

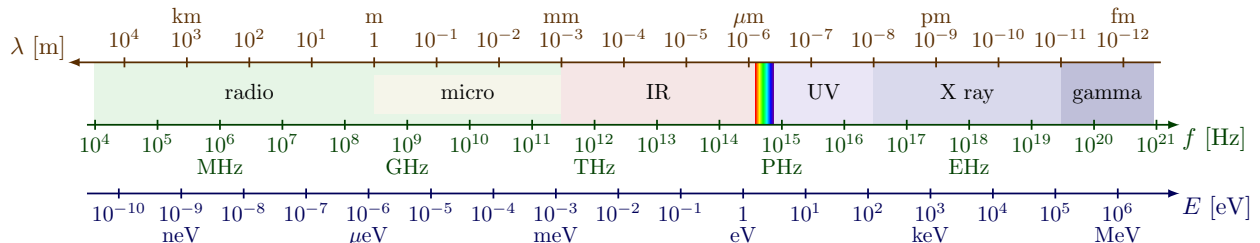
# Architecture de la matière 1

## Le modèle quantique

### Les interactions radiation électromagnétique - matière

Radiation électromagnétique : forme de déplacement d'énergie dans l'espace.

**Aspect ondulatoire** : onde caractérisé par : sa vitesse  $c$ , sa fréquence  $\nu$ , sa longueur d'onde  $\lambda$ , son amplitude...



**Aspect corpusculaire** : photon associé à une radiation de longueur d'onde  $\lambda$ , tel que  $E = h\nu$

#### 1. Mise en oeuvre de la spectroscopie

**Pour l'émission**, on a dans l'ordre : source à analyser, fente, achromat (lentille convergente), prisme, achromat, écran. On peut avoir : un spectre continu (ex. lumière visible), ou un spectre de raies (ex. vapeur métallique excitée).

(Avec  $n' \leq n$ , car descend du niveau  $n$  à  $n'$ ), Formule de Ritz-Balmer ou de Rydberg :

$$\frac{1}{\lambda} = R_x Z^2 \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$n' = 1$  : Lyman       $n' = 2$  : Balmer  
 $n' = 3$  : Paschen     $n' = 4$  : Brackett

**Pour l'absorption**, on place une source de lumière blanche, puis on place la cuve de la substance absorbante avant le prisme. On a alors un spectre discontinu.

(Part toujours de l'état fondamental, monte jusqu'au niveau  $n$ )

$$\frac{1}{\lambda} = R_x Z^2 \left( 1 - \frac{1}{n^2} \right)$$

Pour les hydrogénoïdes, on utilise  $Z$  (numéro atomique) et  $R_x \approx R_H$ .

Raie de tête : du niveau  $n' + 1 \rightarrow n'$     Raie limite : du niveau  $\infty \rightarrow n'$

### Interprétation théorique : le modèle de Bohr pour l'atome d'hydrogène

**Trois hypothèses** :

- L'électron gravite autour du noyau sur une orbite circulaire de rayon  $r$ , à vitesse  $v$ .
- Le rayon de Bohr  $r$  est quantifié (seuls certaines valeurs possibles).
- Si  $r$  est constant, l'électron ne rayonne pas d'énergie (état stationnaire).

**Limites** :

- Raie = ensemble de sous raies très fines.
- Spectre d'émission modifié dans un champ magnétique ou électrique intense.
- Ne fonctionne pas pour les atomes polyélectroniques.

### Présentation des résultats : diagramme d'énergie de Grotrian

L'énergie d'un niveau s'exprime à partir de celle du niveau 1 :  $E_n = \frac{E_1}{n^2}$  (pour les Hydrogénoïdes).

L'énergie d'ionisation correspond à la transition  $1 \rightarrow \infty$ .

On a donc  $E_{incident} = E_{ionisation} + E_c$

# Le modèle ondulatoire de l'atome

## Édification de la mécanique quantique

Modèles de l'atome non viables  $\rightarrow$  mécanique quantique, propre aux atomes et molécules (tout système influencé par un quantum  $h\nu$ ).

