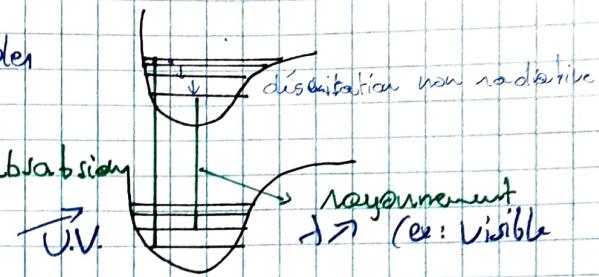


- On peut incorporer des molécules arguments pour la lumière plus blanche



CHAPITRE 4 : ÉTATS DE LA MATIÈRE

4.1 L'ÉTAT GAZEUX

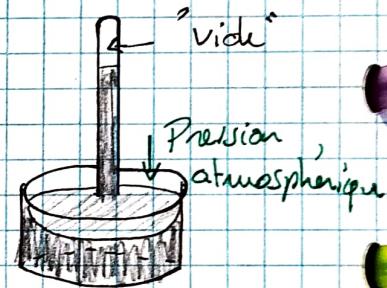
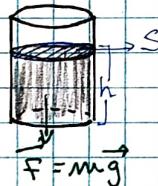
- Propriétés générales des gaz

- remplissent uniformément tout récipient
- "miscible" en toutes proportion
- exerce une pression sur leur environnement

- Baromètre de Torricelli (1643)

$$P = \frac{F}{S} = \frac{\text{masse}}{S} g = \frac{m}{S} g$$

$$P = \rho g h$$



- Pression

- Force par unité d'aire

- Unité SI : $N/m^2 = 1 \text{ Pascal (Pa)}$

- 1 atmosphère = 1 atm = 760 mm Hg = 760 Torr
 $= 101325 \text{ Pa} \rightarrow p_{\text{normale}}$

- 1 bar = 100 000 Pa (pression standard)

4.1.1 Le gaz parfait

- Loi de Boyle: $P \cdot V = \text{constante}$ (à T° constante)

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \rightsquigarrow \text{seulement aux basses pressions}$$

- Au niveau microscopique, la pression $\approx \# \text{ de particule qui frappe la surface}$

- Un gaz parfait obéit à la loi de Boyle

- Loi de Charles $V = bT$ où b est un constante de proportion.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (\text{à } P \text{ constante})$$

→ permet de calculer le 0°C absolu

② A plus haute T° , les molécules du gaz vont plus vite.

③ Principe d'Avogadro $V = \alpha \cdot n$ \rightarrow # de molécules c'est constant $\xrightarrow{\text{Gay-Lussac}}$
 $P \cdot T = \text{cste}$
 $\alpha = V \text{ constant}$

④ Loi du gaz parfait (équation d'état)

$$V = \frac{k}{P} \quad \text{à } T, n \text{ constant} \leftarrow \text{Boyle}$$

$$V = b \cdot T \quad \text{à } P, n \text{ cst} \leftarrow \text{Charles}$$

$$V = \alpha \cdot n \quad \text{à } T, P \text{ cst} \leftarrow \text{Principe d'Avogadro}$$

$$\hookrightarrow V = R \cdot \frac{T \cdot n}{P} \rightarrow \boxed{P \cdot V = n \cdot R \cdot T}$$

où : P = pression (atm) R = constante de proportionnalité

$$V = \text{volume (L)} \quad = 0,08206 \text{ L.atm /mol.K}$$

$$= 8,314 \text{ J/mol.K} \rightarrow \text{unité du SI.}$$

n : # molécules (mol) T = température (K)

→ fonctionne très bien pour $P \leq$ atm

⑤ Température et pression normale TPN : $P = 1 \text{ atm}$, $T^\circ = 0^\circ \text{C}$

Le volume molaire d'un gaz parfait à TPN est de $22,414 \text{ L/mol}$

⚠ TPN ≠ TP Standard \rightarrow Pression standard = 1 bar et pas de $0^\circ \text{C} \text{ à } 101,325 \text{ Pa}$
 $\rightarrow 1 \text{ atm}$ T° standard !!

⑥ Interprétation microscopique

→ particule ponctuelle (sans volume propre)

→ particules éloignées \rightarrow pas d'interaction entre-elle

⑦ ⑧ Facteur de compression $Z = \frac{V_{\text{molaire}}}{V_{\text{parfait}}}$
 pourquoi Z diminue au

début ? \rightarrow interaction attractive entre les molécules

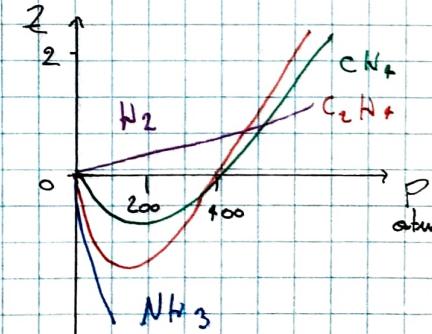
⑨ Mélanges de gaz

Loi de Dalton : $P_{\text{totale}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$

Par des gaz parfaits : exemple pour 2 gaz

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B = (n_A + n_B)RT/V$$

$$P_A/P_{\text{tot}} = n_A/(n_A + n_B) = \chi_A \text{ (fraction molaire)}$$



A. 1.2

Théorie cinétique des gaz

Modèle simple pour expliquer les propriétés d'un gaz idéal à partir du particuler qui le composent (macro \leftrightarrow micro)

