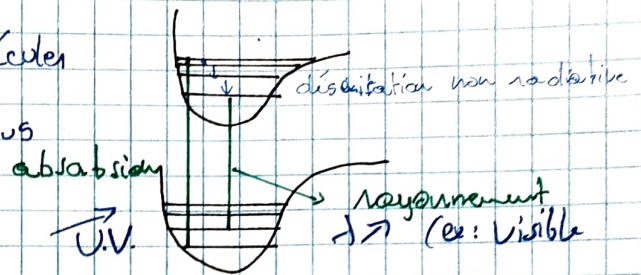


On peut incorporer des molécules
argurants pour la lentille plus
blanche



CHAPITRE 4 : ÉTATS DE LA MATIÈRE

4.1 L'ÉTAT GAZEUX

Propriétés générales des gaz

→ remplissent uniformément tout récipient

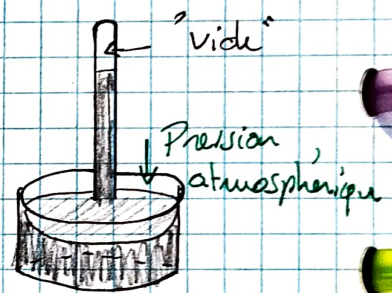
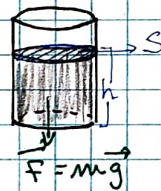
→ "miscible" en toutes proportions

→ exerce une pression sur leur environnement

Baromètre de Torricelli (1643)

$$P = \frac{F}{S} = \frac{\overbrace{m \cdot g}^{\text{masse}}}{S} = \frac{\overbrace{\rho \cdot S \cdot h \cdot g}^m}{S}$$

$$P = \rho g h$$



Pression

Force par unité d'aire

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

1 atmosphère = 1 atm = 760 mm Hg = 760 Torr
= 101 325 Pa → p_{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)

$P_1 V_1 = P_2 V_2$ ~ seulement aux basses pressions

À niveau microscopique, la pression $\propto$ # de particules
qui frappent la surface

Un gaz parfait obéit à la loi de Boyle

Loi de Charles $V = bT$ où b est une constante de proportionnalité.

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

③ A plus haute T° , les molécules de gaz vont plus vite.

① Principe d'Avogadro $V = a \cdot n \rightarrow \# \text{ de moles}$
 $\hookrightarrow \text{cste. indépendante}$

Gay-Lussac

$$V \propto n$$

$$P \cdot T = \text{cste} \propto V \text{ constant}$$

② Loi du gaz parfait (équation d'état)

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

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

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

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

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

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

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

$$n: \# \text{ moles (mol)} \quad T = \text{température (K)}$$

$\rightarrow$ fonctionne très bien pour $P \leq \text{atm}$

③ Température et pression normale TPN: $P = 1 \text{ atm}$, $T^\circ = 0^\circ \text{C}$

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

Δ TPN $\neq$ TP Standard $\rightarrow$ Pression standard = 1 bar et pas de T° standard!!

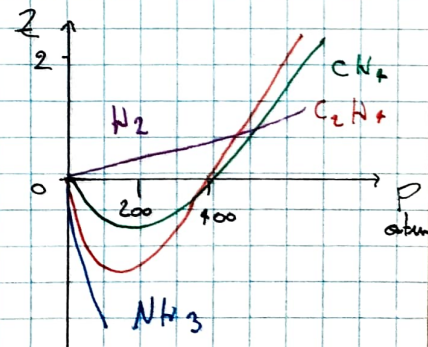
④ Interprétation microscopique

$\rightarrow$ particule ponctuelle (sans volume propre)

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

Z ⑤ Facteur de compression $Z = \frac{V_{\text{molaire}}}{V_{\text{parfait}}}$

pourquoi Z diminue au début? $\rightarrow$ interaction attractive entre les molécules



⑥ Mélanges de gaz

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

Par des gaz parfaits: exemple pour 2 gaz

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

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

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

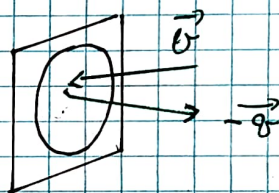
① Hypothèses de base

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

② Relation entre P , v , T°

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

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



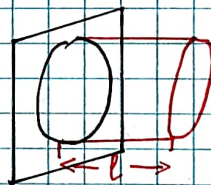
(choc élastique)

