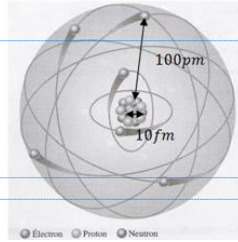


Chapitre 1 : Révisions de 1^{re} année

I- **Modèle planétaire**

L'atome est constitué :

- D'un noyau contenant des protons et des neutrons. Les protons (chargés +e) et les neutrons (neutres) sont des nucléons.
- De particules à l'extérieur du noyau : les électrons (chargés -e)



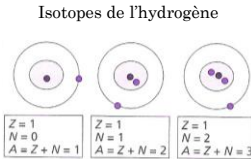
L'atome dans son état fondamental est électriquement neutre : Nombre de protons = Nombre d'électrons

Un atome est noté ${}^A_Z X$, où :

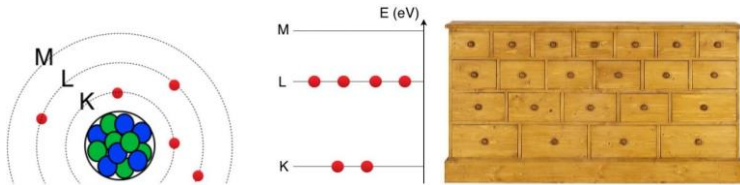
- X est le symbole chimique de l'atome.
- Z est le numéro atomique de l'élément correspondant au nombre de protons.
- A est le nombre de masse c'est-à-dire le nombre de nucléons. Le nombre de neutrons N vérifie alors : $A = Z + N$

Les isotopes d'un élément possèdent :

- le même nombre de protons (sinon ce ne serait pas le même élément)
- un nombre de neutrons différents : même Z mais A différent.



Les électrons sont organisés en couche traduisant leur éloignement avec le noyau mais aussi un niveau d'énergie. Les électrons de valence sont les plus éloignés du noyau.



II- **Représentation de Lewis de quelques atomes**

La représentation de Lewis d'un atome consiste à représenter les électrons de valence de l'élément considéré. Certains électrons forment des doublets (2 électrons), certains restent célibataires (radicaux).

Schéma de LEWIS de quelques atomes importants

colonnes	1	2	13	14	15	16	17	18
périodes	1	2	3	4	5	6	7	8
1	H							He
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca						

III- **Liaison covalente**

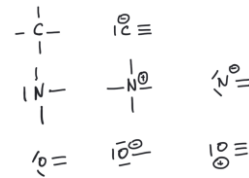
Une liaison covalente entre deux atomes résulte de la mise en commun de deux électrons de valence (un par atome) : on parle de doublet liant. On peut apprécier « la force » d'une liaison avec l'énergie E_l à mettre en jeu pour la rompre :

H - H	C - H	C - C	C = O	O = O
$E_l = 432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_l = 412 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_l = 348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_l = 804 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_l = 496 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

IV- **Règle de l'octet**

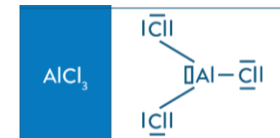
Dans certaines situations, on remarque que les liaisons formées aboutissent à ce que chaque atome soit entouré de 8 électrons (une liaison ou un doublet non liant compte pour 2 électrons), on parle de règle de l'octet (et du duet pour H).

Pour des molécules simples, C(4 é), N(5 é) et O(6 é) mettent en jeu respectivement 4,3 et 2 liaisons. Pour certaines molécules, on sera amené à envisager d'autres aménagements possibles respectant la règle de l'octet mais faisant intervenir des charges formelles !



Cette règle de l'octet souffre de nombreuses exceptions. Ici l'aluminium n'est entouré que de 6 électrons de valence dans $AlCl_3$, qui est une molécule stable

H_2O	$\text{H} \curvearrowright \text{O} \curvearrowleft \text{H}$	H_2O^\ominus	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{O}^- \\ \\ \text{H} \end{array}$
HO^\ominus	$\text{H} - \text{O}^-$	H_2	$\text{H} - \text{H}$
O_2	$\langle \text{O} = \text{O} \rangle$	CO_2	$\langle \text{O} = \text{C} = \text{O} \rangle$