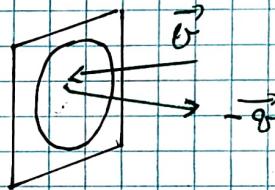
① Hypothèses du modèle

1. Volume des particules individuelles est négligeable
2. Les particules sont tjs en mouvement
3. Les collisions avec la paroi causent la pression
4. Les particules n'ont pas d'interaction entre elles
5. $K_{\text{moyen}} \propto T^{\circ} \text{gaz}$ (K)

② Relation entre P , v , T°

$$P = \frac{\langle F \rangle}{S} \quad \text{où } \langle F \rangle = \text{force moyenne}$$

$$= \frac{m}{S} \cdot \frac{dv}{dt}$$



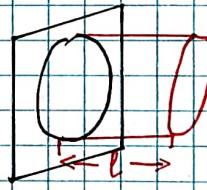
(choc élastique)

③ Regardons par seconde:

$$F = m \cdot v - (-v) = 2mv$$

\rightarrow pour une seconde: $F = 2mv \cdot 1_s$

$$N = P \cdot V_{\text{cyl}} = \frac{N_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}} \cdot S \cdot 2v$$



$N = \# \text{ de particules qui frappe } S$

$P = \text{densité particulaire}$

\rightarrow Si toutes les particules vont dans toutes les

directions, $\pm 1/6$ des particules vont vers S



$$F_{\text{tot}} = 2mv \cdot \frac{1}{6} \cdot N = 2mv \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{N_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}} \cdot S \cdot 2v$$

$$P = \frac{\langle F \rangle}{S} = \frac{1}{3} \frac{N_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}} m \langle v^2 \rangle$$

$$\text{Or, } P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \frac{1}{3} \frac{N_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}} m \langle v^2 \rangle = \frac{N_{\text{tot}} (R/T)}{V_{\text{tot}}}$$

$$\Leftrightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \quad \text{où } k_B = \frac{R}{N_A}$$

\rightarrow on a une relation directe entre la vitesse et la T° :

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

vitesse quadratique moyenne

macroscopique

macroscopique

1 particule en kg

1 mol en kg / mol

① L'énergie cinétique existe par le mouvement des particules

$$\rightarrow \langle E_c \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T$$

② Relation entre K et la pression

$$\rightarrow P = \frac{2}{3} \left(\frac{n N_A K}{V} \right) \xrightarrow{\text{car } PV = nRT} \xrightarrow{\text{pression exercée par } n \text{ particules de masse } m \text{ dans un volume } V}$$

$$\rightarrow K = \frac{3}{2} RT$$

Ex: N_2 : $v_{rms} = 515 \text{ m/s}$ ~ similaire à la vitesse du son (330 m/s). Alors la vitesse du son est proportionnelle à la $T^\circ (\text{K})$.

③ Distribution de vitesse du Maxwell-Boltzmann

$$\frac{dN}{N} = \frac{4\pi}{2\pi k_B T} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv$$

Probabilité des particules constant

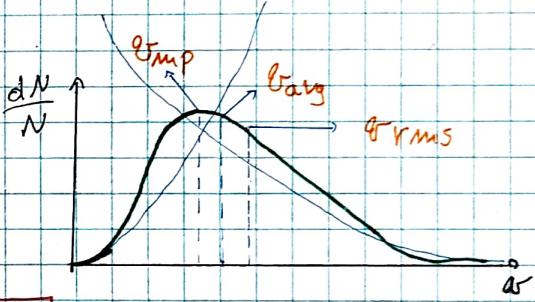
ayant une vitesse dans l'intervalle $[v; v + dv]$

④ Vitesse des particules

v_{mp} → vitesse la plus probable: $v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

v_{avg} → vitesse moyenne: $v_{avg} = \sqrt{\frac{3RT}{\pi M}}$

v_{rms} → vitesse quadratique moyenne: $v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$



⑤ Libre parcours moyen des particules

distance moyenne parcourue entre 2 collisions (λ) $\lambda = \frac{0,37 \text{ nm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}}{\sigma^2 (n/V)}$

→ inversement prop. à la densité des molécules $\frac{1}{(n/V)}$

→ inversement prop. à la coupe transversale: $1/\pi (\frac{\sigma}{n})^2$

ex: N_2 : $\lambda = 66 \text{ nm}$

Section efficace de collision

⑥ Fréquence des collisions

$\gamma = \frac{\text{distance parcourue par seconde}}{\text{libre parcours moyen}} = \frac{v_{rms}}{\lambda} = \frac{0,37 \text{ nm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}}{\sigma^2 (n/V)}$

Ex: N_2 à 20° : $\gamma = 8,10^9 \text{ collisions/seconde}$

$[\text{nm}]^3 \rightarrow \propto \text{taille de la molécule}$

c) Diffusion et effusion

Diffusion : décrit le mélange de gaz. La vitesse du diffusion est la vitesse de mélange

Effusion : décrit le passage d'un gaz d'une chambre à l'autre via un petit orifice

→ expérience : mettre en évidence $v_{\text{NH}_3} > v_{\text{HCl}}$

coton imbibé de $\text{NH}_3 \text{ (aq)}$

(1) (2); coton imbibé de HCl

dépot blanc où le NH_3
et le HCl se rencontrent

③ Le NH_3 a parcouru une plus grande distance que le HCl

$$\rightarrow \frac{v_{\text{NH}_3}}{v_{\text{HCl}}} = \sqrt{\frac{M_{\text{HCl}}}{M_{\text{NH}_3}}} \approx 1,5$$

④ Diffusion : $\frac{\text{distance parcourue par le gaz 1}}{\text{distance parcourue par le gaz 2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$