## Particule ou onde ? Relation de Bröglie

Dualité onde-corpuscule (onde, caractérisé par  $\nu$ ,  $\lambda$ ,  $c$ ; corpuscule, caractérisé par  $E = h\nu = \frac{h.c}{\lambda}$ ).

Relation de Bröglie :  $\lambda = \frac{h}{m.v} = \frac{h}{p}$

Pour les photons (masse nulle), on utilise la quantité de mouvement  $p$ .

## De la notion d'orbite à la notion d'orbitale

Principe d'indétermination d'Heisenberg : dans la théorie quantique, la position et la vitesse ne sont pas déterminés, on parle donc de densité électronique (probabilité de présence). La densité électronique définit une orbitale.

L'équation de Schrödinger lie l'énergie d'un électron et sa probabilité de présence en différents points, avec la fonction d'onde  $\Psi(x, y, z)$ .

- La probabilité de présence ne peut prendre qu'une seule valeur par point de l'espace.
- La probabilité de présence ne peut pas présenter de discontinuité.
- En explorant tout l'espace, la probabilité de présence doit être égale à 1 (événement certain).

**Nombres quantiques :**

Symbole	Nom	Représentation	Valeurs possibles
$n$	principal	Taille de l'orbitale	$n \geq 1$
$l$	secondaire (ou azimutal)	Type d'orbitale	$0 \leq l \leq n - 1$
$m_l$ (ou $m$ )	magnétique ou orbital	Orientation de l'orbitale	$-l \leq m_l \leq l$
$s$ (ou $m_s$ )	spin	Rotation de l' $e^-$ sur lui même	$+1/2$ ou $-1/2$

**Différentes orbitales :**

$l$	Nom	Origine	Forme
0	$s$	sharp	Sphérique
1	$p$	principal	Deux ellipsoïdes, ou haltères
2	$d$	diffuse	
3	$f$	fundamental	

# Atomes polyélectroniques, configuration électronique

## Approximation monoélectronique. Charge nucléaire effective

Pour les atomes à plusieurs électrons, les spectres d'absorption et d'émission sont nettement plus complexes, et l'équation de Schrödinger est trop complexe pour être résolue.

On fait donc une approximation monoélectronique en remplaçant l'ensemble noyau + autres électrons par un noyau fictif de **charge nucléaire effective**  $Z^*$ .

Les autres électrons exercent sur un électron particulier, un **effet d'écran** représenté par la constante d'écran  $\sigma$  :  $Z^* = Z - \sigma$ .

## Orbitales atomiques

Pour les atomes polyélectroniques, les énergies dépendent de  $n$ , de  $l$  et de  $Z^*$ .

## Organisation du nuage électronique

Couche électronique (ou période) :

n	1	2	3	4	5	6	7
Symbole	K	L	M	N	O	P	Q
Valeurs de $l$	1	2	3	4	4	3	2
Valeurs de $m_l$	1	4	9	14	14	9	4
Électrons	2	8	8	18	18	32	32

Dans une période  $n$ , il y a  $n^2$  valeurs de  $m_l$  possibles, soit  $2n^2$  électrons, mais l'ordre de remplissage modifie le nombre d'électrons dans chaque période

Sous-couches :

l	0	1	2	3	4	5
Symbole	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$
Valeurs de $m_l$	1	3	5	7		
Valeurs de $m_s$	2	6	10	14		

Dans une sous-couche  $l$ , il y a  $2l + 1$  valeurs de  $m_l$  possibles, soit  $2(2l + 1)$  électrons.

Principe de Pauli : un atome ne peut pas avoir deux électrons avec les quatre mêmes nombres quantiques (trivial).

### 1. Règle de Klechkowski

Le remplissage se fait à  $(n + l)$  croissant, et à  $n$  croissant en cas d'égalité :

Ordre de remplissage des couches :

Couche	n	Sous-couche				Remplissage			
		l=0	1	2	3				
K	1	1s				1s			
L	2	2s	2p			2s		2p	
M	3	3s	3p	3d		3s		3p	
N	4	4s	4p	4d	4f	4s		3d	4p
O	5	5s	5p	5d	5f	5s		4d	5p
P	6	6s	6p	6d		6s	4f	5d	6p
Q	7	7s	7p			7s	5f	6d	7p

### 2. Règle de Hund

Toutes les orbitales d'une sous-couche doivent être occupées chacune par un électron célibataire avant que l'une d'elles puisse être occupé par deux électrons appariés (on remplit d'abord toutes les cases quantiques de la sous-couche avant d'apparier les électrons de spin opposé).