Commenté [A1]: La description de l'infiniment petit nous amène, en observant la diffusion d'un électron par un proton, à voir que les nucléons sont eux même constitués de particules élémentaires : les quarks. C'est d'ailleurs l'interaction forte entre les quarks qui assure la cohésion du noyau en s'opposant à la répulsion coulombienne entre les protons. A noter que l'interaction entre quarks met en jeu une particule médiatrice de l'interaction forte : le gluon. A noter aussi que protons et neutrons (constitués de quarks) sont donc sensibles à cette interaction de contact

Commenté [A2]: On peut alors s'interroger sur l'origine de la relative stabilité de certains atomes ! Il y a une compétition entre l'attraction de l'interaction forte et la répulsion coulombienne entre les protons. - Si $Z \approx N$ on peut avoir une compensation parfaite, l'édifice est stable - $Z \neq N$ la compensation n'est pas parfaite et le noyau se désintègre. Même si $N > Z$, la situation n'est pas stable car le neutron est légèrement plus lourd que le proton. L'interaction faible permet de dissiper « le trop » d'énergie de masse $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$ - Z très différent de N l'édifice ne peut même pas se former

Commenté [A3]: Il peut être intéressant de connaître l'origine de la matière : la nucléosynthèse primordiale. - 10s après le big bang $T = 10^9 K$, protons, neutrons, électrons, photons sont déjà présents. L'interaction forte ne permettait pas, à cette température, de maintenir proton et neutron (les photons pouvant rompre cette liaison) -Après 3min, la température a diminué et les premiers atomes de deutériums ont pu se former ainsi que les premiers noyaux légers (hélium $Z = 2, N = 1$ ou 2 , lithium $Z = 3, N = 4$, béryllium $Z = 4, N = 3$). Avec l'expansion, le milieu est alors dilué et la nucléosynthèse s'est arrêtée -Après 3 milliards d'années, la gravitation a permis l'agglomération d'atomes légers, cette condensation s'accompagne d'une augmentation de la température ce qui permet les réactions de fusions nucléaires (les noyaux ont alors assez d'énergie pour traverser la barrière coulombienne). Ces fusions libèrent de l'énergie (pression de radiation) permettant d'éviter l'effondrement de la structure sous l'action de la gravité : création d'étoiles. Ce sont dans ces étoiles que les premiers éléments chimiques se sont formés jusqu'au fer (élément le plus stable). -La fusion des atomes conduit à une contraction de l'étoile puis à son explosion (supernova) qui va permettre au fer de capturer des neutrons conduisant ainsi à l'atome naturel (...)

Méthode pour écrire la représentation de Lewis d'une molécule à partir de sa formule brute :

-On détermine le nombre N de doublets $N = \sum_i \frac{N_{\text{électron valence}_i} + \text{charge formelle}}{2}$

-En fonction du nombre de liaisons que chaque atome peut a priori faire, on présage d'un enchaînement d'atomes, on établit les liaisons de manière à satisfaire la règle de l'octet lorsque c'est possible.

- La charge formelle d'un atome est définie par la différence $n_v - n_a$ où :

- n_v est le nombre d'électrons de valence de l'atome isolé
- n_a est le nombre d'électrons de valence attribué à l'atome dans la molécule (1 électron pour un doublet liant, 2 pour un non liant)

V- **Electronegativité**

Le long d'une période du tableau périodique, les atomes ont des noyaux de plus en plus chargés positivement : les électrons sont soumis à une force électrique de plus en plus forte.

Parallèlement, le long d'une colonne, les électrons sont de plus en plus éloignés du noyau : ils sont soumis à une force de plus en plus faible.

L'électronégativité traduit l'aptitude d'un élément à pouvoir attirer des électrons : l'électronégativité augmente le long d'une période et diminue le long d'une colonne.

VI- **Le moment dipolaire**

Lorsqu'une liaison met en jeu des atomes d'électronégativité différente alors les électrons des liaisons ont une probabilité plus importante d'être localisés à proximité de l'atome le plus électronégatif : on dit que la liaison est polarisée.

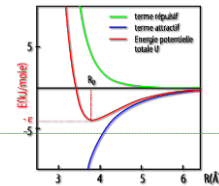


Une charge $\pm\delta e$ apparaît avec $0 \leq \delta < 1$. Si molécule diatomique, on introduit une quantité vectorielle \vec{p} , appelé moment dipolaire, dirigé suivant l'axe internucléaire vers l'atome le moins électronégatif et donnée par $\|\vec{p}\| = \delta e$. Pour une molécule quelconque, on pourra admettre que le moment dipolaire total est la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons.