③ Regardons par seconde:

$$F = m \cdot \frac{v - (-v)}{\Delta t} = 2mv$$

→ pour une seconde: $\Delta t = v \cdot 1s$

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



$N = \#$ de particules qui frappent S

$\rho =$ densité particulaire

→ Si toutes les particules vont dans toutes les directions, $\pm 1/6$ des particules vont vers S



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

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

$$\text{Or, } P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \frac{1}{3} \frac{N_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}} m \langle v^2 \rangle = \frac{N_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}} \frac{RT}{M}$$

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

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

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

root means square

monde microscopique

1 particule en kg

monde macroscopique

1 mol en kg/mol

③ L'énergie cinétique existe par le mvlt des particules

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

④ Relation entre K et la pression

$$\rightarrow P = \frac{2}{3} \left(\frac{n \cdot N_A K}{V} \right)$$

car $PV = nRT$

pression exercée par n particules de masse m dans un volume V

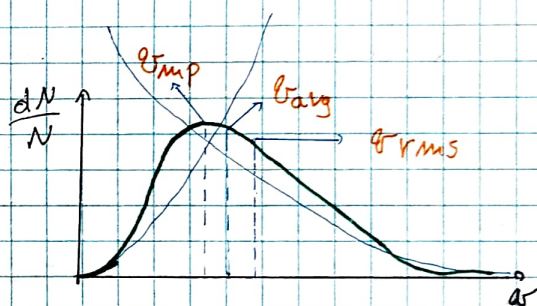
$$\rightarrow K = \frac{3}{2} RT$$

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 $T^0 (K)$.

⑤ Distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann

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

fraction des particules constant ayant une vitesse dans l'intervalle $[v; v + dv]$



⑥ Vitesse des particules

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

v_{avg} → vitesse moyenne: $v_{avg} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

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

× 1,128
× 1,225

⑦ Libre parcours moyen des particules

distance moyenne parcourue entre 2 collisions (λ)

$$\lambda = \frac{0,37 \text{ nm}^3 \text{ mol}^{-1}}{\sigma^2 (n/V)}$$

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

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

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

Section efficace de collision

⑧ Fréquence des collisions

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

ex: N_2 à 20°: $Z = 8,10^9$ collisions/seconde

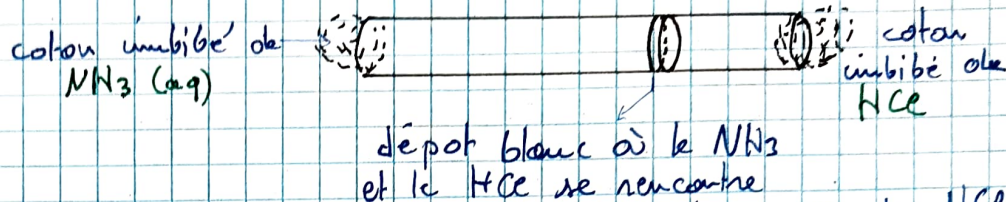
[nm] $\propto$ taille de la molécule

② Diffusion et éffusion

Diffusion : décrit le mélange de gaz. La vitesse de 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 $v_{N_2} > v_{HCl}$
tube en verre



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

$$\rightarrow \frac{v_{NH_3}}{v_{HCl}} = \sqrt{\frac{M_{HCl}}{M_{NH_3}}} \approx 1,5$$

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

$$\sqrt{\frac{M_{^{238}_{92}UF_6}}{M_{^{235}_{92}UF_6}}} = \sqrt{\frac{352}{349}} = 1,004$$

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

C ⑥ Capacité calorifique : qte de chaleur pour augmenter la T° d'une mole d'une substance de $1^\circ C$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

C_v → volume constant

C_p → pression constante

c ⑦ Chaleur spécifique : qte de chaleur pour augmenter la T° d'un gramme d'une substance de $1^\circ C$. ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)

c_v - volume constant

c_p → pression constant

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

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

② $C_p = C_v + R$ → travail d'expansion du gaz
 ↳ ΔE pour maintenir $p = \text{constante}$
 ↳ $= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

③ Récapitulatif

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

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

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

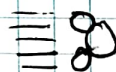
$$C_p = \frac{5}{2} R$$

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

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

④ Vision microscopique

→ E absorbée par 3 types de mvmt :



translationnels



rotationnels



vibrationnels (liaison chimique pensée comme un oscillateur)