### 3. Exceptions aux règles de remplissage

La sous-couche  $d$  est particulièrement stable lorsqu'elle est pleine ou remplie à moitié (5 ou 10 électrons)

- Le chrome (Cr) a 5 électrons  $3d$  et seulement un électron  $4s$
- Le cuivre (Cu) a dix électrons  $3d$  et seulement un électron  $4s$

# La Classification Périodique des Éléments

## Présentation

Classement des éléments par numéro atomique  $Z$  croissant.  
Un peu plus de 100 éléments dont 90 existent naturellement.

## Construction et description

**Periodic Table of Elements**

Legend:

- Alkali Metal
- Alkaline Earth Metal
- Metal
- Metalloid
- Non-metal
- Halogens
- Noble Gas
- Lanthanide/Actinide

Table structure: Rows represent periods (1 to 7), and columns represent groups (1 to 18). The Lanthanide and Actinide series are shown as separate blocks below the main table.

- Période ou couche : ligne horizontale, correspond au nombre quantique  $n$
- Groupe ou famille : colonne verticale (propriétés chimiques semblables).
- Bloc : correspond au nombre quantique  $l$  (bloc  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , et  $f$ )

Une couche est pseudo-saturée si la couche est bel et bien pleine, mais qu'il reste la sous-couche  $d$  ou  $f$  à remplir.  
La couche  $n = 3$  est pseudo-saturée si  $s$  et  $p$  sont remplies, mais pas  $d$ .

## Familles principales

Famille	Position	Structure	Couleur
<b>Alcalins</b>	groupe 1	$ns^1$	Bleu
<b>Alcalino-terreux</b>	groupe 2	$ns^2$	Violet foncé
<b>Halogènes</b>	groupe 17	$ns^2 np^5$	Jaune
<b>Gaz rares ou nobles</b>	groupe 18	$ns^2 np^6$	Vert
<b>Lanthanides (terres rares)</b>	bloc $f$ , période 6	$6s^2 4f^x$	Rouge
<b>Actinides (terres rares)</b>	bloc $f$ , période 7	$7s^2 5f^x$	Rouge

### 1. Métaux de transition

Ce sont les éléments du groupe 3 à 11 (bloc  $d$ ).

Les métaux de transition interne sont les lanthanides et les actinides (terres rares, bloc  $f$ ).

Les éléments sont métalliques jusqu'à la couche 12. Le bloc  $d$  se divise ensuite en diagonale selon la **règle de Sanderson** :

L'élément sera métallique si le nombre d'électrons  $N_e$  sur sa couche de  $n$  le plus élevé ( $ns^a np^b$  avec  $N_e = a + b$ ) est inférieur ou égal au numéro de la période.

Les éléments métalliques ont tendance à former des ions positifs (pour avoir la configuration électronique du gaz inerte qui les précède).

# Propriétés physiques des éléments

## Charge nucléaire effective

**Règles de Slater** (empiriques) permettent de calculer la constante d'écran  $\sigma_i$  et la charge nucléaire effective  $Z^* = Z - \sigma_i$  agissant sur le  $i^{\text{ème}}$  électron.

- On écrit la configuration électronique de l'élément sous forme de groupe :

$$(1s)(2s, 2p)(3s, 3p)(3d)(4s, 4p)(4d)(4f)(5s, 5p)(5d)$$

- Les électrons du même groupe apportent une contribution de 0,35 et 0,30 pour la couche 1s.
- Les électrons des groupes de gauche apportent chacun une contribution dépendant des groupes et périodes relatives.

## Rayon atomique

C'est la moitié de la distance séparant deux atomes engagés dans une liaison simple.