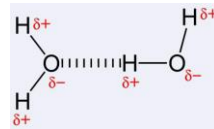
VII- **Forces intermoléculaires**

Les molécules interagissent par l'intermédiaire de forces électriques :

-Force électrique de Van der Waals : elles sont liées aux interactions entre dipôles. Ces interactions ont une composante répulsive et attractive aboutissent à des distances intermoléculaires de l'ordre de quelques centaines de pm et des énergies de liaison de quelques $kJ \cdot mol^{-1}$



-Force électrique de la liaison hydrogène : Ce sont des interactions attractives entre un atome d'hydrogène « pincé » entre deux atomes électronégatifs (par exemple deux oxygènes). L'énergie de ces liaisons est de l'ordre de quelques dizaines de $kJ \cdot mol^{-1}$



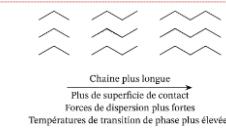
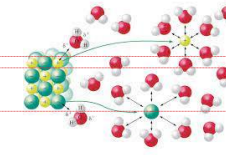
VIII- **Qui se ressemblent s'assemblent !**

Un solvant polaire crée des interactions électriques avec les solutés mis en solution s'ils sont polaires ou polarisables. Les molécules du solvant dissocient après ionisation, solvantent (entourent), puis dispersent le soluté. C'est typiquement ce qui se passe lorsqu'on met du sel NaCl dans l'eau (avant saturation).

Des liquides constitués de molécules polaires pourront créer des liaisons de type Van der Waals, ce qui permet d'expliquer leur miscibilité partielle ou totale.

De même de longues chaînes carbonées favorisent l'établissement de liaisons entre molécules : le changement d'état liquide-gaz par exemple est alors plus énergivore pour ces longues chaînes.

De même un solvant protique (pouvant établir des liaisons hydrogène) impose des températures de changement d'état plus importantes.



IX- **Éléments de cristallographie**

Certains solides présentent des organisations spatiales périodiques : on parle de solides cristallins. Ce type de milieu présente certaines symétries, mais avant tout il est invariant pour des translations définies selon les 3 directions de l'espace euclidien. On définit une cellule élémentaire, appelée maille, dont la répétition constitue le cristal.

- Le réseau cristallin décrit la façon dont les composants, atomes, ions ou molécules, sont disposés de façon fixe dans l'espace.
- Le système cristallin fixe la forme du polyèdre de référence de la maille

Nous supposons à la fois le réseau cristallin comme parfaitement périodique mais aussi que les motifs (atomes, ions) occupent des volumes sphériques (de rayon R) ne pouvant s'interpénétrer : c'est le modèle des sphères dures. En connaissant le nombre Z de motifs (de masse molaire M) par maille (de volume V_{maille}), on peut obtenir la masse volumique ρ :

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{ZM}{N_a V_{\text{maille}}}$$

On en déduit aussi la compacité C :

$$C = \frac{\text{Volume réellement occupé par les atomes}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi R^3}{V_{\text{maille}}}$$

Commenté [AM4]: Si la molécule contient plus de 3 atomes, il n'est pas toujours possible de proposer une formule de Lewis à partir de la formule brute.

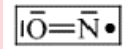
Commenté [AM9]: La dissociation de NaCl dans l'eau est rendue possible par :

- La polarité de l'eau qui vient augmenter la polarité des molécules
 - L'eau diminue également l'intensité des forces électriques
- L'énergie de solvatation est alors quelques dizaines de kJ/mol

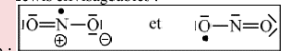
Commenté [AM5]: L'atome centrale est souvent le moins électronégatif

Commenté [AM6]: Si charge négative alors c'est souvent l'élément le plus électronégatif qui la porte. Pour une charge +, c'est l'élément le plus électropositif qui la porte

Commenté [AM7]: En générale, l'atome le plus électronégatif porte la charge - et l'atome le plus électropositif, la charge +
Voici quelques exemples non triviaux :



Monoxyde d'azote :