⇒ Théorème d'équipartition de l'énergie :

1° de liberté du mvmt ⇒ $\frac{1}{2} RT$

→ molécules biatomiques

translation : 3° de liberté

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

rotation : 2° de liberté

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

vibration : 2° de liberté : K + U

$$E_{\text{vib}} = \frac{2}{2} RT$$

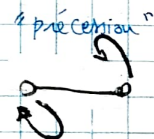
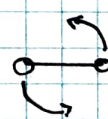
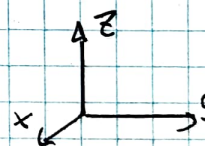
$$\Rightarrow C_v = \frac{\partial E}{\partial T}$$

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

$$C_p = C_v + R = \frac{9}{2} R$$

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

incohérent avec les valeurs
mesurées



oscillateur harmonique quantique

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

pour absorber de l'E, il faut que:

$$k_B T \geq h\nu_{\text{vib}} \Rightarrow T \geq \frac{h\nu_{\text{vib}}}{k_B} = \theta_c \quad \text{température critique de vibration}$$

$$\rightarrow \exists E_{\text{vib}} \text{ si } T \leq \theta_c$$

Gas monoatomique

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

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

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1,67$$

Gas biatomique

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

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

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1,40 \quad \text{OK!}$$

4.1.3 Le gaz réel

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

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

① Interaction intermoléculaire

→ Attraction

- charge - charge

- ion - dipole

μ = moment dipolaire

α = polarisation

FORCES DE VAN DER WAALS

- dipole permanent - perm. $E = -\text{cte} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$

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

- dipole induit - induit $E = -\text{cte}'' \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$

- liaison hydrogène

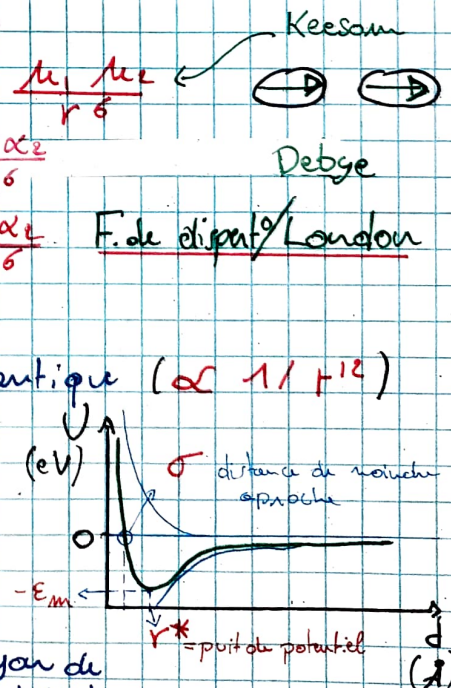
→ Repulsion : impenétrabilité quantique ($\propto 1/r^{12}$)

② Potentiel de Lennard-Jones

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

$$E = \epsilon_m \left(\left(\frac{r^*}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right) \quad \text{si} \quad \sigma = \text{rayon de van der Waals} \quad (\sigma = 2 r_{\text{vdw}})$$

r^* = distance moyenne

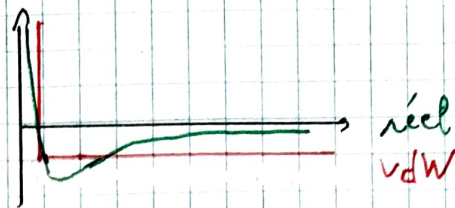
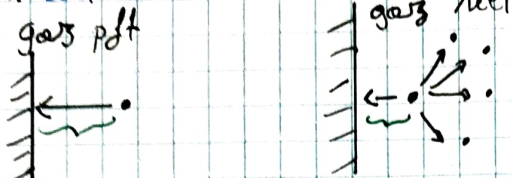
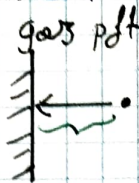


① Equation de van der Waals

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

② Idée de vdW:
hypothèse des "sphères dures"

1. interactions:

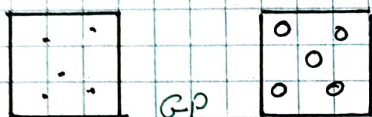


proba de trouver une particule:

