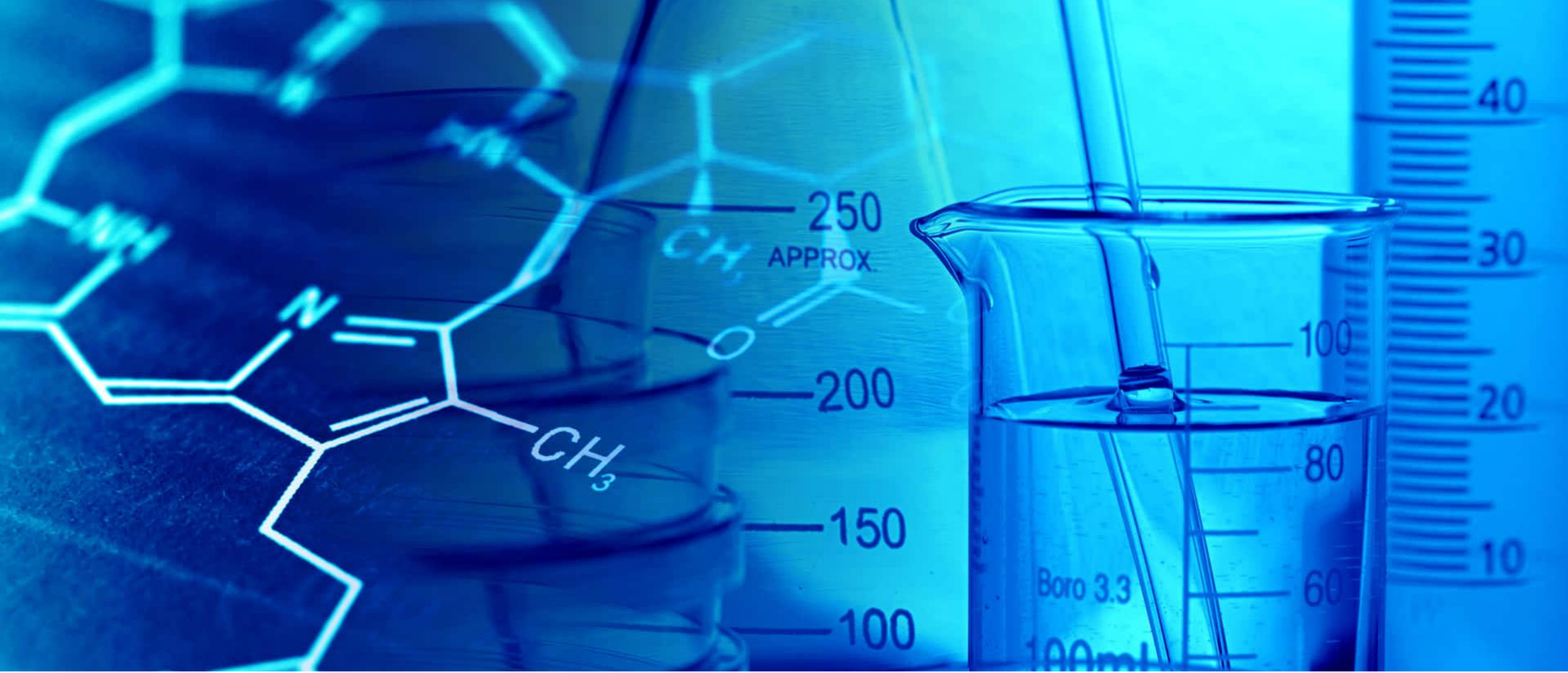




Tutorat de chimie générale CHIM-F101

Séance 2



Présences et infos pratiques

Chapitre 4 : Les états de la matière

Chapitre 4.1 : Gaz parfaits et théorie cinétique des gaz

Propriétés générales des gaz

- Remplissent uniformément tout récipient
- Se mélangent complètement avec tout autre gaz
- Exercent une pression sur leur environnement

Pression

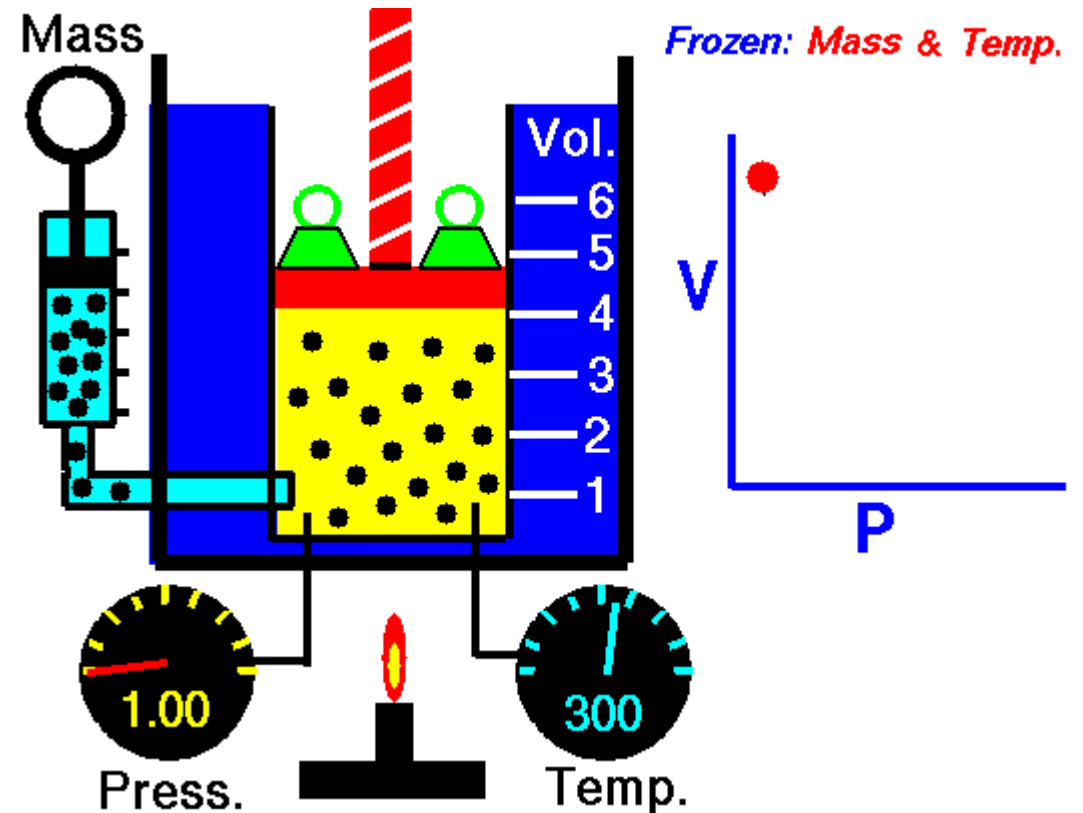
- Force exercée sur une surface (force par unité d'aire)
- $P = F/S$
- La pression a différentes unités, qu'on utilise en fonction des situations (à savoir faire les conversions) :
 - Unités SI – système international : $\text{Newton/m}^2 = 1 \text{ Pascal (Pa)}$ -> on utilise aussi souvent les hPa, 100 Pascal
 - 1 atmosphère (atm) = 101 325 Pa
 - 1 atm = 760 mm Hg (millimètres de mercure) = 760 Torr
 - 1 bar = 100 000 Pa

Loi de Boyle

À température constante :