⑤ Effusion : $\frac{\text{vitesse d'effusion du gaz 1}}{\text{vitesse d'effusion du gaz 2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$ → loi générale de l'effusion de Graham

→ Permet d'enrichir un gaz en particule légère

ex: $^{235}\text{U} \rightarrow 3\%$. Production d'un gaz qui contient de l'U.

$$\sqrt{\frac{M_{^{238}\text{U}}}{M_{^{235}\text{U}}}} = \sqrt{\frac{352}{349}} = 1,004$$

Cela fonctionne car le F n'existe que dans un seul isotope et les molécules de UF_6 interagissent peu entre elles.

c) Capacité calorifique : qté de chaleur pour augmenter la T° d'un mole d'une substance de 1°C ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

$C_V \rightarrow$ volume const

$C_p \rightarrow$ pression constante

c) Chaleur spécifique : qté de chaleur pour augmenter la T° d'un gramme d'une substance de 1°C . ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)

C_V - volume constant

$C_p \rightarrow$ pression constante

ex: calorie : ΔE pour $T^\circ \nearrow$ d'un gramme d'eau.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

macro

$$\textcircled{O} \quad C_p = C_v + R \rightarrow \text{travail d'expansion du gaz}$$

$\hookrightarrow \Delta E$ pour maintenir $P = \text{constante}$

$$= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

④ Récapitulatif

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{n,V} \rightarrow \# \text{ mol et } V \text{ constant}$$

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} RT$$

$$\left. \begin{array}{l} C_v = \frac{3}{2} R \\ C_p = \frac{5}{2} R \end{array} \right\} \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1,67$$

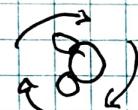
fonctionne très bien pour les gaz monoatomique, moins bien pour un gaz biaxialique

⑤ Vision microscopique

$\rightarrow E$ absorbée par 3 types de mvt:



translationnels



rotationnels



vibrationnels (liaison chimique perçue comme un oscillateur)

\Rightarrow Théorème d'équpartition de l'énergie:

$$1^\circ \text{ de liberté du mvt} \Rightarrow \underline{\frac{1}{2} RT}$$

\rightarrow molécules biaxiales

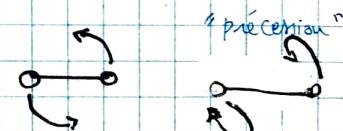
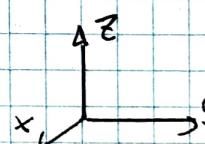
translation: 3° de liberté

$$\rightarrow E_{trans} = \frac{3}{2} RT$$

rotation: 2° de liberté

$$E_{rot} = \frac{2}{2} RT$$

vibration: 2° de liberté: $K + U$



\rightarrow précession

$$E_{vib} = \frac{2}{2} RT \Rightarrow C_v = \frac{\partial E}{\partial T}$$

$$\hookrightarrow C_v = \frac{7}{2} R \text{ volume constant}$$

$$C_p = C_v + R = \frac{9}{2} R \Rightarrow \frac{C_p}{C_v} = \frac{9}{7} = 1,28$$

incollisant avec les valeurs mesurées

oscillateur harmonique quantique

$$\Delta E = h\nu = k_B T \quad \text{et} \quad \nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{où} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

pour absorber de l'E, il faut que:

$$k_B T \geq h\nu_{vib} \Rightarrow T \geq \frac{h\nu_{vib}}{k_B} = \Theta_c \quad \begin{array}{l} \text{température} \\ \text{critique de} \\ \text{vibration} \end{array}$$

$\Rightarrow \exists E_{vib}$ si $T \leq \Theta_c$

Gaz monoatomique

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

$$C_P = \frac{5}{2} R$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} = 1,67$$

Gaz biaxialique

$$C_V = \frac{5}{2} R$$

$$C_P = \frac{7}{2} R$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1,40 \quad \text{OK!}$$

4.1.3 Le gaz réel

Le comportement des gazs parfaits n'est pas vérifié pour $P \gg$ et $T \ll$

→ Les particules ont un volume propre et des interactions intermoléculaires existent

○ Interaction intermoléculaire

→ Attraction

- charge - charge

- ion - dipole

μ = moment dipolaire

α = polarisation

FORCES DE VAN DER WAALS

- dipole permanent - perm. $E = -\text{cste} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^6}$ Keesom

- dipole perm. - induit. $E = -\text{cste}' \frac{\mu_1 \alpha_2}{r^6}$ Debye

- dipole induit - induit. $E = -\text{cste}'' \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$ F. de dipole/London

- liaison hydrogénée

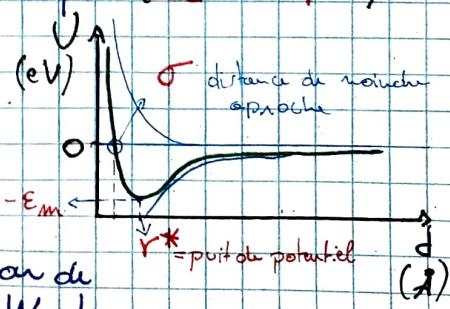
→ Repulsion: imperméabilité quantique ($\propto 1/r^{12}$)