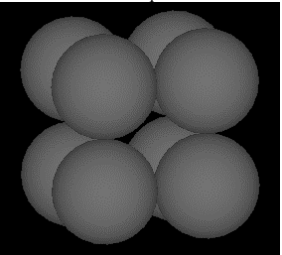
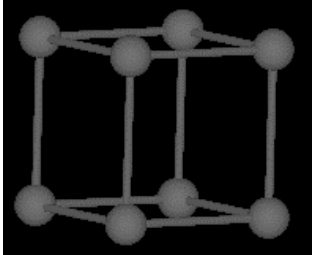
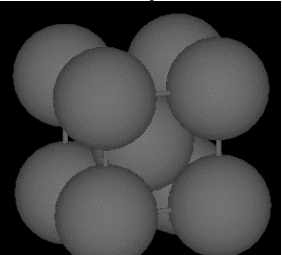
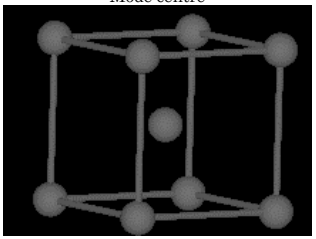
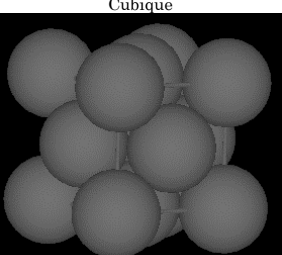
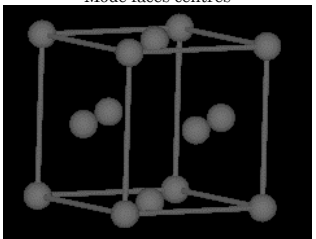
Dioxyde d'azote :

Commenté [A10]: Nous verrons en exercice que la cristallographie utilise les résultats de l'optique ondulatoire pour analyser la périodicité d'une structure : c'est la diffraction de Bragg

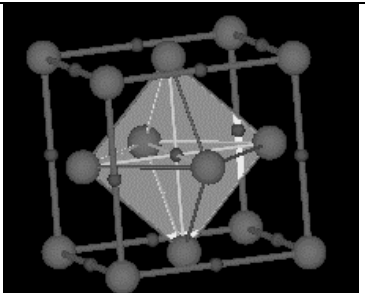
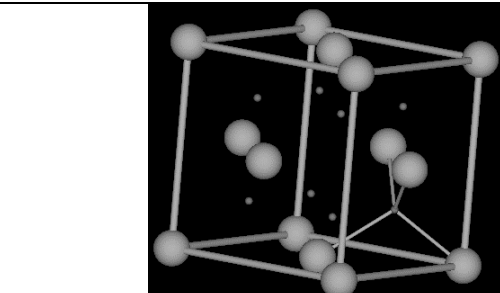
Commenté [AM11]: Auguste Bravais a démontré qu'il existe seulement 14 réseaux (donc 14 façon possibles) de remplir 7 polyèdres de référence. Pour des raisons de symétrie, il n'existe que 28 réseaux cristallins

Commenté [AM12]: Nombre de motifs Z par maille ...

Commenté [AM8]: Ces interactions entre deux dipôles sont de plusieurs types car il existe plusieurs types de dipôles ...

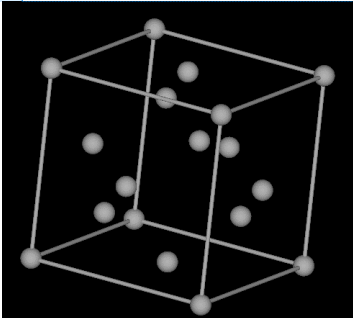
Système cristallin	Mode de remplissage (ou réseau de Bravais ou type de maille)	Nombre de motifs	Relation entre R et le paramètre de maille a	Compacité C
Cubique 	Mode simple (ou primitif) 	$Z = 8 \times \frac{1}{8} = 1$	On a contact entre deux motifs pour chaque arête : $a = 2R$	$C = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{8R^3} = 0,52$
Cubique 	Mode centré 	$Z = 1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$	On a contact entre 3 motifs le long de la grande diagonale de longueur $\sqrt{3}a$: $\sqrt{3}a = 4R$	$C = 2 \times \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$ $C = 2 \times \frac{\frac{4}{3}\pi}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}\right)^3} = 0,68$
Cubique 	Mode faces centrés 	$Z = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8}$ $Z = 4$	On a contact entre 3 motifs le long de la petite diagonale de longueur $\sqrt{2}a$: $\sqrt{2}a = 4R$	$C = 4 \times \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$ $C = 4 \times \frac{\frac{4}{3}\pi}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}}\right)^3} = 0,74$