- $P V = \text{constante}$
- $P_1 V_1 = P_2 V_2$
- $V \propto 1/P$

-> Un gaz qui respecte strictement la loi de Boyle est un gaz parfait

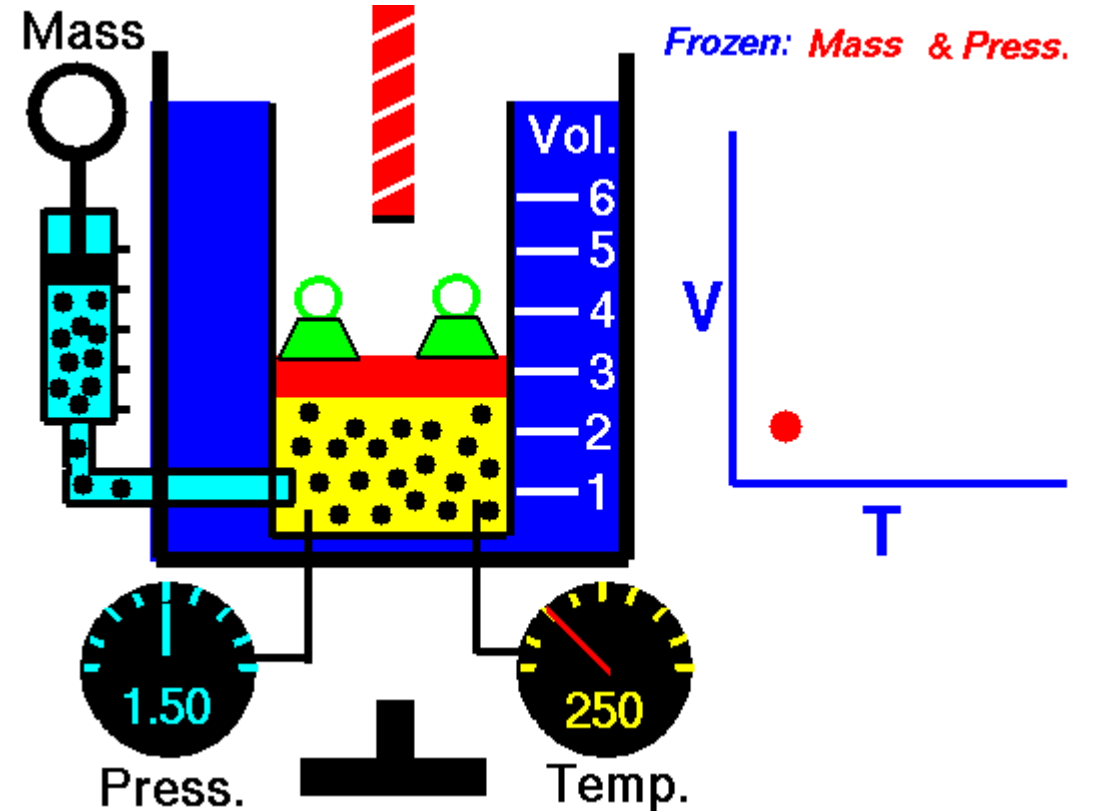


Loi de Charles

- Le volume d'un gaz est directement proportionnel à la température et tend vers zéro à zéro Kelvin.

À pression constante : $V = bT$

b : constante de proportionnalité



Loi de Charles

Pour une même quantité de gaz dans deux états (1 & 2) à la même pression ($P = \text{constante}$) :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Loi de Gay-Lussac

À volume constant, la pression varie de manière proportionnelle à la température

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \text{ (volume constant)}$$

Principe d'Avogadro

- Pour un gaz à température et pression constantes, le volume est directement proportionnel au nombre de moles de gaz (à basse pression).

$$V = an$$

Avec a une constante de proportionnalité

Gaz parfaits

Hypothèses :

- 1) Les particules n'ont pas de volume (sont ponctuelles)
- 2) Les particules sont loin les unes des autres
- 3) Il n'y a pas d'interactions entre les particules

Loi des gaz parfaits

$$PV = nRT$$

- P : pression (atm)
- V : volume (L)
- n : nombre de moles (mol)
- T : température (K)
- R : constante de proportionnalité.

$$R = 0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$


Si P (atm) et V (L)


Si P (Pa) et V (m³)

$$R = N_A k_B \text{ avec } N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ et } k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

TPN : température et pression normales

- $P = 1 \text{ atm}$
- $T = 0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ }^{\circ}\text{K}$
- $V_M = 22,414 \text{ L/mol} \rightarrow$ pour un gaz parfait

Loi de Dalton – mélanges de gaz

- Dans le cas de mélanges de k gaz dans un volume donné :

$$P_{tot} = P_1 + P_2 + \dots + P_k$$

Pression partielle : pression qu'exercerait un gaz si il était seul dans le récipient

Mélange de gaz parfaits A et B :

$$P_{tot} = P_A + P_B = (n_A + n_B) \cdot \frac{RT}{V}$$
$$\rightarrow \frac{P_A}{P_{tot}} = \frac{n_A}{(n_A + n_B)} = \chi_A$$

-> Fraction molaire de A

Théorie cinétique des gaz

Modèle simple qui permet d'expliquer les propriétés d'un gaz idéal à partir du comportement individuel (mouvement) des particules (atomes ou molécules) qui le composent.

Hypothèses de base

1. Volume des particules individuelles est très faible p/r à l'écart entre ces deux particules
2. Les particules sont toujours en mouvement
3. Collisions des particules avec les parois causent la pression exercée par le gaz
4. Particules n'exercent aucune force l'une sur l'autre (sauf qd il y a des collisions entre elles)
5. L'énergie cinétique moyenne est proportionnelle à la température (en Kelvin) du gaz.

Lien vitesse - température

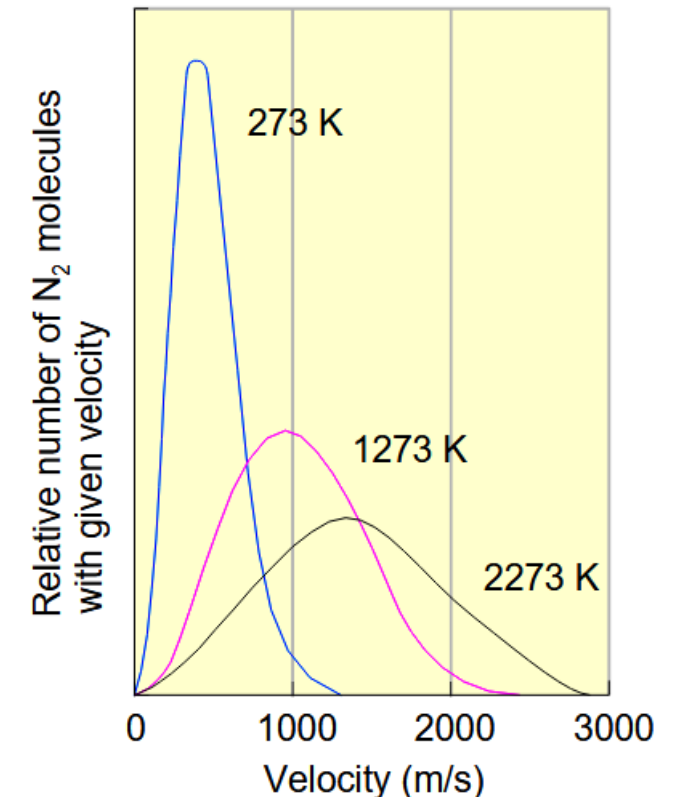
La température est un indice du mouvement moyen des particules

- Une plus grande température signifie une plus grande vitesse moyenne des particules

Energie cinétique
moyenne :

$$KE_{avg} = \frac{3}{2}RT$$

Distribution de vitesse de
Maxwell-Boltzmann



Vitesse des particules

Vitesse quadratique moyenne $v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

Vitesse moyenne $v_{avg} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

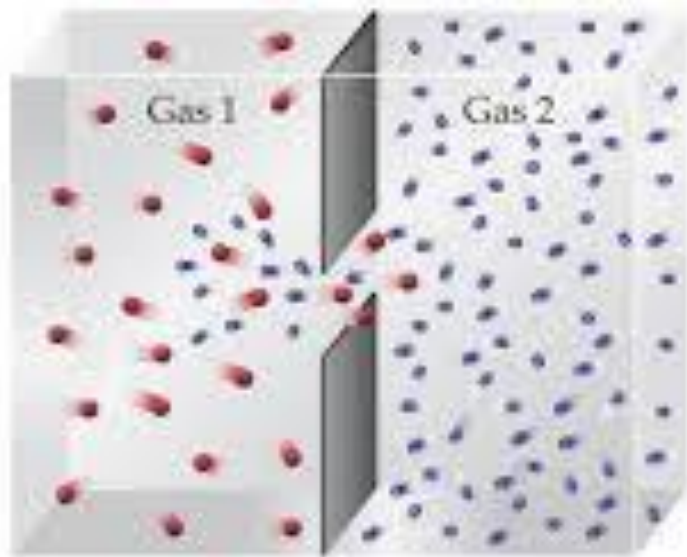
$$vitesse \propto \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Vitesse la plus probable $v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