- Dans une période donnée (ligne,  $n$  fixé), le rayon atomique est **décroissant** (Diminue quand  $Z$  augmente).
- Dans un groupe donné (colonne), le rayon atomique est **croissant** (Augmente avec  $Z$ ).

En effet, plus  $Z$  est grand, plus il y a de protons qui attirent les électrons.

Mais quand  $n$  augmente, une nouvelle orbite plus large est ajoutée : le rayon atomique augmente d'un coup.

## Énergie d'ionisation

Énergie correspondant à la réaction  $A_{(\text{gaz})} \longrightarrow A_{(\text{gaz})}^+ + e^-$

- Dans une période donnée (ligne,  $n$  fixé), l'énergie d'ionisation est **croissante** (Augmente avec  $Z$ ).
- Dans un groupe donné (colonne), l'énergie d'ionisation est **décroissante** (Diminue quand  $Z$  augmente).
- Pour les éléments de transition, l'énergie d'ionisation augmente moins vite.

Évolue dans le sens inverse du rayon atomique : plus  $Z$  est grand, plus l'atome se rétrécit, donc il est plus difficile de lui retirer un électron.

Mais quand  $n$  augmente, une nouvelle orbite plus large est ajoutée, avec des électrons plus faciles à retirer.

## Électronégativité

On utilise l'échelle de Pauling : l'électronégativité s'exprime en fonction des propriétés des molécules diatomiques.

- Pour les groupes 1, 2, 13 à 18 (bloc  $s$  et  $p$ ), l'électronégativité augmente d'un groupe à l'autre (de gauche à droite), et décroît d'une période à l'autre (de haut en bas).
- L'électronégativité varie peu dans les éléments de transition (groupe 3 à 10, bloc  $d$ ), mais sera maximale en bas à droite, et minimale en bas à gauche.

Le sens de variation est le même que pour l'énergie d'ionisation, excepté pour le bloc  $d$ .

Classement de quelques éléments par électronégativité décroissante :

$$F, O, Cl, N, Br, C, S, I, Se, H, P, As, Si, Be, Al \dots$$

(Le fluor est le plus électronégatif de tous les éléments, devant l'oxygène)

# Spectroscopie des rayons X

## Les rayons X : nature et production

Radiations inférieures à  $10\text{nm}$ . Rayons X de spectroscopie/radiocristallographie :  $10\text{nm}$  (quelques  $\text{keV}$ ).

On produit les rayons X par accélération d'électrons : ils partent de la cathode (filament chauffé), et arrivent sur l'anticathode ou anode.

## Spectre d'émission des rayons X

### 1. Fond continu

$\Rightarrow$  Émis par l'électron ralenti dans la cible. L'énergie des rayons X produits ne peut pas dépasser l'énergie de l'électron incident, on a donc  $\frac{hc}{\lambda e} \leq U$  (avec  $U$  la tension d'accélération).

Il vient  $\lambda \geq \frac{hc}{eU}$ . Le fond continu n'est donc présent qu'après une certaine longueur d'onde  $\lambda_0$  (seuil).

### 2. Le spectre de raies caractéristiques

Lors de l'expérience de spectroscopie, un électron de couche interne est arraché et une réorganisation électronique émet des raies caractéristiques de l'élément constituant l'anticathode. Séries de raies : K, L, M, N...

**Couplage spin-orbite** : cinquième nombre quantique  $j = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|$ . Les niveaux  $p$ ,  $d$ , et  $f$  sont donc dédoublés.

**Règles de sélection** :  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta j = 0$  ou  $\pm 1$ . De plus, les probabilités de transitions intra couche sont tellement faibles qu'elles ne seront pas considérées ( $\Delta n \neq 0$ ).

Les transitions sont identifiées par deux lettres et éventuellement un indice, par exemple :  $K-L_2$  ou  $L_2-M_1$ .

## La loi de Moseley pour l'émission des rayons X

La fréquence des raies est liée au numéro atomique par la loi de Moseley :  $\sqrt{\nu} = a(Z - b)$ ,  $a$  et  $b$  constantes pour une raie donnée (mais garder un domaine de valeurs de  $Z$  faible pour limiter les écarts à la linéarité).