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

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

2. volume propre



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

avec $b = \text{covolume}$

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

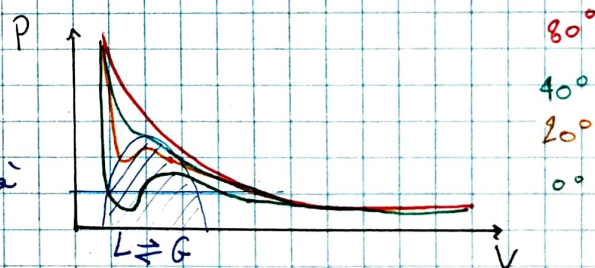
③ paramètres de van der Waals

③ a varie en fct des interactions (si les interactions $\uparrow$, $a \downarrow$) et de la masse

③ b varie

→ exemple du CO_2

③ A 80° , la courbe ressemble à celle d'un gaz pft.



③ En deça d'un certain T° apparaît un min et un max.

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

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

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

③ 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 défauts ($\rho_l < \rho_s$)
- Force intermoléculaire "faible"
% de liaisons ioniques covalentes
- Mobilité supérieur
- Interaction interioniques 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 $\forall$ molécule
 - lien H 10 kJ/mol $\forall$ mol. avec N-H H-H
O-H H partagé (cf/les mol.)
- Hydratation (ou solvation) (cf. cours précédent)
- Mouvement brownien

- ordre à courte distance seulement
- mobilité des espèces

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

• cristal (cfc)

• liquide

• gaz



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

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

4.2.2 Viscosité et tension superficielle

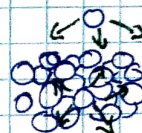
○ Interactions: Van den Waals et lien H.

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

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

surface:

cœur de phase:



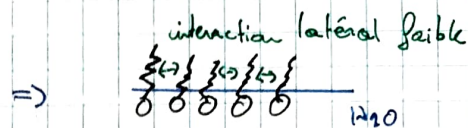
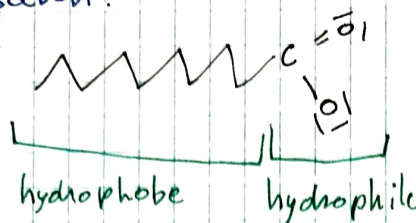
→ provient de la $\neq$ des forces intermoléculaires entre le cœur de phases et la surface.

ex: Hg: $\gamma \text{ Hg} \gg$ car le Hg possède de grandes forces de dispersion

② Tensioactifs (agent de surface ou surfactant)

→ modifie la γ entre 2 surfaces

ex: savon.



$\gamma_{H_2O} \gg \gamma_{H_2O + \text{savon}}$

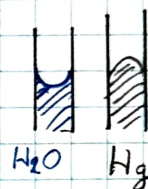
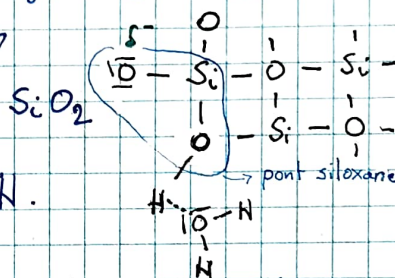
ex: poumon: Il y a des surfactants pulmonaire qui permettent de diminuer le travail du diaphragme

③ Capillarité

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

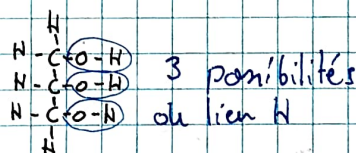
③ De quoi est fait le verre?

Il y a doublet non liant et des H pour créer des liens H.



③ Viscosité: résistance à l'écoulement (unité: poise = Pa.s)

ex: glycérine



③ Expérience de la goutte de poix

4.3 L'ÉTAT SOLIDE

③ Concern 3/4 des éléments du tableau périodique

③ 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

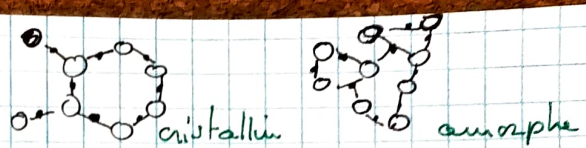
③ Type de solide

→ Solides cristallins: arrangement régulier des composants, hautement ordonné (ex: NaCl, pyrite, FeS₂)

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

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

ex: quartz et verre:
 SiO_2 SiO_2



4.3.1 Représentation de l'arrangement des solides cristallins

→ La structure d'un matériau influence ses propriétés physiques

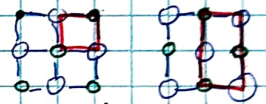
ex: C-graphite: conducteur et lubrifiant / C-diamant: isolant, dur

③ 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.