« mode » de la courbe, vitesse du plus grand nombre de particules

$$v_{rms} > v_{avg} > v_{mp}$$

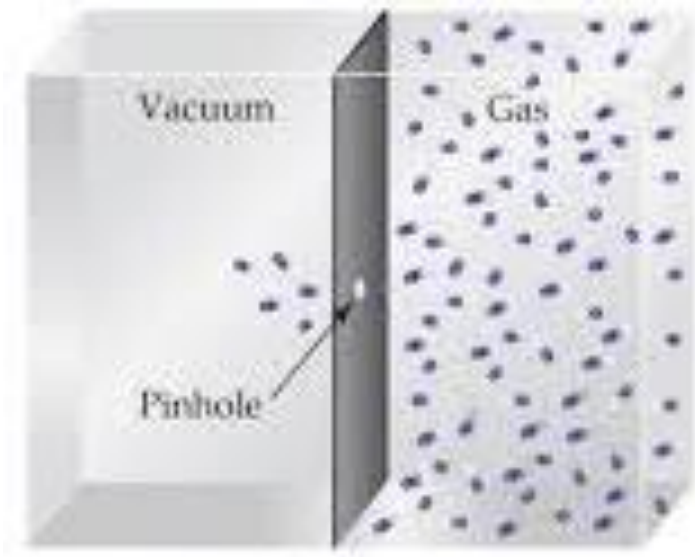
Diffusion



La diffusion est le mélange de gaz différents.

$$\frac{\text{Distance parcourue par le gaz 1}}{\text{Distance parcourue par le gaz 2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Effusion



L'effusion est le passage du gaz vers une chambre vide

$$\frac{\text{Vitesse d'effusion du gaz 1}}{\text{Vitesse d'effusion du gaz 2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Capacité calorifique

- Quantité de chaleur qu'il faut transférer au gaz (ou corps en général) pour que sa température augmente d'un kelvin (ou de 1 Celsius)
- Unités : $J \cdot K^{-1}$

C_P/C_V pour quelques gaz

C_V à V constant

C_P à P constante

Gaz monoatomique

He	1.66
Ne	1.64
Ar	1.67
Kr	1.68
Xe	1.66
Hg	1.67

Gaz biatomique

H ₂	1.41
O ₂	1.40
N ₂	1.40
CO	1.40
NO	1.40
Cl ₂	1.36

Chapitre 4.1 : Gaz réels

Gaz réels

- Les gaz réels ne respectent pas les hypothèses formulées pour les gaz parfaits
 - En réalité, **les molécules ont un volume**
 - Les molécules ont des **interactions entre elles**
- À **haute pression** ou **basse température**, les hypothèses des gaz parfaits ne sont plus vérifiées :
- À haute pression, les interactions entre les molécules deviennent non négligeables
 - À basses températures, les gaz réels peuvent se liquéfier

Facteur de compression

- Le **facteur de compression** permet de mettre en avant la différence gaz réel/gaz parfait

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{parfait}}$$

Sachant que $V_m^{parfait} = 22,4 \frac{L}{mol}$ en TPN

Si $Z=1$ on a un gaz parfait, si $Z>1$ les répulsions intermoléculaires prédominent, si $Z<1$ les attractions intermoléculaires prédominent

Interactions intermoléculaires

Attraction :

- charge - charge

**Forces de
van der Waals**



- dipôle permanent - dipôle permanent

Force de Coulomb

- dipôle permanent - dipôle induit

- dipôle induit - dipôle induit

**Forces
de London**



- liaison hydrogène

Liaison entre H et atome très électronégatif
(souvent O, F, N)

Répulsion : principe d'exclusion de Pauli

Potentiel de Lennard-Jones

Interactions attractives et répulsives

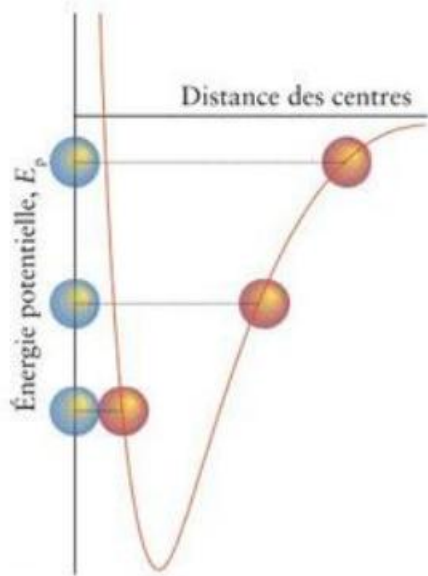
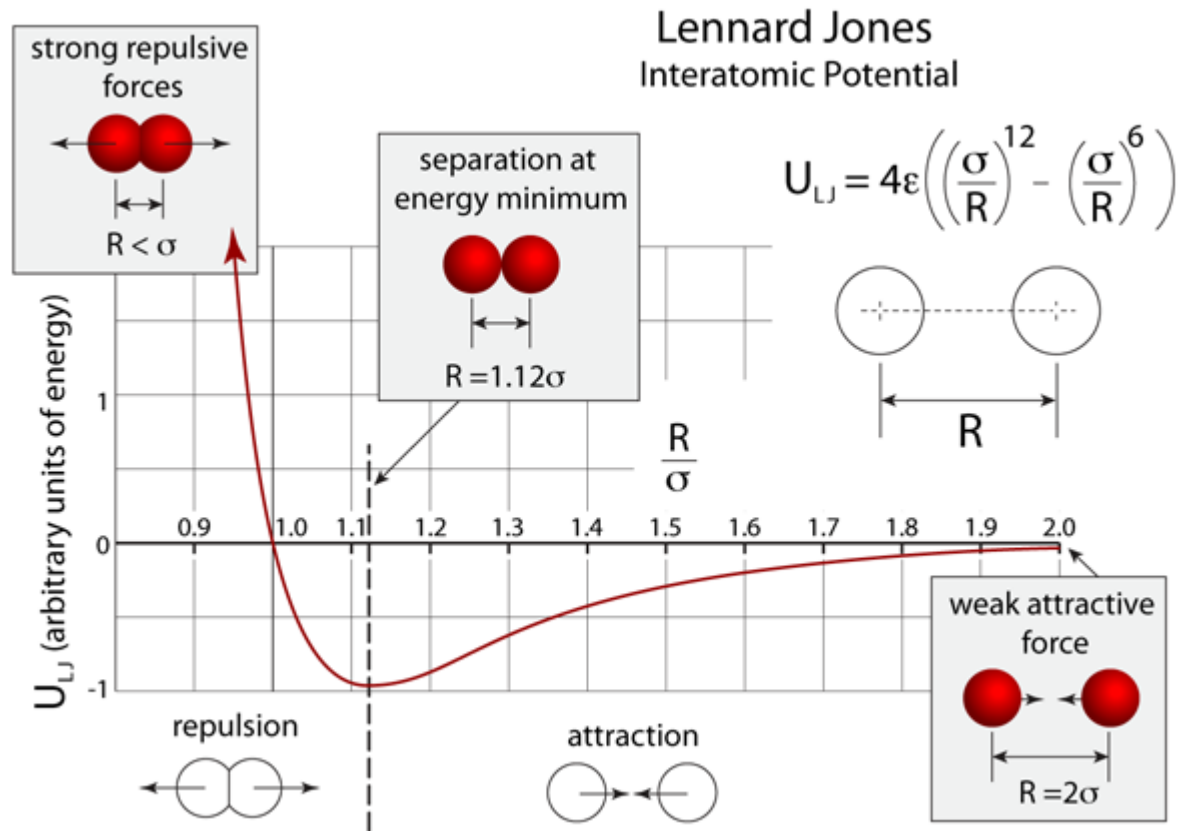
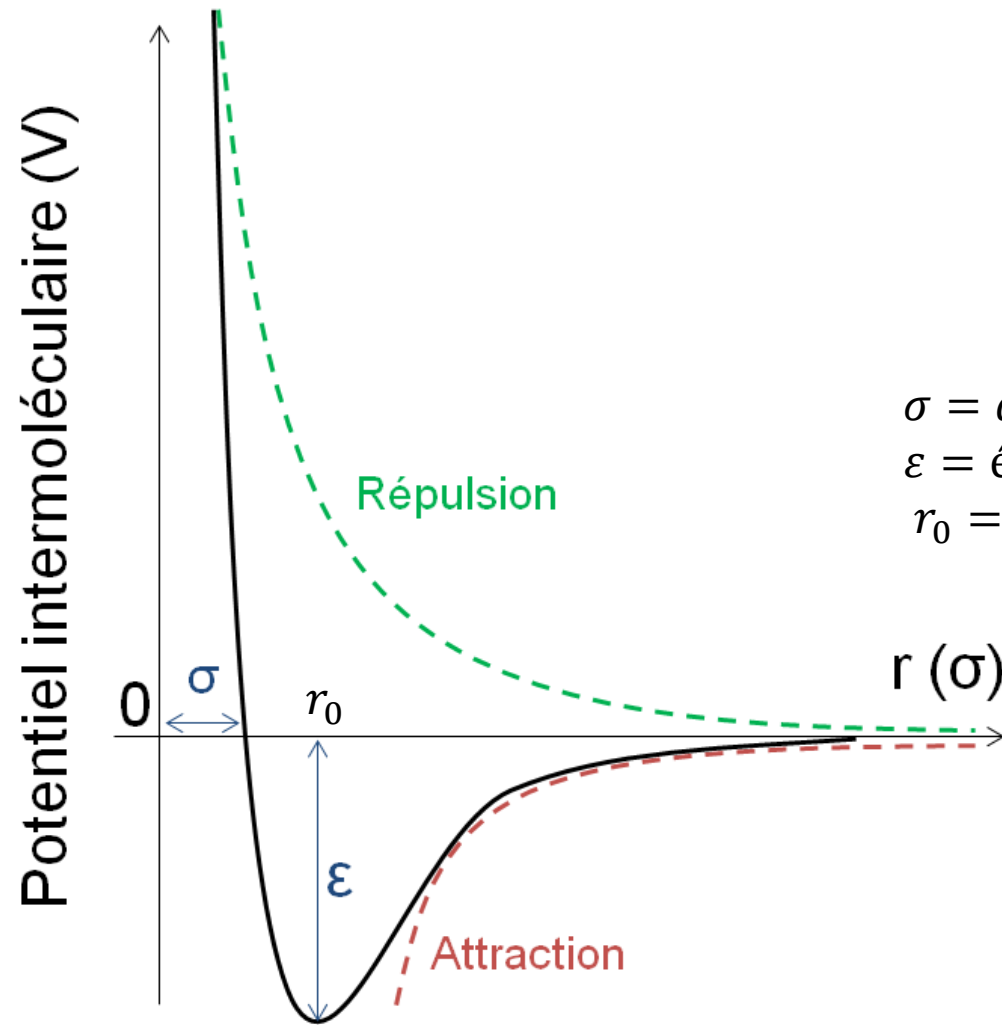


