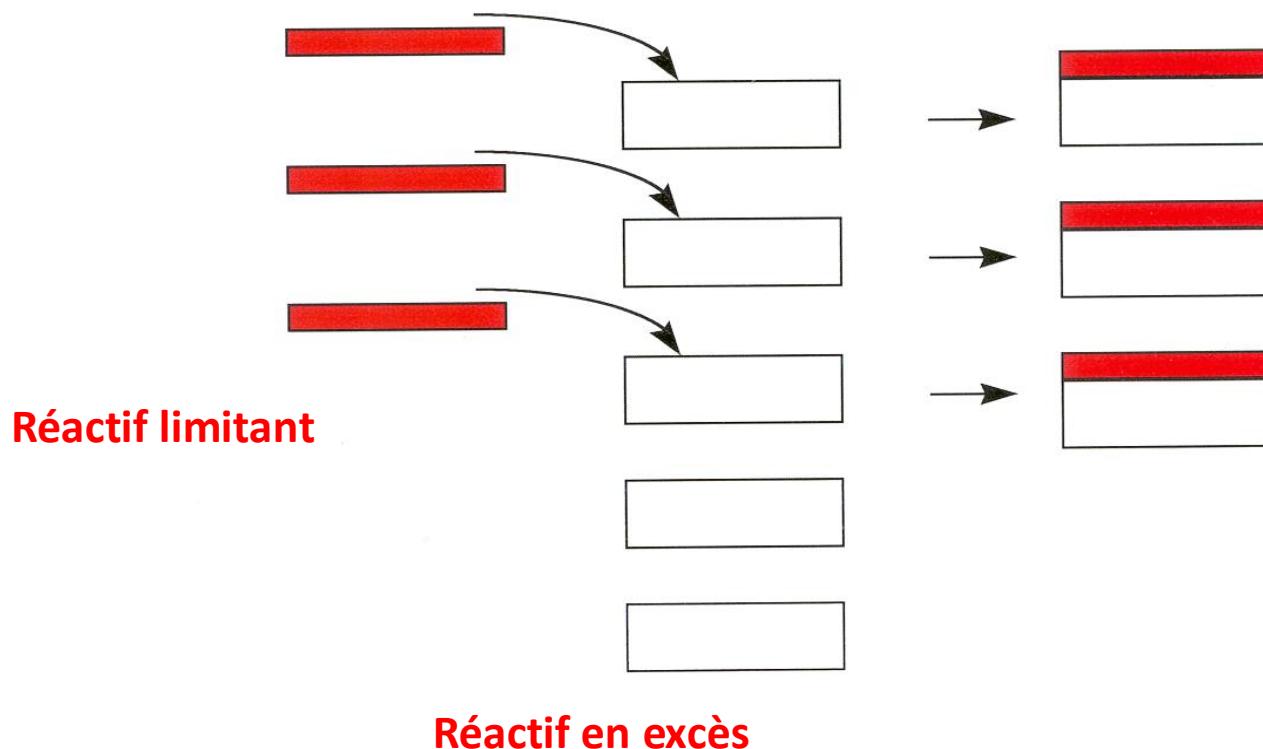
Par transformation chimique:

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

Réactif limitant

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

On est dans des conditions **non-stœchiométriques**: On a plus d'un certain type de réactif



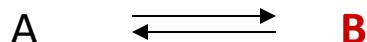
Rendement de formation d'un produit B



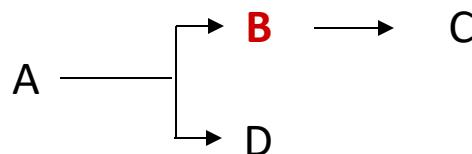
$$\eta_s (\%) = \frac{\text{masse de B pratique}}{\text{masse de B théorique}} \times 100 = \frac{\text{mole de B pratique}}{\text{mole de B théorique}} \times 100$$

$\eta < 100\%$ dans les cas:

i) Réactions incomplètes (réversibles)