○ Potentiel de Lennard-Jones

$$E = 4E_m \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

$$E = E_m \left(\left(\frac{r^*}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right)$$

où σ = rayon de van der Waals
($\sigma = 2 r_{vdW}$)



r^* = distance moyenne

① Equation de van der Waals

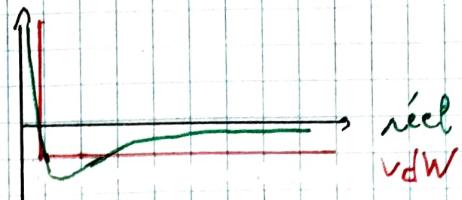
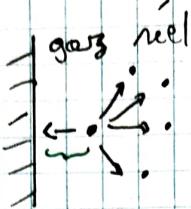
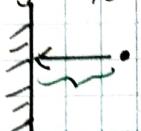
$$(P_{\text{réel}} + \alpha \left(\frac{n}{V}\right)^2) (V_{\text{réel}} - nb) = nRT$$

② Idée de vdW:

hypothèse des "sphères dures"

1. interactions:

gaz pft

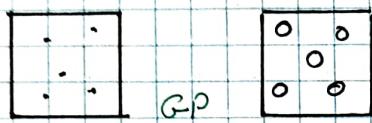


proba de trouver une particule :

$$\alpha \frac{n}{V} \cdot \frac{n}{V} = \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

$$P_{\text{réel}} = P_{\text{gp}} - \alpha \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

2. volume propre



$$V_{\text{réel}} = V_{\text{gp}} + nb$$

avec $b = \text{covolume}$

$$\Rightarrow [P_{\text{réel}} + \alpha \left(\frac{n}{V}\right)^2] (V_{\text{réel}} - nb) = nRT$$

attractions

répulsions

③ paramètres de van der Waals

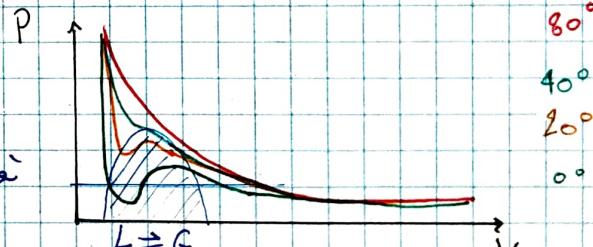
④ α varie en fonction des interactions (si les interactions $\neq 0$) et de la masse

⑤ b varie

→ exemple du CO₂

⑥ A 80°, la courbe ressemble à

celle d'un gaz pft.



⑦ En dessous d'une certaine T° apparaît un min et un max.

→ c'est la température critique : le P va cesser d'augmenter pendant un temps, puis "explorer".

→ C'est la liquéfaction du gaz, très peu compressible.

→ Il y a une zone d'équilibre entre l'état gazeux et l'état liquide.

⑧ Gaz réels : équation d'état du viriel (viriel = champ de force)

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3}$$

où B, C, D sont les coefficients du viriel

4.2 L'ETAT LIQUIDE

4.2.1 Structure des liquides

○ Etat condensé

○ Présence de dégouts ($p_f < p_s$)

○ Force intermolecular faible
% à des liaisons ioniques et covalentes

○ Mobilité supérieure

○ Interaction intérieur et intermoléculaires

ion-ion 250 kJ/mol

ions seulement

ion-dipole 15 kJ/mol

ion et molécule polaires

dipole-dipole 2 kJ/mol

mol. polaires

dipole-induit 2 kJ/mol

mol. polaire "forte" et "faible"

induit-induit 2 kJ/mol

A molécule

lien H 60 kJ/mol

A mol. avec O-H et partage d'électrons.

○ Hydratation (ou solvatation) Cf. cours précédent

○ Mouvement brownien

- ordre à courte distance seulement

- mobilité des espèces



$g(r)$ ○ Fonction de distribution radiale $g(r)$,

- cristal ($c \propto c$)

- liquide

$\bullet g_{\text{gas}}$



→ Apd. Solids : $T \uparrow \Rightarrow$ création de défauts \rightarrow fusion

→ Apd. g_{gas} : $T \downarrow \Rightarrow K \downarrow$ et $U(\text{interaction}) \uparrow \Rightarrow$ maintien des molécules proches.

4.2.2 Viscosité et tension superficielle

○ Interactions: Van der Waals et lien H.

γ ○ Tension superficielle $\Delta E \approx$ formation d'une interface

$[\text{J/m}^2]$ → tend à diminuer le rapport $\frac{\text{Surface}}{\text{Volume}}$

surface:

→ provient du faible # des forces moléculaires

couche de phase:

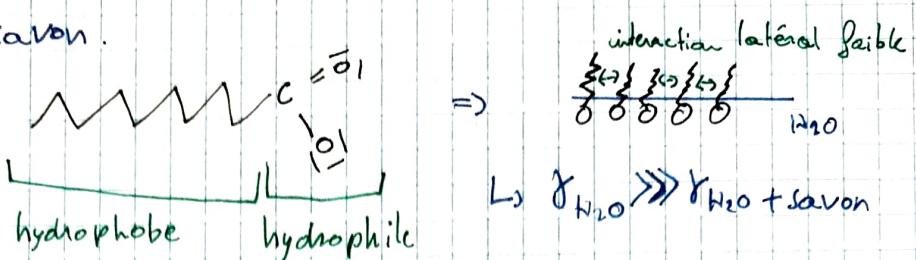
entre le cœur de phases et la surface.

? ex: H_2 : $\gamma_H \gg$ car le H_2 possède de grandes forces de dispersion

② Tensioactifs (agent de surface ou surfactant)

→ modifie la γ entre 2 surfaces

ex: savon.



ex: poumon : \exists des surfactants pulmonaires qui permettent de diminuer le travail du diaphragme

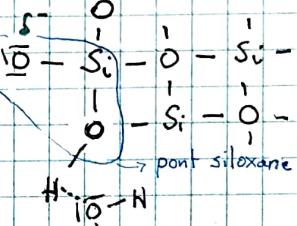
③ Capillarité

→ Issue du \neq entre force de cohésion et d'adhésion

④ De quoi est fait le verre ?