	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	 simple	
CC	 centré	 centré	
CFC	 à faces centrées		

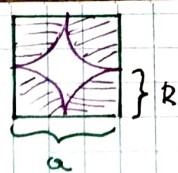
④ Taux d'occupation (compacité)

① hypothèses: - chaque composant est une "sphère dure"
 - les sphères sont en contact

② Compacité = $\frac{V_{\text{occupé}}}{V_{\text{total maille}}}$

③ Cube simple :

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



③ cube centré

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



③ cube à face centré

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

→ a = paramètre de maille

→ volume = a^3 et volume de l'atome :

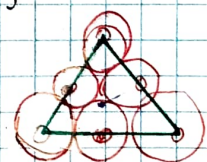
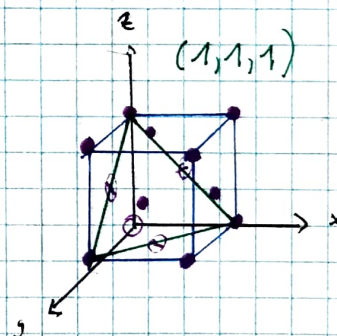
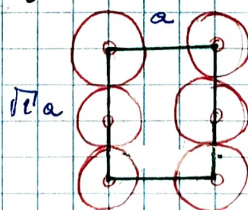
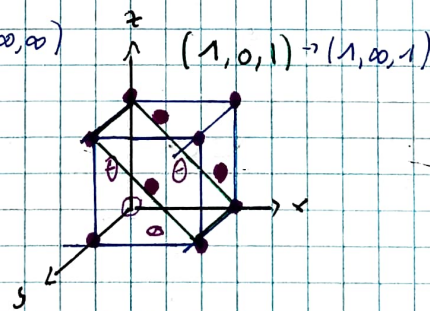
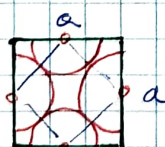
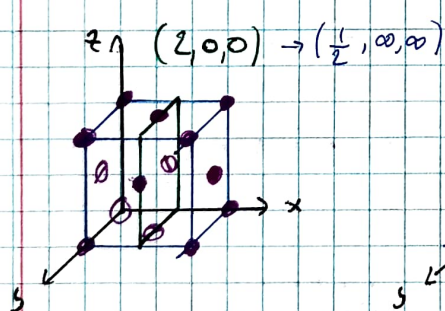
% occupation : CS	CC	CFC
$1. \frac{4 \pi R^3}{3} = \frac{4 \pi a^3}{3 \cdot 8}$ $R = \sqrt{3}a/4$ $2. \frac{4 \pi (\frac{\sqrt{3}a}{4})^3}{3} / a^3$ $= \frac{4 \pi}{24} = \underline{52\%}$	$R = \sqrt{2}a/4$ $4. \frac{4 \pi (\frac{\sqrt{2}a}{4})^3}{3} / a^3$ $= \frac{\pi \sqrt{2}}{12} = \underline{74\%}$	$R = \sqrt{2}a/4$ $4. \frac{4 \pi (\frac{\sqrt{2}a}{4})^3}{3} / a^3$ $= \frac{\pi \sqrt{2}}{12} = \underline{74\%}$

③ Nomenclature des plans

③ Indice de Miller principaux $(h, k, l) : (hkl) = (\frac{a}{x}, \frac{b}{y}, \frac{c}{z})$

Exemple :

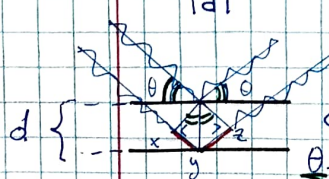
et $\bar{1} = -1$ Δ



empilement compact

d ③ Cristallographie par diffraction du rayons $\rightarrow$ # plus élevé d'atomes
da un CFC

$$\frac{|x|y|}{|d|} = \sin \theta \quad \text{et} \quad \lambda = |x|y| + |y|z| = 2 \sin \theta \cdot d$$



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

d = distance interréticulaire

$\rightarrow$ ordre de diffraction

θ = incidence et $\lambda_{\text{rayons}} \approx 1 \text{ \AA}$

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, $1e^-$ de valence et 8 (!) premiers voisins (cc)