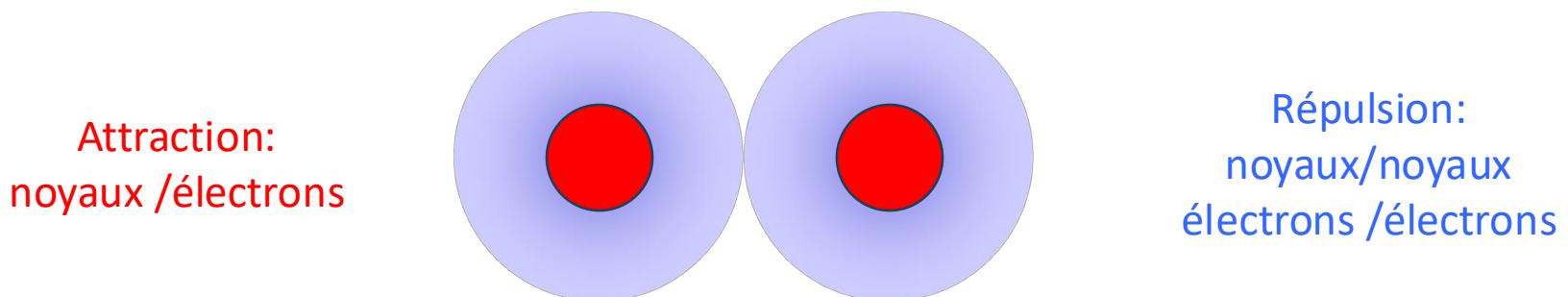


ii) formation des autres produits secondaires (C et D)

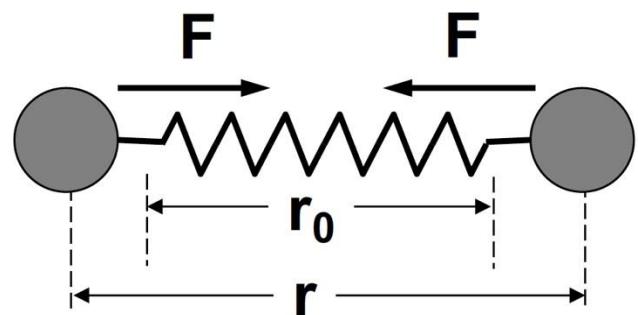


Comment se forment les molécules?

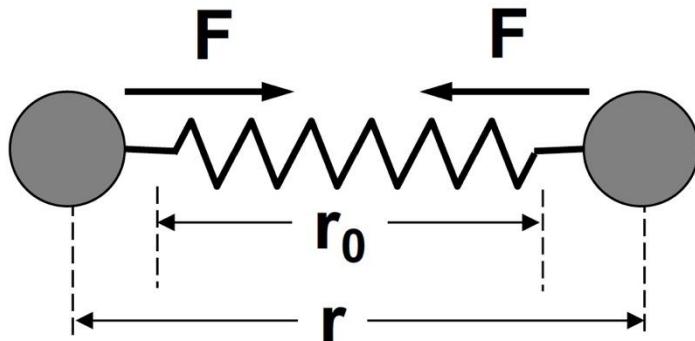
- Les atomes interagissent entre eux (en fonction de la température, de la pression) pour former, ou non, des interactions durables:



- Un modèle simple d'interaction entre atomes consiste à prendre un potentiel d'interaction, comme pour un ressort



Energie du système



À noter que par convention, on écrit:
 r la distance entre deux centres d'atomes
 r_0 la distance d'équilibre