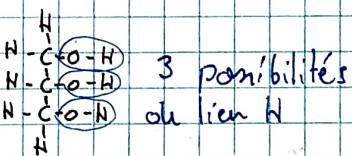
\exists doublet non liéant et SiO_2

du H pour créer des liens N.



⑤ Viscosité : résistance à l'écoulement (unité : poise = Pa.s)

ex: glycérol



⑥ Expérience de la goutte de poix

4.3 L'ÉTAT SOLIDE

① Compose 3/4 des éléments du tableau périodique

② La cohésion résulte d'une tendance de la plupart des atomes à former des liaisons (vdW, lien H, liaison ionique dans les solides, ...)

ex: atomium : maille cristalline du fer

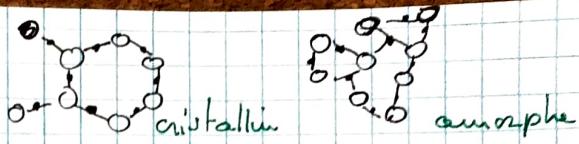
③ Type de solide

→ Solides cristallins : arrangement régulier des composants, hautement ordonné (ex: NaCl, pyrite, FeS_2)

→ Solides amorphes : structure désordonnée ; "liquide figé" (verre)

→ Céramique : solide inorganiques non cristallins préparés par traitement thermique.

ex: quartz et verre:
 Si:O_2 Si:O_2



4.3.1 Représentation de l'arrangement des solides cristallisés

→ La structure d'un matériau influence ses propriétés physiques

ex: C graphite : conducteur et lubrifiant / C diamant : isolant, dur

① Réseaux et systèmes

① Réseau: arrangement 3D de points (nœuds) représentant les positions des composants constitutifs d'une substance.

② Système / famille: ensemble de réseaux partageant les mêmes propriétés de symétrie

③ Maille élémentaire: motif géométrique le plus simple qui, en se répétant, reproduit un réseau.

C cubique	quadratique	hexagonal
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
CS Simple	CS Simple	CS Simple
CC centre	CC centre	CC centre
CFC à faces centrées		



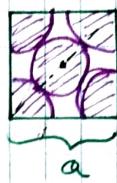
④ Taux d'occupation (composé)

⑤ Hypothèses: - chaque composant est une sphère dure
- les sphères sont en contact

⑥ Composé = $\frac{\text{Voccupé}}{\text{V total maille}}$

④ Cube simple :

$$8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \text{ atome / maille}$$



⑤ Cube centré

$$8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ atomes / maille}$$

⑥ cube à face centré

$$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes / maille}$$

$\rightarrow a = \text{paramètre de maille}$

$\rightarrow \text{Volume} = a^3$ et Volume de l'atome :

% occupation CS

$$\frac{1 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi a^3}{8} \quad R = \sqrt{3} a / 4$$

$$= \frac{9\pi}{24} = 52\%$$

CC

$$2 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3} a}{4} \right)^3 / a^3$$

$$= \frac{\pi 3^{3/2}}{24} = 68\%$$

CFC

$$R = \sqrt{2} a / 4$$

$$4 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2} a}{4} \right)^3 / a^3$$

$$= \frac{\pi \sqrt{2}^3}{12} = 74\%$$

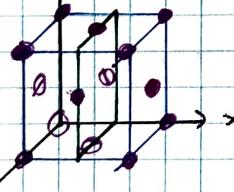
⑦ Nomenclature des plans

⑧ Indice de Miller principaux (h, k, l): $(hkl) = \left(\frac{a}{x}, \frac{b}{y}, \frac{c}{z} \right)$

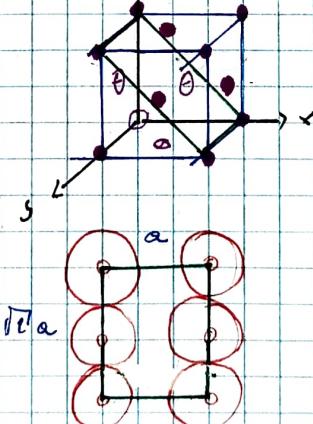
Exemple:

et $\bar{l} = -l$

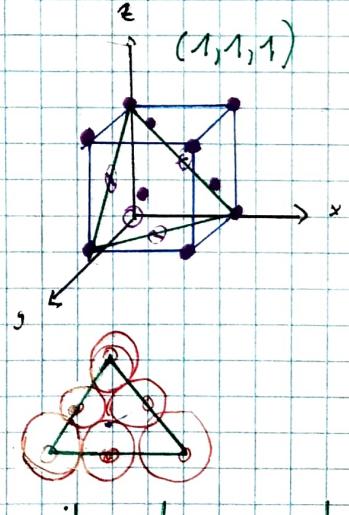
$$(2,0,0) \rightarrow (\frac{1}{2}, \infty, \infty)$$



$$(1,0,1) \rightarrow (1, \infty, 1)$$



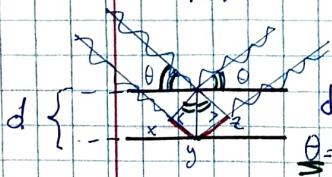
$$(1,1,1)$$



empilement compact

⑨ Cristallographie par diffraction de rayons X \hookrightarrow plus élevé d'atomes dans un CFC

$$\frac{|xyz|}{|d|} = \sin \theta \quad \text{et} \quad \lambda = |xyz| / 2 \sin \theta \cdot d$$



$$\text{Équation de Bragg: } n\lambda = 2d \sin \theta$$

$d = \text{distance interplanaire}$

$\theta = \text{incidence et } \lambda_{\text{rayon X}} \approx 1 \text{ Å}$

\hookrightarrow cercle de diffraction

Diffractogramme : graphique de l'intensité recueillie en fonction de 2θ .