Ceci découle de la généralisation de la formule de Ritz-Balmer :  $\nu_{n \rightarrow n'} = cR_X(Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ .

## Atténuation des rayons X

On place un filtre devant le faisceau de rayons X : les photons interagissent alors avec les atomes par effet photoélectrique et diffusion.

- **Interaction photoélectrique** : photon absorbé et électron arraché :  $E_{\text{incident}} = E_{\text{électron}} + E_c$ . Lors de la réorganisation des couches, est émis un rayonnement de fluorescence caractéristique du filtre.
- **Diffusion** : photon absorbé, un électron absorbe une partie de l'énergie et est éjecté, et le reste de l'énergie contribue à l'émission d'un photon secondaire.

### 1. Loi de Beer Lambert

$I = I_0 \exp(-\mu l)$  avec  $\mu$  le coefficient d'atténuation linéique. Dans le cas d'un faisceau large, il faut ajouter à l'intensité transmise, celle du rayonnement diffusé.

Plus  $Z$  de l'élément absorbant est faible plus  $\mu$  est petit, et plus  $\lambda$  de la radiation est faible (soit  $E$  grand), plus  $\mu$  est petit.

### 2. Monochromatisation d'un faisceau de RX

Le coefficient d'atténuation linéique décroît brusquement quand  $\lambda$  dépasse la longueur d'onde d'un niveau (car l'énergie n'est plus suffisante pour arracher les électrons du niveau). On peut donc utiliser ces discontinuités pour monochromatiser le faisceau.

Par exemple pour absorber la raie  $K-M$  on doit avoir :

$$\lambda_{K-M} (\text{anticathode}) < \lambda_K (\text{absorbant}) < \lambda_{K-L} (\text{anticathode})$$

Généralement, le métal de  $Z' = Z - 1$  peut satisfaire.

# Les états physiques de la matière

L'état physique de la matière dépend de la balance entre l'énergie de cohésion et l'énergie thermique qui tend à séparer les atomes ou molécules.

## L'état gazeux : le désordre complet

Les gaz occupent tout le volume disponible et n'ont pas de forme propre.

À basse pression, on peut négliger les interactions entre molécules, les propriétés thermodynamiques des gaz parfaits sont alors décrites par la loi des gaz parfaits :  $PV = nRT$ .

Si on comprime un gaz, les particules s'agglomèrent sous forme d'îlots denses. Le gaz se condense pour former l'état liquide (exothermique).

## L'état liquide : l'ordre à courte distance

Les liquides possèdent une forme propre (quasiment incompressibles). Il peut exister localement, à un moment donné, un ordre à courte distance qui se présente sous la forme d'amas.

La miscibilité de deux liquides dépend de la similitude de leurs interactions intermoléculaires respectives.

Un liquide peut être traversé par un solide de fait du mouvement permanent de ses particules, et possède donc une viscosité (certains liquides ont une telle viscosité qu'il est difficile de les distinguer d'un solide).

## L'état solide : solide amorphe / solide cristallin

Lorsqu'un liquide est refroidi très rapidement (augmentation brusque de la viscosité), on va obtenir un état solide cristallisé (croissance de germes de solide dans le liquide). Autrement, le solide est amorphe ou vitreux.

### 1. L'état solide amorphe (ou vitreux)

Proche de la structure d'un liquide : amas d'ordre à courte distance.

C'est une forme instable de la matière qui tend à se transformer en cristal si les conditions le permettent.

### 2. L'état solide cristallin : généralités

**Cristal parfait** : arrangement régulier et périodique. Forces de cohésion importantes.

**Cristal réel** : arrangement régulier et périodique, mais avec beaucoup de défauts.

Dans la pratique, on utilise surtout des matériaux polycristallins : grand nombre de monocristaux (grains) assemblés entre eux par des zones plus ou moins ordonnées (joints de grains)

# Architecture de la matière 8

## Liaison covalente

Les atomes s'attirent mutuellement (nuage électronique de A  $\leftrightarrow$  noyau de B), mais, quand ils se rapprochent trop, il y a une répulsion nucléaire (noyau de A  $\leftrightarrow$  noyau de B).