Même avec une compacité importante, on trouve des espaces inoccupés, appelée sites, dans lesquels peuvent s'insérer d'autres motifs. Par exemple dans une maille cubique en CFC, on a :

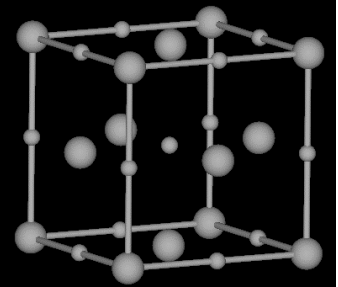
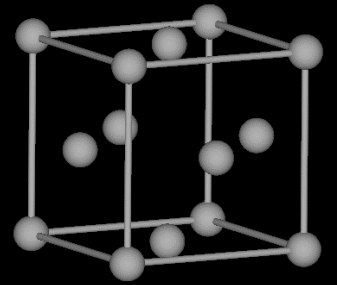
Des sites octaédriques (au centre du cube et au milieu de chaque arête soit $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$)		tétraédriques (au nombre de 8)
		

Cette notion de sites est importante pour expliquer l'existence d'alliages d'insertions ou pour expliquer la possibilité l'amélioration de la compacité d'une structure par insertion d'atomes.

Enfin on distingue les structures cristallines par la nature des liaisons qui relient les atomes entre eux :

Nature de la liaison	Définition	Exemple
Les cristaux covalents	Les atomes sont reliés par des liaisons covalentes par mutualisation d'un électron	<p>Carbone diamant CFC + $\frac{1}{2}$ des sites tétra</p>  <p>$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ et $2R = \frac{a}{4}\sqrt{3}$ et $C = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = 0,52$</p>

Commenté [A13]: A noter que l'autre variété allotropique du carbone est le carbone graphite : sa structure est hexagonale (en feuillet)

<p>Les cristaux ioniques</p>	<p>Le motif fait intervenir deux atomes dont l'électronégativité est bien différente. La liaison est alors fortement polarisée. On traite alors le problème :</p> <ul style="list-style-type: none"> - soit en considérant la cristallisation du cation et la cristallisation de l'anion. - Soit en considérant que les anions déterminent la structure et que les cations occupent les sites restants. <p>Cette structure impose un contact cation-anion</p>	<p>Structure NaCl : On peut voir cette structure comme deux CFC en translation de $a/2$ ou une structure CFC pour l'anion et tous les sites octaédriques occupé par les cations : $Z = 4$</p>  <p>Le contact anion-cation assure : $R^+ + R^- = \frac{a}{2}$.</p>
<p>Les cristaux métalliques</p>	<p>Les niveaux d'énergie permettent à un gaz d'électrons de se délocaliser sur toute la structure (alors ionique) : c'est ce qui explique la bonne conductivité de ces solides</p>	<p>Le cuivre cristallise dans une maille cubique remplie en CFC</p> 

X- Cinétique chimie

Vitesse instantanée

a) Vitesse de réaction

Prenons l'exemple de la réaction : $aA + bB = cC$

Pour cette situation, on définit la vitesse de réaction :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]_t}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]_t}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]_t}{dt}$$

Expérimentalement, il est parfois possible d'exprimer v telle que : $v(t) = k[A]^m[B]^n$

- k est la constante de vitesse de la réaction
- $[A]_t$ et $[B]_t$ sont les concentrations respectives des espèces A et B à l'instant t
- m et n représentent les ordres partiels de la réaction respectivement par rapport à A et B
- $m + n$ définissent l'ordre global de la réaction

b) Lois des vitesses

Dans la suite, on notera $[A]_0$ la concentration initiale du réactif A et la réaction envisagée est : $A \rightarrow \text{produit}$

> Ordre zéro par rapport à A

Si $v(t) = -\frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t^0 = k$

Alors : $[A]_t = [A]_0 - kt$

Et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour lequel $[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$ vérifie : $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

> Ordre un par rapport à A

Si $v(t) = -\frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t^1 = k[A]_t$

Alors : $[A]_t = [A]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ avec $\tau = \frac{1}{k}$

Et : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

> Ordre deux par rapport à A

Si $v(t) = -\frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t^2$

Alors : $\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$ Et : $t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$

c) Méthode de la dégénérescence de l'ordre

Les résultats précédents peuvent se généraliser à des réactions du type : $aA + bB \rightarrow \text{produits}$ si la concentration en espèce B reste quasi-constante au cours du temps : $v(t) = k[A]^m[B]^n = k_{app}[A]^m$

Cette méthode, dite de dégénérescence de l'ordre, est obtenue en mettant B en excès.