4.3.2 Types de solides

Il existe 4 types de solide : métallique, covalent, ionique, moléculaire.

A Solides métalliques :

Ex: Na : métal, 1 e⁻ de valence et 8 (!) premiers voisins (cc)

→ Il faut un modèle de liaison multi-centre

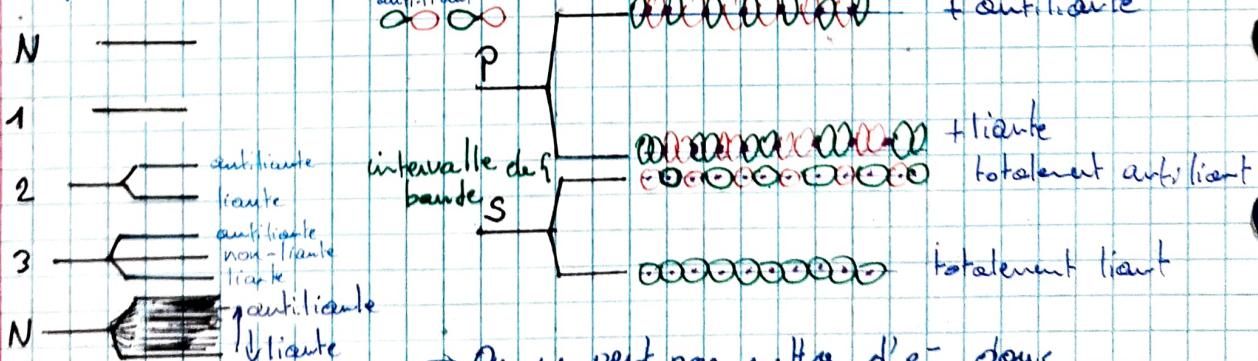
→ Même conducteurs \Rightarrow orbital multicentre doivent s'étendre sur tout le cristal \Rightarrow théorie des bandes

Modèle de la mer d'électrons: arrangement régulier de cations métalliques sur une "mer" d'e⁻ délocalisés.

Théorie des bandes électromagnétiques (O.M.): e⁻ se déplacent dans le cristal via des orbitales moléculaires formées à partir des orbitales de valence des atomes

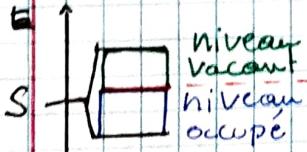
→ Idée centrale: ① e⁻ couvrent l'ensemble de la structure (\approx molécule de taille "infinie").

② Bandes formées par le recouvrement de bcp d'O.A. (rappel: N O.A. forment N O.M.).



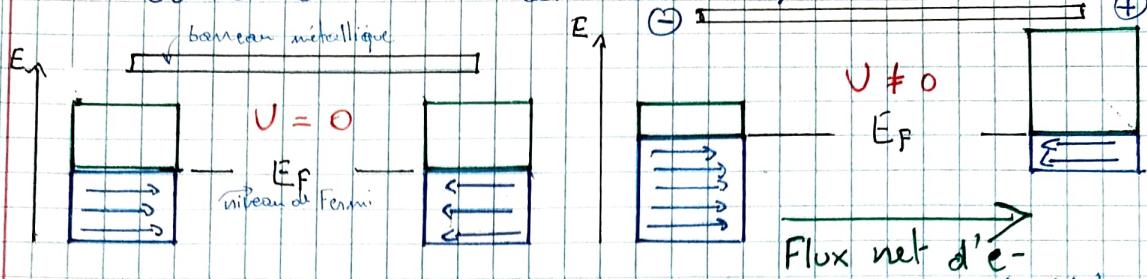
→ On ne peut pas mettre d'e⁻ dans l'intervalle de bande

Ex: Métaux alcalins (Na) → N atomes de Na forment un solide → chaque Q.A. 3s est rempli de 1 e⁻



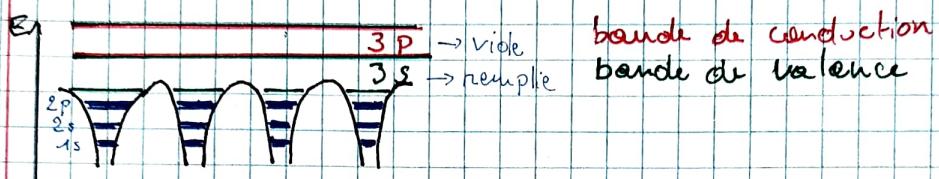
Niveau vacant niveau de Fermi → La plus haute orbite moléculaire occupée "HOMO" = niveau du Fermi
→ LUMO = lowest unoccupied molecular orbital

→ Conduction des métals alcalins (Na)



- ③ Les e^- proches du niveau de Fermi E_F facilement déplaçables sous l'action d'un champ électrique

→ Conduction des métals alcalino-terreux (Mg)



- ④ La bande $3p$ vide recouvre la bande de valence et permet le déplacement des e^- en présence d'un champ

- ⑤ De $1s$ jusqu'à $2p$, e^- localisé ; $3s$: e^- délocalisé

→ Différence entre un métal et un semi-conducteur

- ① # porteur de charge (e^-) : moins d' e^- libre

- ② L'influence de la T° sur la conductivité :

→ La résistivité d'un métal \nearrow avec la T° .
(la vibration des noyaux "empêche" les e^- de passer rapidement)

→ La résistivité d'un semi-conducteur \searrow avec la T° .