FIGURE 3E.2 Variation de l'énergie potentielle d'une molécule lorsqu'elle s'approche d'une autre molécule. L'énergie potentielle augmente très fortement à partir du moment où les deux molécules sont en contact direct.



Potentiel de Lennard-Jones



σ = distance de moindre approche

ϵ = énergie minimale dans le puits de potentiel

r_0 = distance au minimum d'énergie

Equation du viriel

$$PV = nRT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

B, C,... -> coefficient du viriel, déterminés expérimentalement, dépendent de la température.

Equation de van der Waals

$$\left(P_{obs} + \frac{a \cdot n^2}{V^2}\right) \cdot (V_{obs} - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

a et b sont les paramètres de van der Waals

- Uniques pour chaque gaz
- Déterminés expérimentalement
- a est un paramètre d'attraction, b de répulsion
- a et b sont nuls dans le cas d'un gaz parfait

a) Soit deux gaz parfaits de masse molaire M_1 et M_2 , respectivement aux températures T_1 et T_2 .

Laquelle de ces affirmations concernant la vitesse moyenne des particules, v_1 et v_2 , est correcte ?

- ☐ Si $M_1 > M_2$ et $T_1 < T_2$, alors $v_1 > v_2$
- ☐ Si $M_1 < M_2$ et $T_1 = T_2$, alors $v_1 = v_2$
- ☐ Si $M_1 > M_2$ et $T_1 = T_2$, alors $v_1 < v_2$
- ☐ Si $M_1 = M_2$ et $T_1 > T_2$, alors $v_1 < v_2$

Justification :

QUESTION 2

Dans l'eau la pression augmente d'une atmosphère tous les 10 m, au fur et à mesure que l'on descend en profondeur. Les plongeurs en scaphandre autonome doivent respirer le contenu de leur bouteille de plongée à la pression ambiante, c'est-à-dire à la pression qui règne là où ils se trouvent à un moment donné de la descente. Considérons le cas d'un plongeur ayant rempli une bouteille de 10 litres d'air à 25 °C et à une pression de 180 atm. Combien de temps cette bouteille lui permettrait-elle de respirer à une profondeur de 35 mètres et une température de 10 °C, sachant qu'il respire 12 fois par minute et que chaque respiration consomme 0,50 L d'air ?

QUESTION 2

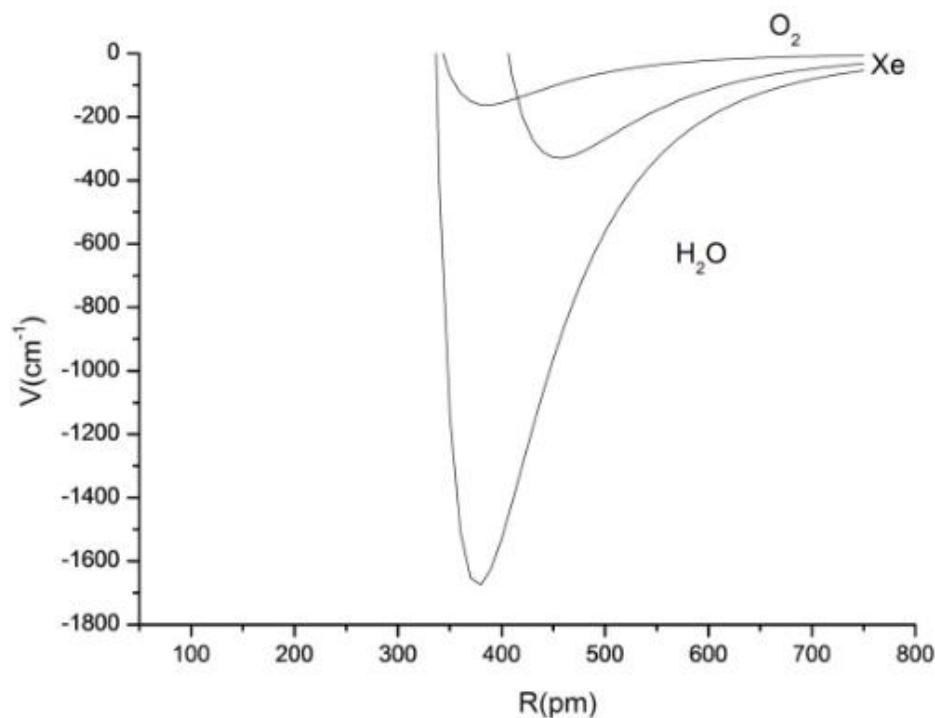
Un échantillon de dioxygène exerce, dans un ballon d'un litre, une pression de 800 mm de mercure à la température de 25 °C. Un échantillon de diazote exerce, dans un ballon de trois litres, une pression de 1,50 atmosphère à la température de 50 °C. On mélange les deux échantillons à la température de 40 °C dans un récipient de neuf litres. En supposant qu'à ces températures, les gaz adoptent le comportement de gaz parfaits, quelles seront alors :

- a) La pression totale du mélange.
- b) La pression partielle de chaque gaz.