Les atomes se rapprochent donc de manière à minimiser l'énergie totale.

### Théorie de Lewis de la liaison covalente (1916)

Électrons de valence : électrons du plus grand nombre quantique principal  $n$  et d'une sous-couche avec  $n$  inférieur non totalement remplie.

Liaison covalente : mise en commun de deux électrons  $\rightarrow$  doublet de liaison :

- Covalence typique : chacun des deux atomes fournit un électron.
- Covalence dative ou coordinence : un atome fournit un doublet déjà constitué, l'autre le reçoit dans une case vide de sa couche externe.  
On a alors des charges formelles + pour le donneur et - pour le receveur.

Liaison simple ou multiple : si la liaison est double, les atomes seront d'avantage rapprochés.

Valence : c'est le nombre de liaisons covalentes qu'un élément établit (correspond en général au nombre d'électrons non appariés, en désappariant au maximum les cases quantiques pleines).

Règles du duet et de l'octet : l'Hydrogène sera entouré de deux électrons, puis de 8 électrons pour C, N, O, F. Pour  $n \geq 3$ , chaque électron de valence peut former un doublet (absorption par la couche  $d$ , extension de la règle de l'octet).

Théorie de la mésomérie : Les liaisons double/triples peuvent se délocaliser  $\rightarrow$  formules mésomères.

Mais les formules mésomères n'ont pas de réalité physique  $\rightarrow$  hybride de résonance.

Sont privilégiés : les formules mésomères les plus stables (les plus énergétiquement favorables) : qui minimisent la séparation des charges et qui attribuent les charges formelles négatives aux atomes les plus électronégatifs.

### Théorie de Gillespie ou Méthode VSEPR

VSEPR : Valence Shell Electron Pair Repulsion.

Forme  $AX_n$  :

Atomes	Géométrie	Angles
2	Linéaire	$180^\circ$
3	Trigonale plane	$120^\circ$
4	Tétraédrique	$109^\circ 5'$
5	Bipyramidale trigonale	$120^\circ$ et $90^\circ$
6	Octaédrique	$90^\circ$

Forme  $AX_nE_p$  :

$A$  : atome central

$X_n$  :  $n$  directions liantes dans l'espace

$E_p$  :  $p$  doublets non liants

Les doublets non liants sont représentés par des lobes, qui ont un effet de répulsion plus grand que les liaisons covalentes : pour  $NH_3$  (tétraédrique),  $\alpha < 109^\circ 5'$ .

### Polarisation de la liaison covalente

L'atome le plus électronégatif attire les électrons vers lui : liaison polarisée pour  $0,4 < \Delta\chi < 2$ .

Moment dipolaire de l'atome le plus électronégatif ( $\chi$  supérieur, noté  $\delta^-$ ) vers le moins électronégatif :

$\mu = q \times d$  où  $d$  est la longueur de la liaison et  $q = \delta \times e$  ( $\delta$  pourcentage d'ionicité, dépend de  $\Delta\chi$ ).

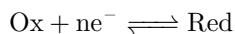
Molécule apolaire : aucune polarité individuelle. Molécule non polaire : somme des moments dipolaires nuls.



## Notion de degré d'oxydation : calcul et utilisation

---

### 1. Rappels Oxydoréduction



### 2. Degré d'oxydation

On calcule le nombre d'électrons après une **ionisation fictive** :

- Liaisons polarisées : L'atome le plus électronégatif prend tous les électrons de la liaison.
- Liaison non polarisée : Chaque atome garde ses électrons (moitié-moitié).

$$\text{Nombre d'oxydation} = \text{Électrons de valence} - \text{Électrons après ionisation fictive}$$

Ainsi,  $H$  aura souvent  $n.o. = 1$ , avec une valence ayant un électron de plus que son nombre d'électrons fictifs. Dans une rédox, l'oxydant a le  $n.o.$  le plus élevé.

Pour un ion, il s'agit de la charge de l'ion.

Pour une molécule formée d'atome identiques,  $n.o. = 0$ .