(des e^- de la bande de valence sont envoyés dans la bande de conduction)

- ③ Empilement atomique dans les métals

Modèle : empilement compact uniforme de sphères dures pour occuper de façon optimale l'espace disponible

→ Dans un réseau compact, chaque atome a 12 premiers voisins

→ hexagonal compact (abc)

→ cubique à face centrée (abc)

↳ taux d'occupation de 74%.



B. Solides covalents

Composés formés d'atomes liés par des liaisons covalentes (partielles, directionnelles)

→ coûteux

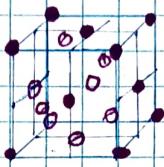
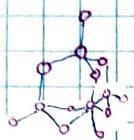
→ mauvais conducteur de chaleur et l'élec.

→ souvent à base de C et de Si.

○ Cristallins : graphite, diamant, etc.

○ Non cristallins : céramiques, verre, etc.

Ex: diamant



- liaisons orientées,

- sp^3

- isolant

Ex: graphite

• couche de graphite

→ graphite et diamant sont deux formes allotropes de l'élément carbone.

- liaison orientée

- sp^2 dans le plan,

p entre les plans

- isolant \perp au feuilles,
conducteur // au plans

○ Semi-conduction

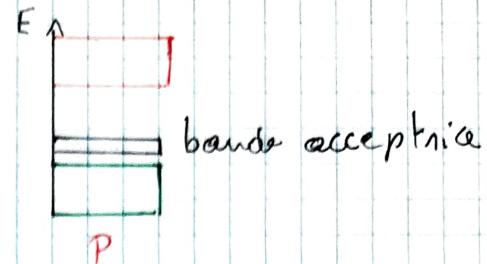
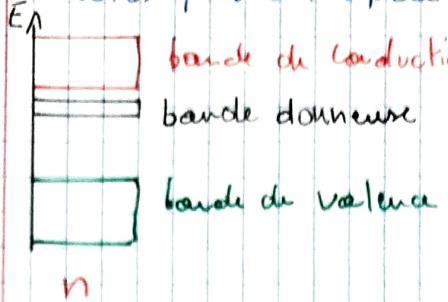
Phénomène pour lequel certains semi-conducteurs franchissent la $\frac{\text{E}_F}{\text{E}_V}$ entre bande de valence et de conduction

→ Il y a semi-conduction intrinsèque et des semi-conducteurs extrinsèques (ex: Si dopé avec des éléments des groupes IIIa ou Vla)

→ Il y a semi-conducteurs du type n (négatifs) et du type p (positifs)

○ Dans un S.C. extrinsèque, on a $\# \text{ de porteurs de charge}$ ($\approx 1 \text{ atome pour } 10^3 \text{ de l'hôte.}$)

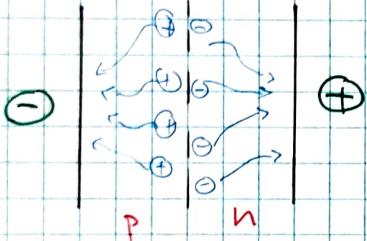
Ⓐ S.C. de type n: dopage par substitution d'atomes hôtes par des espèces donneuses d' e^- (ex: As, P dans Si)



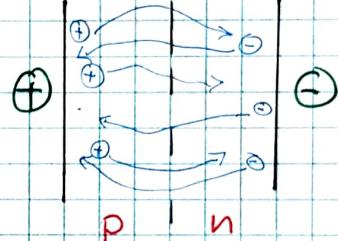
Ⓑ S.C. de type P: dopage par substitution d'atomes hôtes par des espèces acceptrices d' e^- (ex Ga dans Si)

③ Junction n-p:

phénomène où certains e^- peuvent franchir la ΔE entre bande de valence et de conduction



→ pas de courant
à travers la jonction

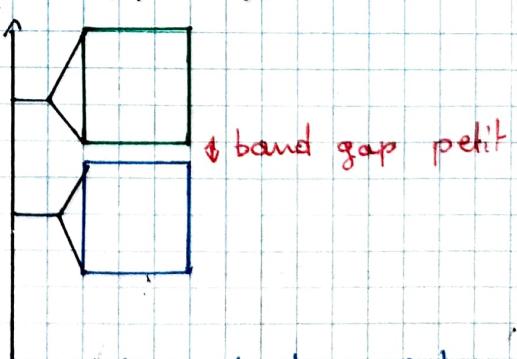
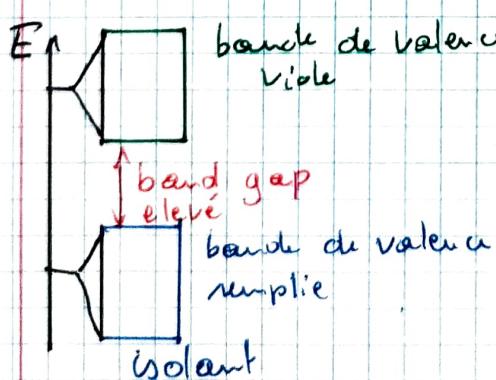


→ courant à travers la jonction

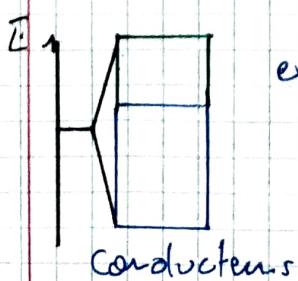
④ à la base de tout les opérateurs logiques