QUESTION 3

La figure ci-dessous porte la partie négative du potentiel d'interaction de Lennard-Jones associé aux espèces suivantes : O_2 , H_2O et Xe .

- Ordonnez ces trois espèces en fonction de leur écart à la loi des gaz parfaits (du « plus parfait » au « moins parfait »).
- Listez dans chaque cas le type d'interactions en présence et justifiez votre classement sur cette base.
- Représentez sur ce diagramme la forme que prendrait le potentiel d'interaction dans le cas d'un gaz parfait.



4.2. L'état solide

Notions importantes

Réseau : Arrangement 3D de points (ou nœuds) représentant les positions des composants (atomes, ions, molécules) constitutifs d'une substance.

Système (ou famille) : Ensemble de réseaux partageant les même propriétés de symétrie.

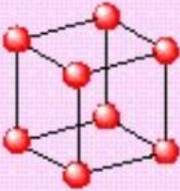
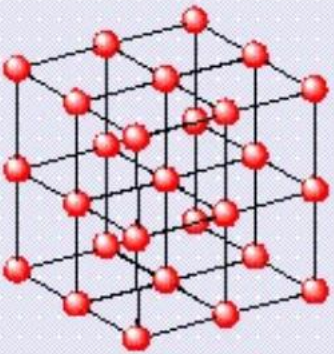
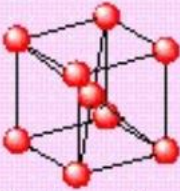
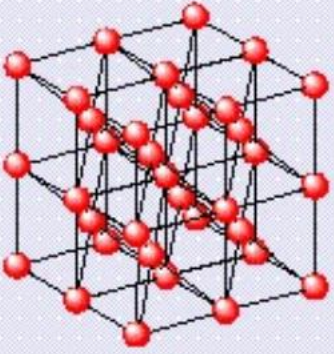
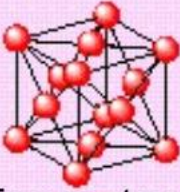
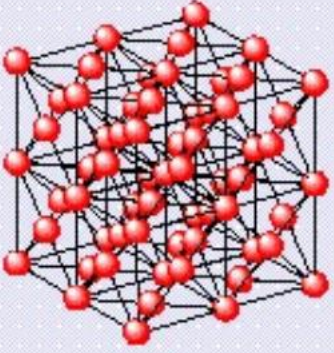
Maille élémentaire : motif géométrique le plus simple qui, en se répétant, reproduit le réseau. Il existe 3 sous-systems...

Notions importantes

Maille élémentaire : motif géométrique le plus simple qui, en se répétant, reproduit le réseau. Il existe 3 sous-systems...

1. CS : 1 atome/sommet;
2. CC : 1 atome/Sommet + 1 atome au centre;
3. CFC : 1 atome/Sommet + 1 atome/face.

Conséquence : différentes structures présentent différentes densités par unité de volume.

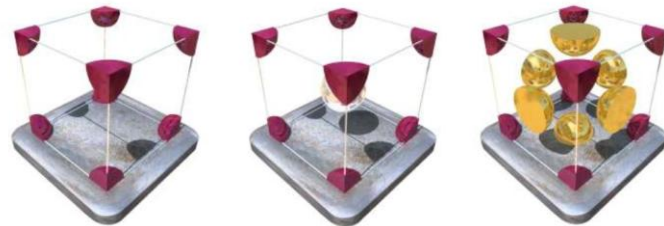
	Unit cell	Lattice	Example
(a)	 Simple cubic		Polonium metal
(b)	 Body-centered cubic		Uranium metal
(c)	 Face-centered cubic		Gold metal

Taux d'occupation

Du à l'empilement symétrique des atomes dans un solide, les solides présentent des trous, des zones vides.

La taille de ces trous varient selon la structure.

Taux d'occupation = $\text{Volume occupé} / \text{Volume total de la maille}$



Nombre de composants par maille :

CS : 1

CC : 2

CFC : 4

Taux d'occupation

Comment connaître le volume occupé?

→ Longueur de la maille

→ Rayon des atomes

Nomenclature de plans cristallins

Les indices de Miller sont un système qui permettent, à l'aide de 3 nombres entiers, de définir n'importe quel plan qui passe dans n'importe quel système cristallin.

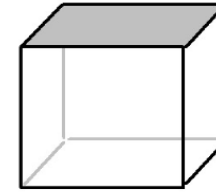
Les indices de Miller principaux (h,k,l).

Dans le référentiel x,y,z les distances de référence selon les 3 axes sont les paramètres a,b,c de la maille.

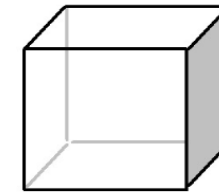
h, k et l sont des entiers qui représentent l'inverse de la distance relative où un plan coupe l'axe en question.

$$(hkl) = \left(\frac{a}{x}, \frac{b}{y}, \frac{c}{z} \right)$$

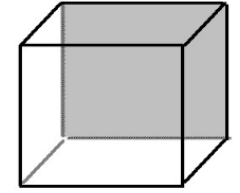
Ex: le plan (2 0 0) coupe l'axe x en $\frac{1}{2}a$, et ne coupe jamais les axes y et z. Le plan (1 1 1) coupe les axes x,y,z en a,b,c.



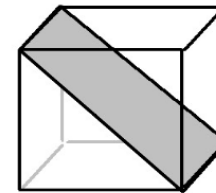
(001)



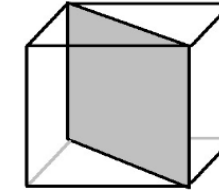
(100)



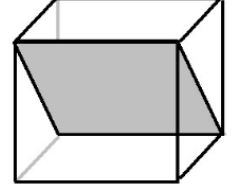
(010)



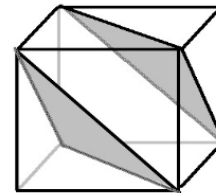
(101)



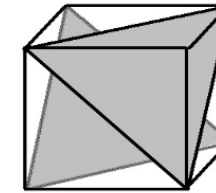
(110)



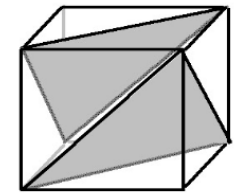
(011)



(111)



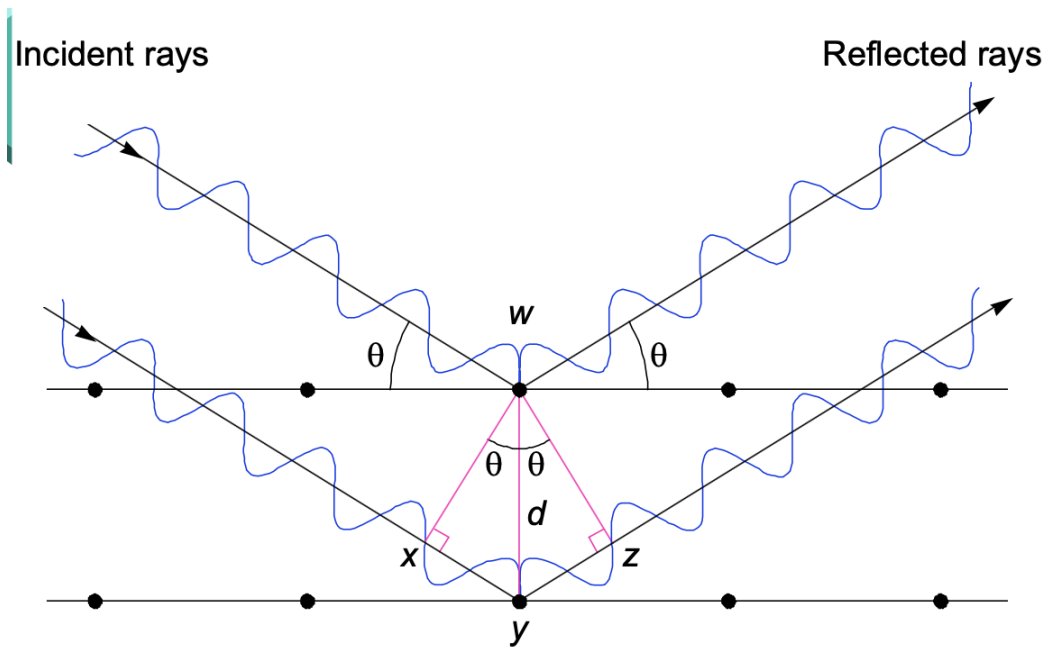
(1 $\bar{1}$ 1)



($\bar{1}$ 11)

Comment connaitre les dimensions d'une maille?