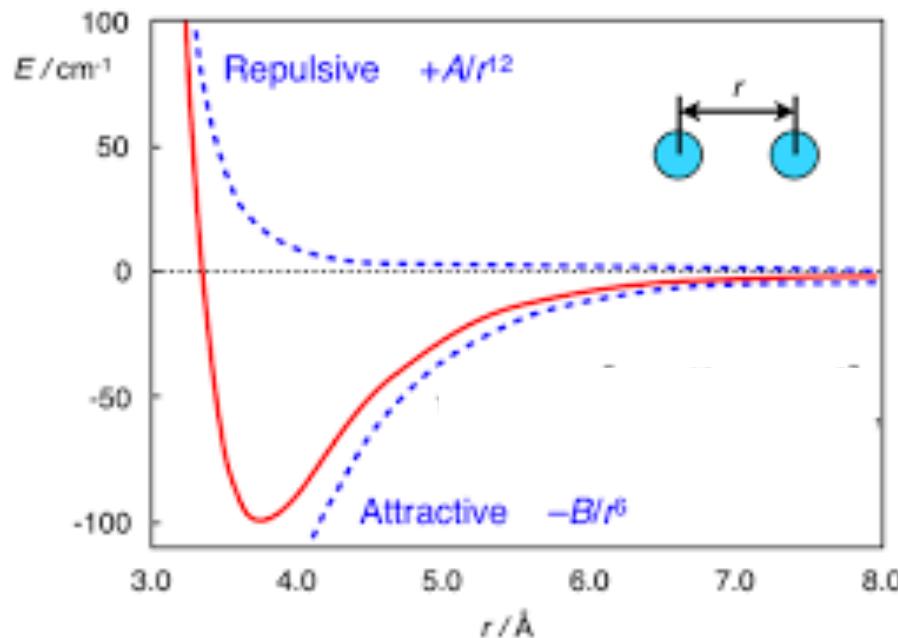
Ce n'est pas le rayon atomique r_a !

- Le modèle du ressort est un modèle très simple mais qui suffit à expliquer beaucoup de phénomènes!

Ex: Absorption dans l'IR

Le potentiel de Lennard Jones

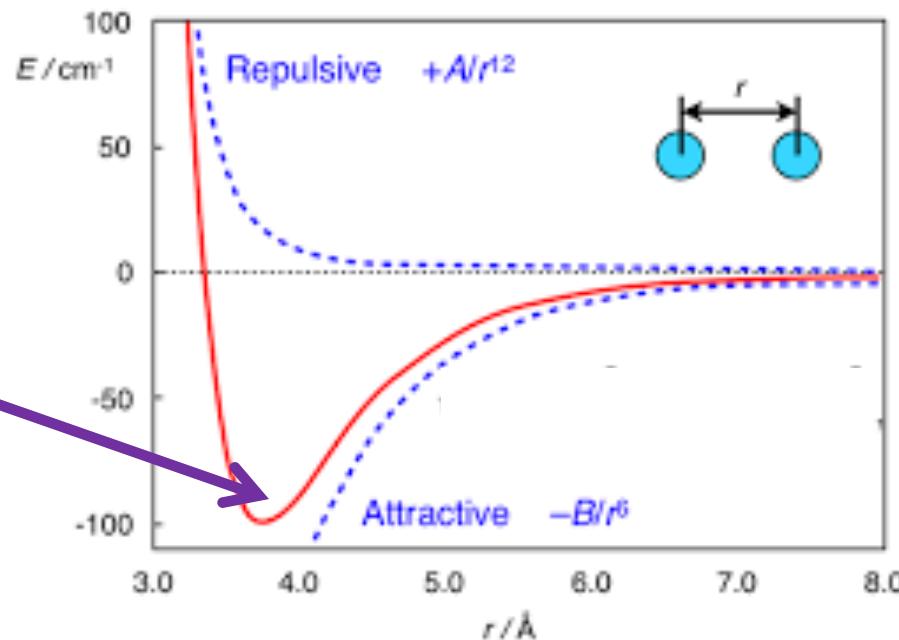
- En pratique, un modèle plus réaliste est donné par le potential de Lennard-Jones
- Deux atomes vont se repousser à une distance très proche, s'attirer à une distance modérée et vont cesser d'interagir à une distance infinie!
- Les forces d'attraction et de repulsion entre deux atomes se superposent: Au point où les deux forces se compensent, l'énergie potentielle a un minimum