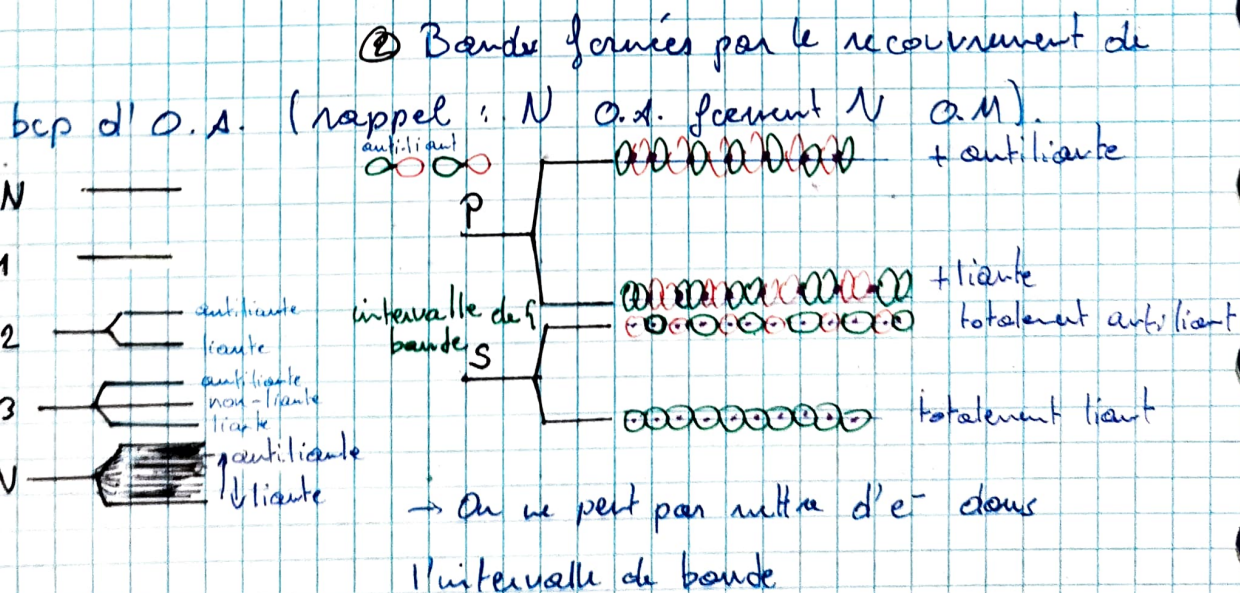
→ Il faut un modèle de liaison multi-centre

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

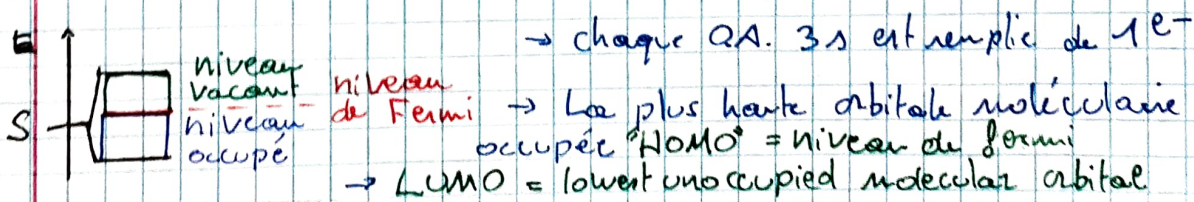
Modèle de la mer d'électrons: arrangement régulier de cations métalliques sur une "mer" d' e^- délocalisés.

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

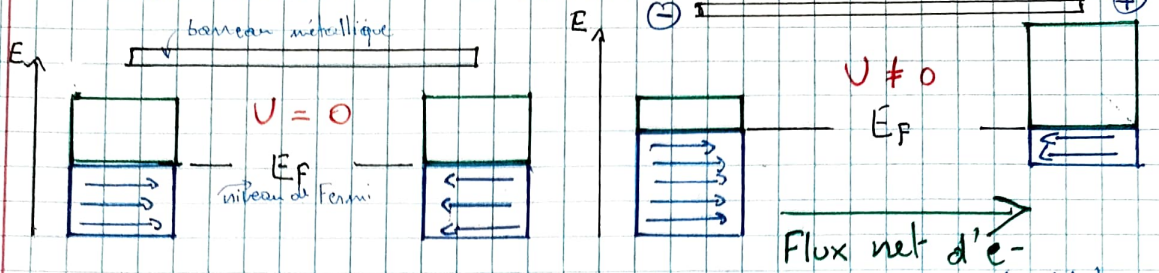
→ Idée centrale: ① e^- couvrent l'ensemble de la structure ($\neq$ molécule de taille "infinie").