→ Par cristallographie de rayon X (principe d'interférences constructives et destructives de 2 ondes).



CHIM-F101 – 2025-2026

Loi de Bragg : $n\lambda = 2d \sin \theta$

d = distance entre les plans diffractants.

n = entier (ordre de diffraction).

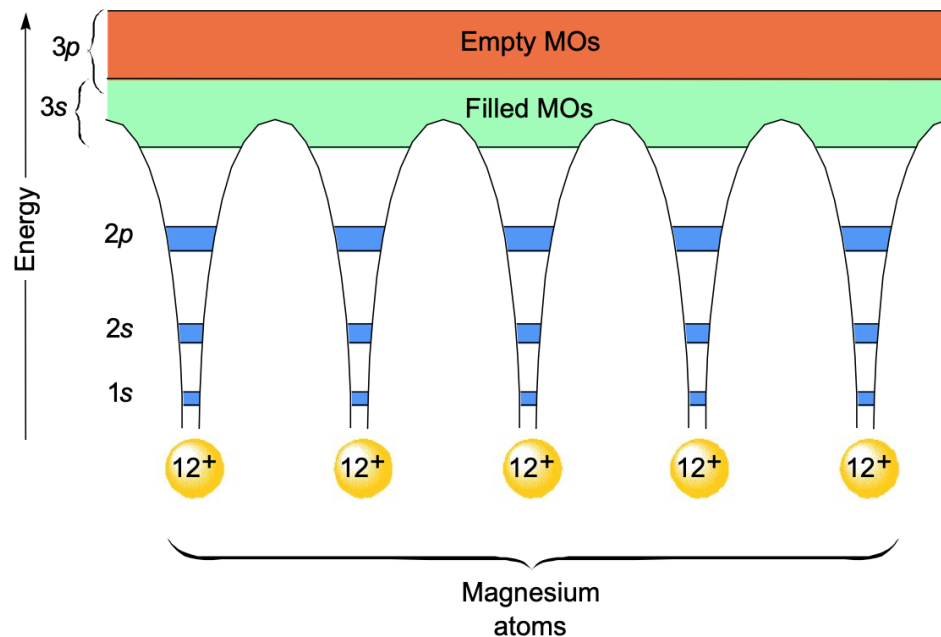
λ = longueur d'onde des rayons X.

Complémentaire à la loi de Bragg
pour des systèmes cubiques :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Solides métalliques

Modèle de mer d'électrons : arrangement régulier de cations métalliques dans une 'mer' où les électrons se baladent librement.



Les noyaux et électrons de coeur sont à des positions définies.

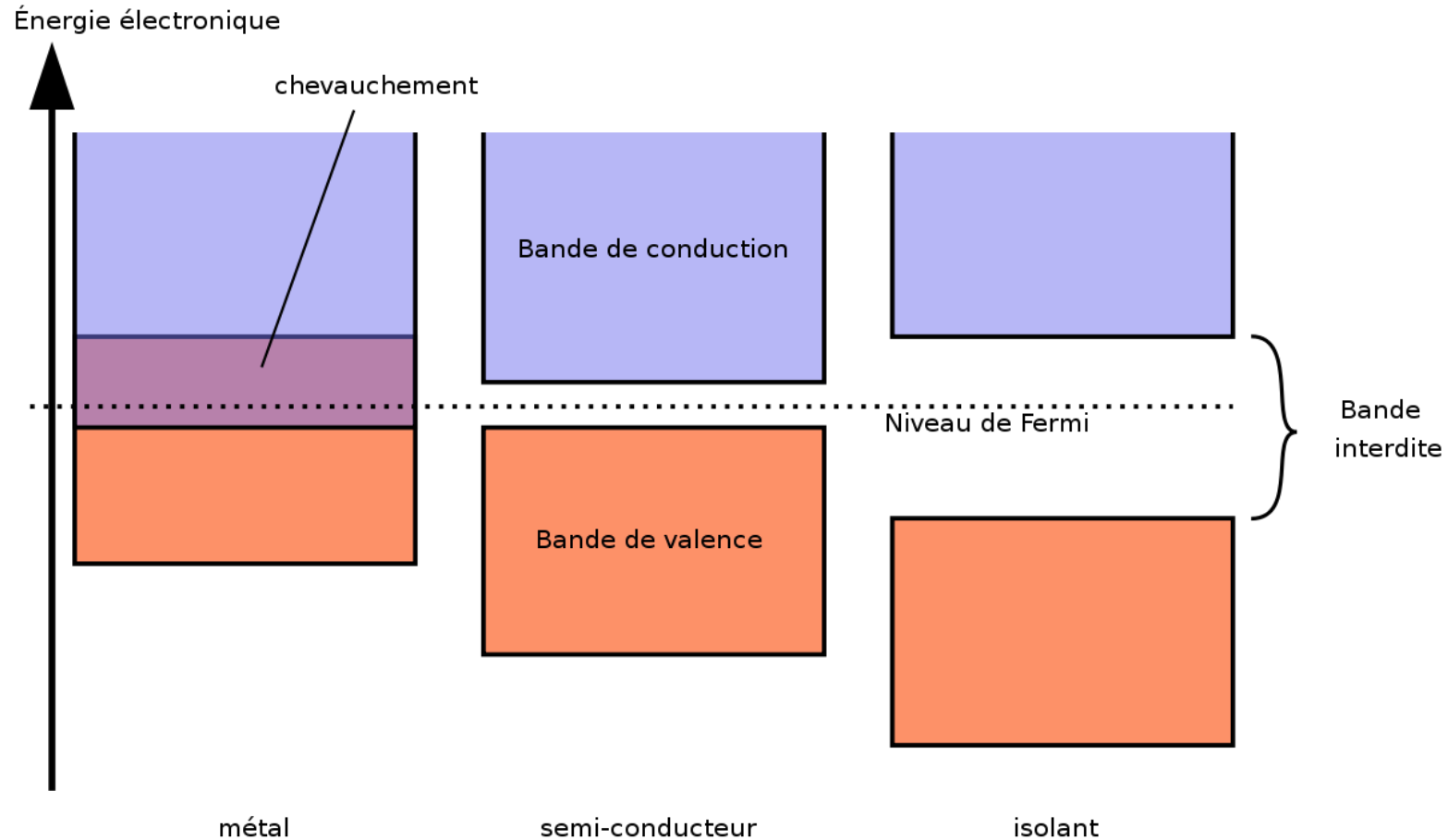
Les électrons de valence sont sur des bandes remplies (de valence) à proximité de bandes vides (de conduction).

Théorie de bandes :

Une molécule diatomique est liée par des orbitales liantes et antiliantes.

Dans un solide, il y a environ 10^{23} atomes : on ne distingue plus les orbitales individuelles mais des bandes de valence (liantes) et de conduction (antiliante).