⑤ Synthèse:

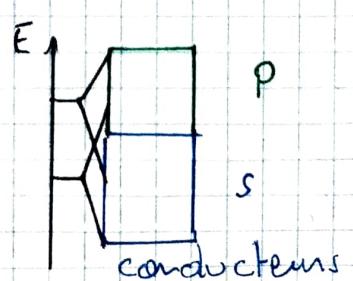
→ conduction selon le modèle des bandes



semi conducteur intrinsèque



ex: Na, Li



ex: Mg

① Supraconducteur :

→ Résistivité électrique nulle en-dessous d'une T^*
critique

C. Solides ioniques

- Interaction coulombienne entre 1^e, 2^e, 3^e,.. voisins
- Occupation d'interstices par les cations
- Construction : condition d'électroneutralité + taille des ions



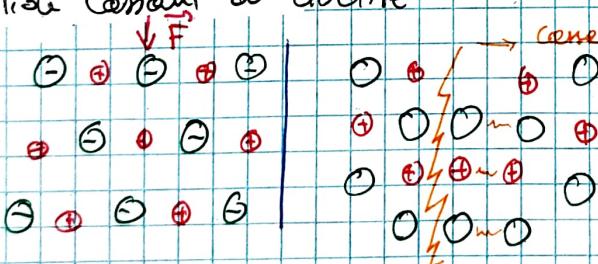
→ Les rayons ioniques relatifs déterminent la structure des solides ioniques.

Ex: structure "sel gemme": $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$

② Rayon ionique

- grande incertitude dans les calculs d'isochorité électronique
- ↳ Nécessité d'une expression autocohérente des rayons ioniques

③ Solide cassant ou ductile ?



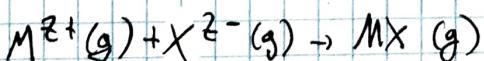
ELO ④ Energie de réseau $M^+(g) + X^-(g) \rightarrow MX(s)$

ΔE libérée pour former un solide apd d'ions gazeux

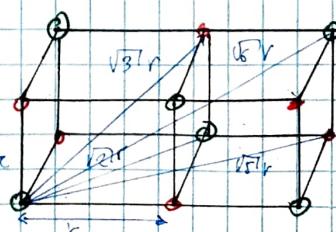
$$\Delta E = \frac{k(Q_1 Q_2)}{r} \quad k: \text{constante de Madelung}$$

→ calculée via un cycle du Born-Haber

Ex: NaCl



$$\Delta U = \left(-\frac{|Z_+||Z_-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \rightarrow \text{charge élémentaire}$$



$$\Delta U = -\frac{N_A k |z_+| |z_-| e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

k : constante de Madelung
 e : charge élémentaire

D. Solide moléculaire

- Cohésion par les forces de VdW et lien H
- Système compact
- Lien H (si il y en a) déterminent la géométrie de la liaison

Ex: acide aminé, protéine : hélice α , feuillet β -plissé,
adhésion, glace

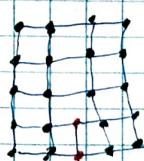
4.3.3 Intercristallins, défaut et alliages

- Intercristallins : triangulaire, tétraédrique, octaédrique, ...
- Défaut des cristaux :

→ Pontueux

Frenkel	Schottky	Centre F
Déplacement d'un site A vers un site B ou		
Echange d'atome	cavité (tjs pair)	remplace un halogénure

→ Linéaire : dislocation



→ Plan : joint de grains,



macles

plusieurs cristaux orienté différemment

fatigue des matériaux

→ rend des matériaux cassants

⑤ Alliages métalliques

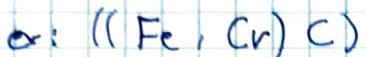
Substance composée d'un mélange d'éléments ayant des propriétés métalliques

① Alliage de substitution: taïle similaire

② Alliage intersticiel: interstice occupé par petit atome



③ Alliage mixte: substitution + interstiel



4.3.4 Energie interne et capacité calorifique

① Gases monoatomiques

$$+ \left(\frac{\partial(P\Delta V)}{\partial T} \right) = + \left(\frac{\partial R \cdot I}{\partial T} \right) = +R$$

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad \rightarrow \quad C_P = \frac{5}{2} R$$

② Gases diatomiques

$$C_V = \underbrace{\frac{3}{2} R}_{\text{translation}} + \underbrace{2 \cdot \frac{1}{2} R}_{\text{vibration}} + \underbrace{2 \cdot \frac{1}{2} R}_{\text{rotation}}$$

③ Solides: par de translation, par de rotation, mais vibration

$$C_V, \text{ solide} = 2 \cdot \frac{1}{2} R \text{ par degré de liberté } x, y, z$$

$$C_V, \text{ solide métallique} = 3R$$

↳ Loi de Dulong → petit pour la capacité calorifique des métaux

→ valable pour "T°" seulement (app. du fn. d'équipartition)

→ oscillation harmonique quantique

$$\Delta E = h \cdot V_{\text{vib}} = k_B T$$

Pour émargaison de l'E dans un niveau de vibration

supérieur, il faut que $T > \frac{hV_{\text{vib}}}{k_B}$

ΔH^{S-V} ④ Energie interne et enthalpie de sublimation

$$U_{\text{int}, \text{solide}} = U_0 + 3RT \quad \Delta H^{S-V} = U_{\text{gas}} - U_{\text{int}, \text{solide}} + P(V_{\text{gas}} - V_{\text{sol}})$$

$$\Delta H^{S-V} = \frac{1}{2} RT - U_0$$

$$\Delta H^{S-V} \approx -U_0$$