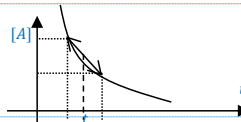
d) Loi d'Arrhenius :

La constante de vitesse augmente avec T suivant la loi :

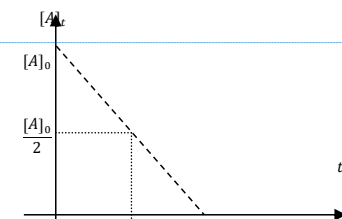
$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Où $E_a > 0$ est une constante appelée énergie d'activation

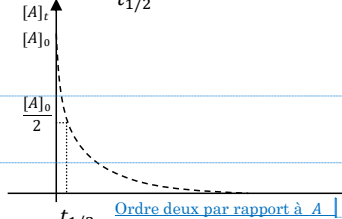
Expérimentalement, il suffit de connaître l'évolution temporelle de $[A]$ par exemple, pour déterminer la vitesse volumique instantanée. Pour cela, il faut calculer la pente de la tangente à la courbe à l'instant considéré.



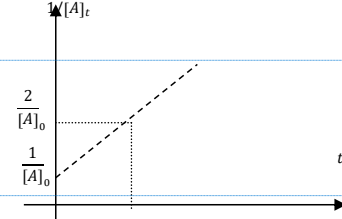
Ordre zéro par rapport à A



Ordre un par rapport à A



Ordre deux par rapport à A



Méthode différentielle

Avec la méthode de la dégénérescence de l'ordre et en remarquant que $\ln v(t) = m \ln([A]_t) + \ln k_{app}$ alors on comprend que $\ln v(\ln([A]_t))$ donne une pente égale à m

Commenté [A24]: On comprend donc tout l'intérêt de méthodes de dosage, de conductimétrie, de spectrophotométrie, de polarimétrie...

Commenté [AM14]: On travaille à volume constant

Commenté [A15]: Cette expression rend compte de l'influence de la concentration et de la température sur la cinétique d'une réaction, on parle de facteur cinétique. On peut aussi citer les catalyseurs qui n'apparaissent pas dans l'équation car consommés puis régénérés

Commenté [AM16]: Cette constante dépend de la température

Commenté [A17]: k est fonction de la température !!!!!!!!!!!!!!! $K \neq k$!!!!!!!!!!!!!!!

Commenté [A25]: Ce type de comportement de $[A]_t$ permet réciproquement d'affirmer que la réaction est d'ordre zéro par rapport à A

Commenté [A18]: Les ordres partiels ne sont confondus avec les coefficients stœchiométriques que dans le cas de réactions ou actes dite élémentaires (décrivant le processus « très simples » traduisant la réalité de l'échelle microscopique)

Commenté [A26]: Ce type de comportement de $[A]_t$ permet réciproquement d'affirmer que la réaction est d'ordre un par rapport à A

Commenté [A19]: Son expression est un moyen commode pour donner l'unité de k

Commenté [A20]: Ce comportement est celui que l'on prête souvent aux espèces radioactives

Commenté [A27]: Ce type de comportement de $[A]_t$ permet d'affirmer que la réaction est d'ordre 2 par rapport à A

Commenté [A21]: Il est notable de voir que ce temps soit indépendant de la concentration initiale

Commenté [A22]: L'examen des temps de demi-réaction est aussi une méthode d'identification de l'ordre d'une réaction

Commenté [A28]: On a alors une méthode très générale pour obtenir l'ordre partiel des réactifs

Commenté [A23]: En effet, si $A + B \rightarrow \text{produits}$ et que $[A]_0 = 0,01 \text{ mol/L}$ et que $[B]_0 = 1 \text{ mol/L}$ Alors $[A]_\infty \rightarrow 0$ et $[B]_\infty \rightarrow [B]_0$