Le Fluor sera toujours -I sauf s'il est lié à lui-même, et l'Oxygène -II, sauf s'il est lié au Fluor ou à lui même.

La somme des  $n.o.$  dans une molécule est nulle (ou vaut la charge de l'ion polyatomique).

## Le modèle ondulatoire de la liaison covalente

---

Liaison covalente = recouvrement de deux orbitales atomiques de valence.

Théorie CLOA (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) :

Les orbitales dont le recouvrement est non nul et dont les niveaux d'énergie sont proches interagissent :

- Recouvrement axial (liaison  $\sigma$ ) :  $s-s$ ,  $s-p$  ou  $p-p$  (plus stable que  $\pi$ ).
- Recouvrement latéral (liaison  $\pi$ ) :  $p-p$  (permet la liaison double, énergie de liaison plus faible que  $\sigma$ ).

Hybridation d'orbitales atomiques : On a alors de nouvelles orbitales atomiques :

- Type  $sp^3$  : Une orbitale  $s$  combinée avec trois orbitales  $p$  (4 liaisons  $\sigma \Rightarrow$  tétraédrique).
- Type  $sp^2$  : Une orbitale  $s$  combinée avec deux orbitales  $p$  (3 liaisons  $\sigma \Rightarrow$  trigonale plane).
- Type  $sp$  : Une orbitale  $s$  combinée avec une orbitale  $p$  (2 liaisons  $\sigma \Rightarrow$  linéaire).

Une ou deux orbitales  $p$  restante peut s'associer avec une orbitale hybridée  $\Rightarrow$  liaison double ou triple.

La délocalisation d'une liaison double/triple peut forcer la molécule à être plane ( $sp^2$ ), en créant une liaison  $\pi$  par couple d'atome. On parle alors d'électron délocalisé, dont la probabilité de présence s'étend sur l'ensemble de la molécule (excepté les atomes périphériques).

# Forces intermoléculaires

## Interactions de van der Waals

"Liaisons faibles", de 1 à  $10\text{kJ/mol}$  contre 200 à  $1000\text{kJ/mol}$  pour les liaisons covalentes.

- Dipôle électrique permanent : molécules polaires.
- dipôle induit : molécules apolaires (nuage électronique attiré par les charges positives d'une molécule polaire voisine).
- Dipôle instantané : du fait que la densité électronique des molécules soit probabiliste, il peut y avoir un léger moment dipolaire variant très rapidement.

⇒ c'est de là que viennent les états condensés et la loi des gaz parfaits non valide lors de fortes pressions.

Différentes interactions :

- Forces de Keesom : dipôle permanent  $\leftrightarrow$  dipôle permanent  $\rightarrow$  Effet d'orientation entre les dipôles.
- Forces de Debye : dipôle permanent  $\leftrightarrow$  dipôle induit  $\rightarrow$  Effet d'induction.
- Forces de dispersion de London : dipôle instantané  $\leftrightarrow$  dipôle instantané  $\rightarrow$  Alignement des dipôles.

À même masse molaire, la molécule la plus polaire aura des températures de fusion et d'ébullition les plus élevées car ses liaisons seront plus fortes, et il faut les casser pour passer dans un état moins ordonné.

## La liaison hydrogène

Cas particulier de liaisons intermoléculaire, ou intramoléculaire, de 5 à  $40\text{kJ/mol}$ .

- Atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif  $\delta+$  ( $F$ ,  $N$  ou  $O$ ).
- Doublet non liant d'un atome très électronégatif  $\delta-$  ( $F$ ,  $N$  ou  $O$ )

La liaison hydrogène augmente grandement les températures de fusion et d'ébullition.

Elle permet aussi la formation de dimères (deux molécules identiques), comme dans l'ADN.

Deux liquides ayant des analogies au niveau des liaisons seront d'avantage miscibles.

## Liaisons intermoléculaires dans les solides

# Modèle du cristal parfait

# Les cristaux covalents - Les cristaux moléculaires

# La liaison métallique - Les cristaux métalliques

# La liaison ionique - Les cristaux ioniques