Le potentiel de Lennard Jones

Equilibre:

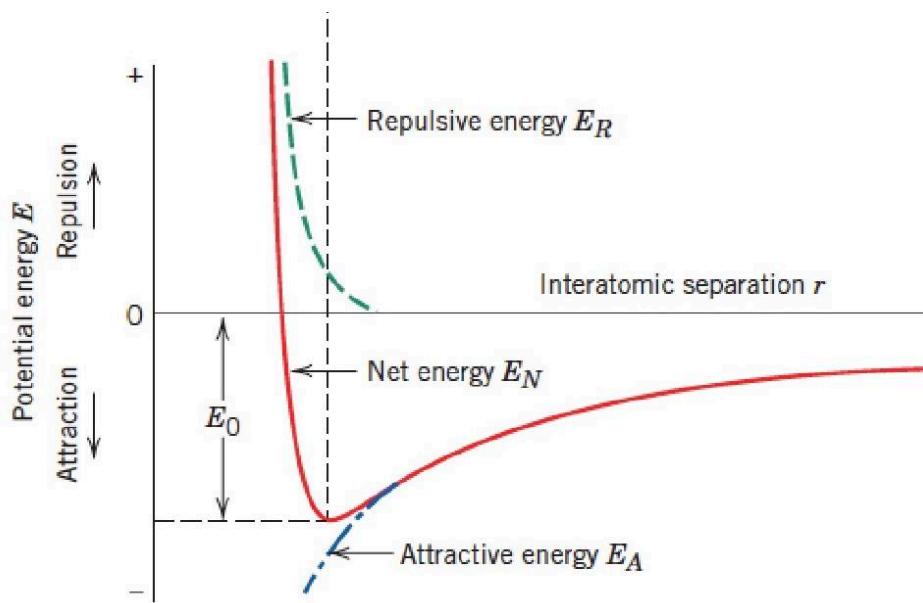
$$r = r_0$$



$$E_{LJ} \propto E_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Cette expression du potentiel d'interaction va donner des indications sur la rigidité des matériaux!

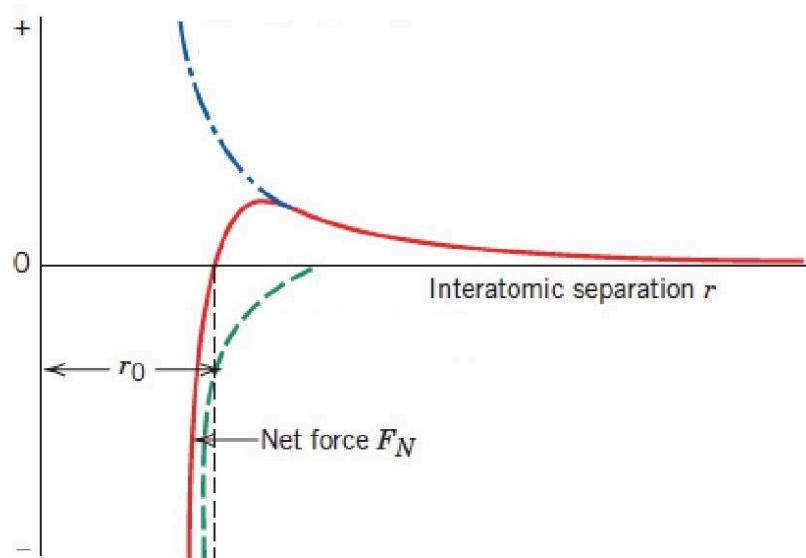
Relation entre force, travail et énergie