Metal, isolants, semiconducteurs

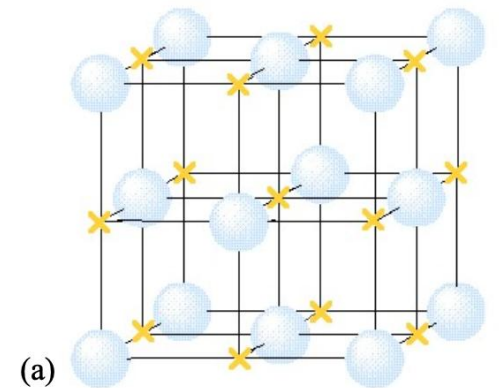


Solides covalents et ioniques

Solides covalents : Composés formés d'atomes liés par des liaisons covalentes (fortes, directionnelles).

- cassants;
- ne conduisent pas bien la chaleur et l'électricité.

Solides ioniques : Interactions coulombiennes entre 1^e, 2^e, 3^e voisins, etc. avec occupation d'interstices par les cations.



Interstices

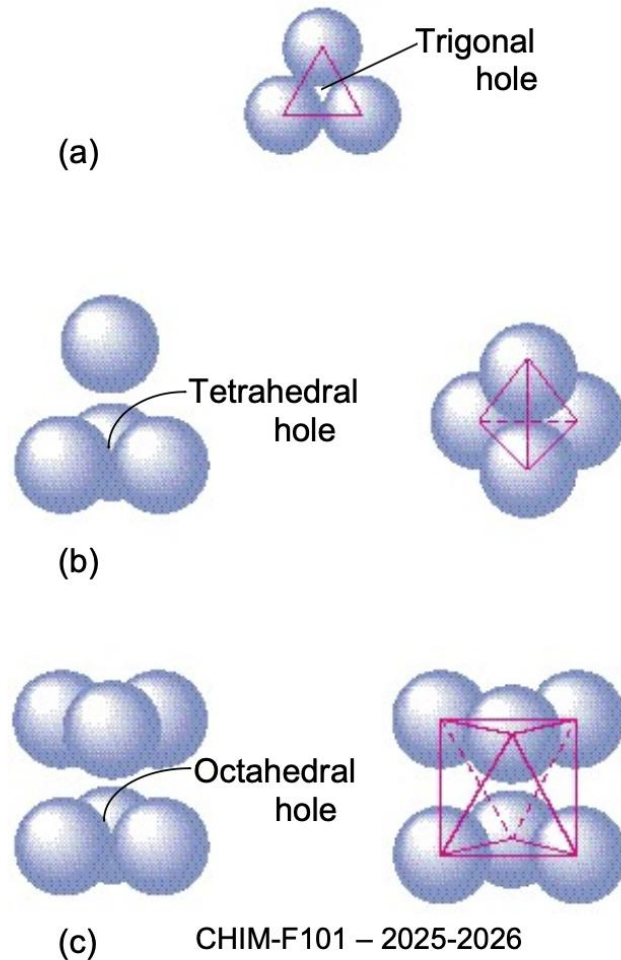
Interstices :

triangulaires

tétraédriques

octaédriques

cubiques



Ce sont dans ces interstices que se placent les cations métalliques des cristaux ioniques.

Défauts dans les cristaux

- POV énergétique : un atome a intérêt à avoir le plus grand nombre de premier voisins.
- POV entropique : un système avec un grand désordre est plus favorable.

⇒ L'état le plus stable est celui qui présente le plus grand nombre de configuration : compromis entre terme entropique et énergétique.

⇒ Ceci explique pourquoi un système parfaitement ordonné ne peut pas exister, sauf à la température zéro (en K) absolue.

Capacité calorifique d'un métal

Capacité calorifique : quantité de chaleur à fournir pour augmenter la température d'une mole de x de 1° .

Pour un solide métallique : $C_v = 3R$ (en J/K). *Loi de Dulong-Petit*

Dans un solide, un atome se trouvant au centre de la maille ne peut que vibrer autour de sa position d'équilibre dans les 3 directions de l'espace : $(2 \times \frac{1}{2}R) \times 3 = 3R$.

! Pas valable à basse température !

Energie de réseau

Energie de réseau : quantité d'énergie requise pour former un solide ionique à partir d'ions gazeux séparés.

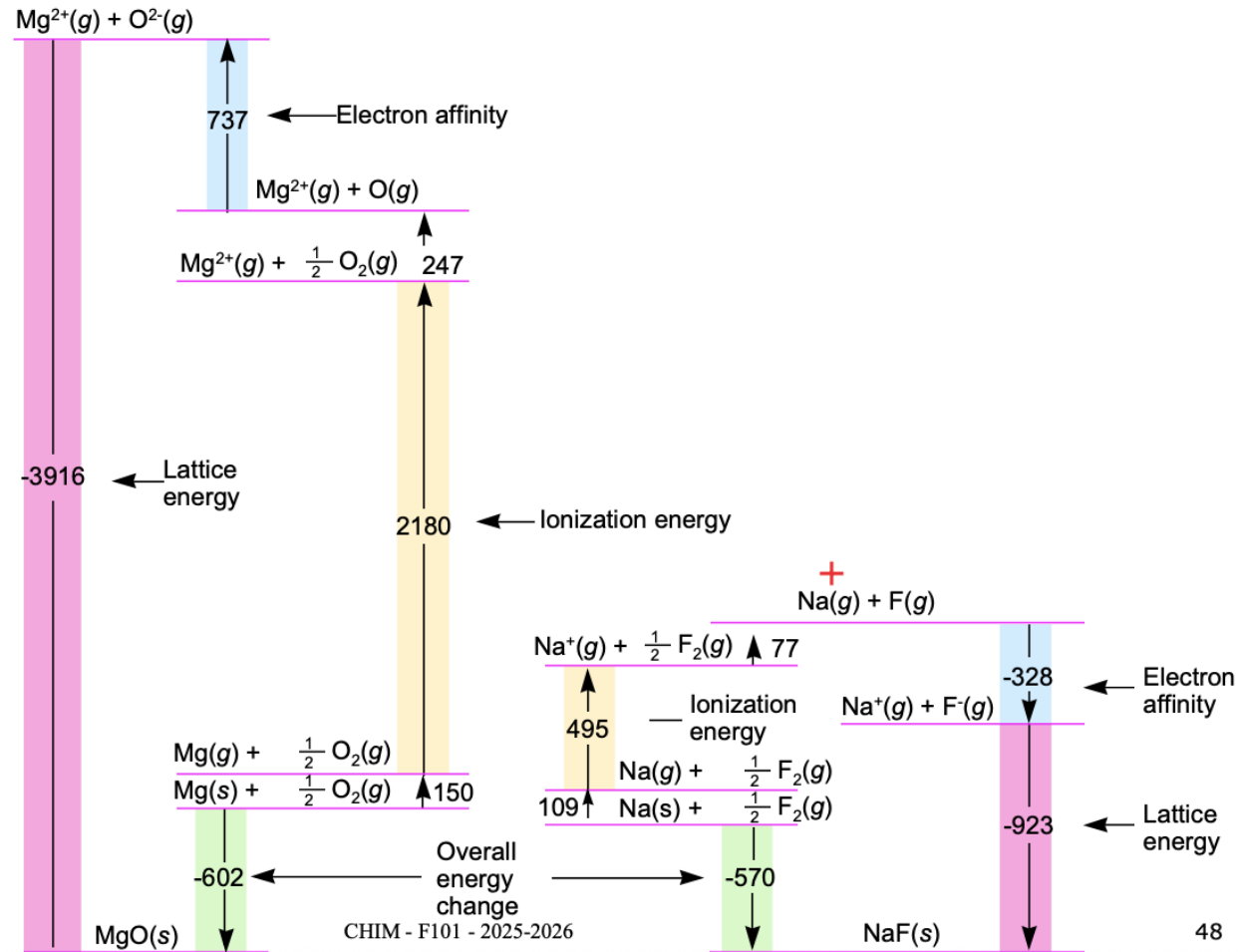


Vu qu'on part de deux espèces chargées et qu'on forme une espèce non chargée, on diminue l'énergie du système.

⇒ L'énergie de réseau est toujours négative (exothermique).

⇒ Elle est calculée à partir du cycle de Born-Haber.

Energie de réseau

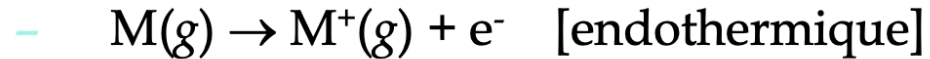


Energie de réseau

1. Sublimation d'un solide métallique :



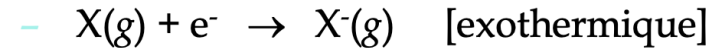
2. Ionisation d'atomes métalliques :



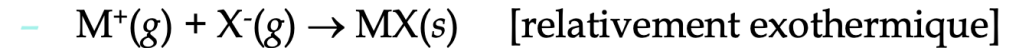
3. Dissociation d'un non-métal :



4. Formation d'ions X^- en phase gazeuse :



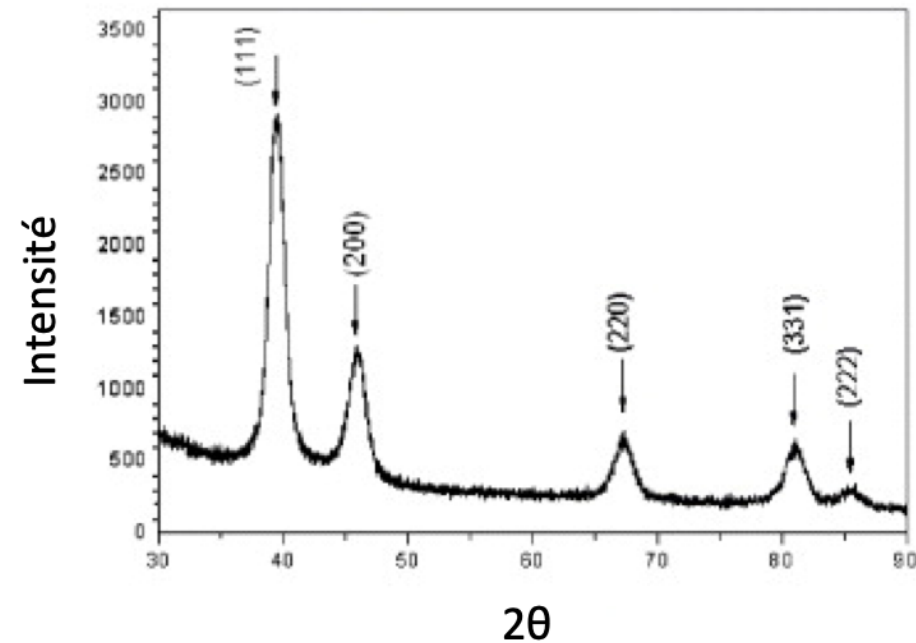
5. Formation du solide MX :



Exercices

QUESTION 2

Voici un spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de nanoparticules de platine



Les nanoparticules ont des mailles élémentaires de type cubique à faces centrées et le rayonnement envoyé a comme énergie 8,04 keV. Sur base de ces données, déterminez le rayon cristallographique d'un atome de platine ? *Attention, ce rayon ne correspond pas à celui renseigné dans le tableau périodique.*

①

$$RX = 8,04 \text{ keV} = 8040 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad \text{ou } hc = 1240 \text{ eV/nm}$$

$$E (\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda (\text{nm})}$$

$$\lambda = 0,154 \text{ nm}$$

$$= 1,54 \text{ \AA}$$

$$\text{Pic (111)} \quad \alpha' \quad 40^\circ \approx 2\theta$$

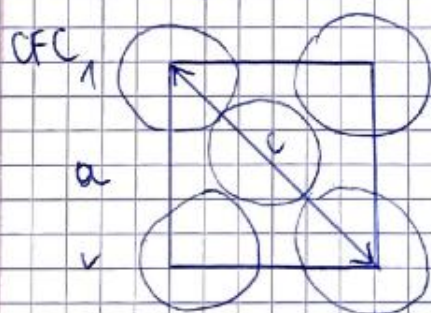
$$\theta = 20^\circ$$

$$\text{Bragg} \Rightarrow m\lambda = 2d \sin \theta$$

$$d_{111} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{0,154}{2 \cdot \sin(20^\circ)}$$

$$= 0,225 \text{ nm}$$

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} \Leftrightarrow a = 0,390 \text{ nm}$$



$$c^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

$$c = R_{\text{coin}} + 2R_{\text{carré}} + R_{\text{coin}} = 4R$$

$$c^2 = 16R^2 = 2a^2$$

$$a^2 = 8R^2$$

$$a = \sqrt{8} R$$

$$R = 0,138 \text{ nm}$$

QUESTION 2

La maille élémentaire d'un cristal métallique de molybdène est un cube centré dont l'arête mesure 0,31474 nm.

D'après ces données :

- 1) Calculez le volume molaire (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) de ce métal.
- 2) A quel angle doit-on s'attendre à un pic de diffraction du premier ordre sur la face (002) de ce métal si une source de rayons X de 0,1541 nm de longueur d'onde est utilisée ?
- 3) Que vaut le rayon métallique d'un atome de molybdène ?

②

CC $\rightarrow$ 2 atoms

$$1 \text{ nm}^3 \leftrightarrow 10^{21} \text{ cm}^3$$

$$a = 0,31474 \text{ nm}$$

1) $V_M [\text{cm}^3/\text{mol}]$

$$V_{\text{maille}} = a^3$$

$$= 0,03117 \text{ nm}^3$$

$$= 3,118 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$V_M = V_{\text{maille}} [\text{cm}^3] \times \frac{N_A [\text{mol}^{-1}]}{2}$$

$$= 9,38 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

2) $\theta = ?$

$$d_{\text{002}} = \frac{a}{\sqrt{0^2 + 0^2 + 2^2}} = \frac{0,31474}{\sqrt{4}}$$

$$= 0,15737 \text{ nm}$$

$$m\lambda = 2d \sin \theta$$

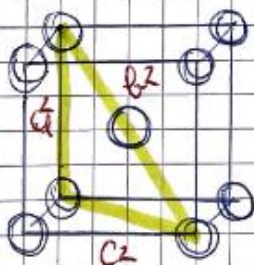
$$\sin \theta = \frac{m\lambda}{2d} = \frac{1 \cdot 0,1541}{2 \cdot 0,15737}$$

$$= 0,48961$$

$$\arcsin(0,48961) = \theta$$

$$= 29,32^\circ$$

3)



$$a^2 + c^2 = b^2$$

$$2a^2 = c^2$$

$$= 0,1984$$

$$b^2 = 0,2972$$

$$b = 0,545 \text{ nm}$$

$$= 4R$$

$$R = 0,136 \text{ nm}$$

QUESTION 4

Dans son état naturel, le diamant possède une structure dérivée de la structure cubique faces centrée, c'est-à-dire une structure cubique faces centrées dans laquelle certains interstices tétraédriques de la maille sont occupés par des atomes de carbone. Le paramètre de maille de cette structure vaut $3,5667 \text{ \AA}$ et sa masse volumique, mesurée expérimentalement, vaut 3520 kg/m^3 . Déterminez le nombre d'interstices tétraédriques occupés dans la structure de type diamant.

③

$$a = 3,5667 \text{ \AA}$$

$$= 3,5667 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\rho [\text{kg/m}^3] = 3520$$

$$M_M = 12 \text{ g/mol} = 0,012 \text{ kg/mol}$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{\text{maille}} = a^3$$

$$= (3,5667 \cdot 10^{-10})^3 = 4,54 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

$$m_{\text{maille}} = \rho [\text{kg/m}^3] \cdot V_m [\text{m}^3]$$

$$= 3520 \times 4,54 \cdot 10^{-29}$$

$$= 1,6 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$$

$$m_c = \frac{M}{N_A} = 1,99 \times 10^{-26} \text{ kg} \quad (\text{masse d'un atome de C})$$

Nombre d'atomes par maille ?

$$n = \frac{m_{\text{maille}}}{m_c} \approx 8$$

Ds un cfc "normal", il y a 4 atomes

→ ici, il y en a 8.

⇒ 4 atomes suppl. ds les interstices tétraédriques.