$$dW = -dE = Fdr$$

$$dE = -Fdr = F_{ext}dr$$

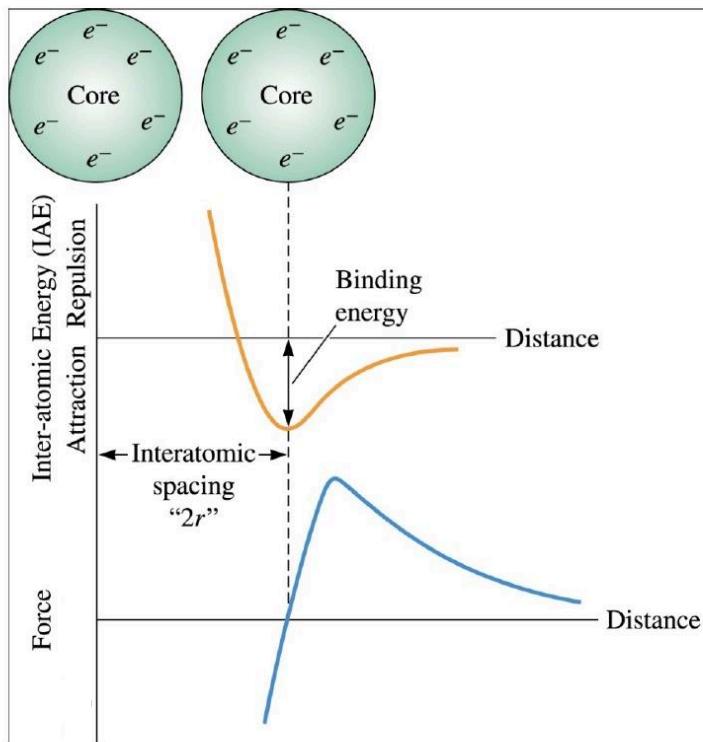
Pour déplacer un atome par rapport à un autre:



- Appliquer une force extérieure F_{ext} de même amplitude que la force exercée entre deux atomes
- Doit être de sens opposé, donc $F_{ext} = -F$

Energie de liaison

Energie interatomique minimale, correspond à une force nulle entre les atomes

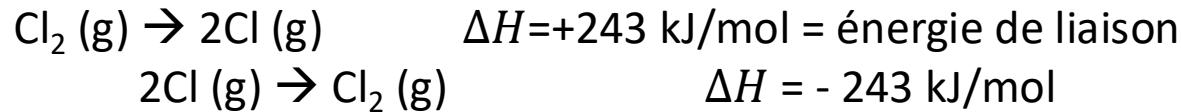


liaison	énergie de liaison (Kcal/mol)	kJ/mol
ionique	150 - 370	600-1600
covalente	25 – 300	100-1200
métallique	25 – 200	100-800
Van der Waals	< 10	< 40

Energie de liaison

= Quantité d'énergie nécessaire pour briser une liaison chimique!

- Pour une molécule simple, comme Cl-Cl gazeux, il y a une relation directe entre l'enthalpie (la chaleur) de réaction pour former ou briser la molécule, et son énergie de liaison:



- Ce sont les mêmes! (On verra l'enthalpie dans le cours “Thermodynamique”)
- On peut donc trouver, dans certains cas simples (gaz), l'énergie de liaison d'une molécule en mesurant la chaleur dégagée ou absorbée lors d'une réaction chimique (*calorimétrie*)

Résumé

- Certaines propriétés atomiques reviennent périodiquement lorsqu'on examine les éléments par ordre croissant de numéro atomique
 - Rayon atomique
 - Rayon ionique
 - L'énergie d'ionisation
 - L'affinité électronique
 - L'électronégativité
- 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 → la constante d'Avogadro
- Les coefficients stœchiométriques sont introduits pour **équilibrer** les réactions : même nombre d'atomes de chaque élément de part et d'autre de la flèche
- La loi des gaz parfaits: $pV = nRT$
- Les liaisons chimiques: Les forces d'attraction et de repulsion entre deux atomes se superposent: Au point où les deux forces se compensent, l'énergie potentielle a un minimum

Constante de gaz parfait R

$$PV = nRT$$

$$1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

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) / 1.013 10⁵ Pa = 2.24 10⁻² m³

1 J = 1 Nm et 1 Pa = 1 N/m²