Ex: Métaux alcalins (Na) $\rightarrow N$ atomes de Na forment un solide

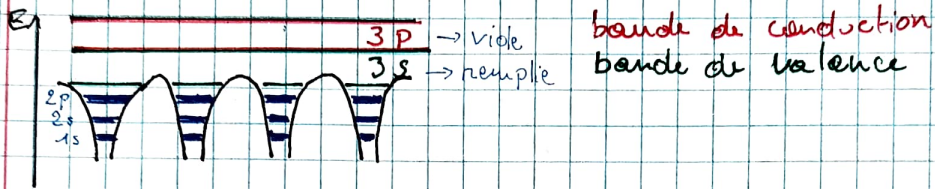


→ Conduction des métaux alcalins (Na)



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

→ Conduction des métaux alcalino-terreux (Mg)



② La bande 3p vide recouvre la bande de valence et permet le déplacement des e^- en présence d'un champ

② De $1s$ jo $2p$, e^- localisat; $3s$: e^- delocalisat

→ 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" le e^- de passer rapidement)

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

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

② Empilement atomique dans les métaux

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 (aba)

→ cubique à face centrée (abc)

↳ taux d'occupation de 74%.



B. Solides covalents

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

→ constants

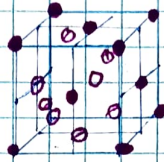
→ mauvais conducteurs de chaleur et l'élec.

→ souvent à base de C et de Si.

① Cristallins : graphite, diamant, etc.

② 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 feuillets,
conducteur $\parallel$ au plans

① Semi-conduction

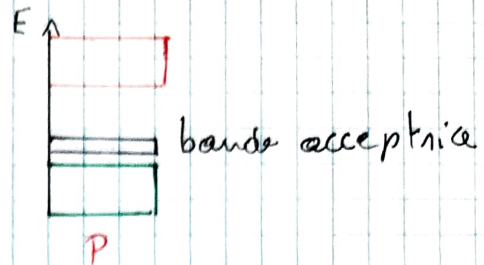
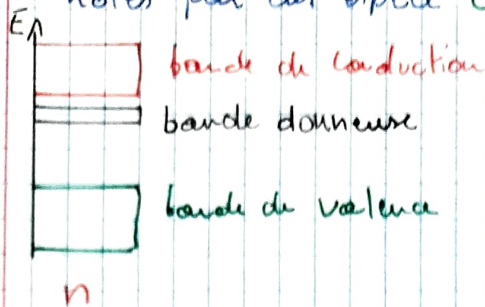
Phénomène pour lequel certains e- peuvent franchir le
 $\neq$ d'E entre bande de valence et de conduction

→ $\exists$ des semi conducteurs intrinsèque et des
semi conducteurs extrinsèque (ex: Si dopé avec des
éléments des groupes 3a ou 5a)

→ $\exists$ des semi conducteurs de type n (négatifs) et de
type p (positif)

② Dans un S.C. extrinsèque, on $\nearrow$ # de porteurs de
charge (≈ 1 atome pour 10^3 de l'hôte.)

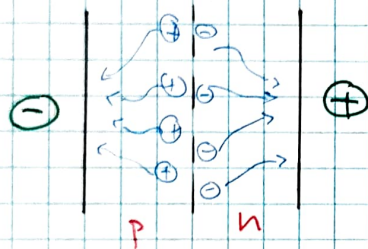
② S.C. de type n : dopage par substitution d'atome hôtes par des espèces donneuse d' e^- (ex: As, P dans Si)



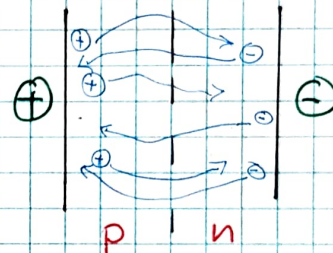
③ S.C. de type p : dopage par substitution d'atomes hôtes par des espèces acceptrices d' e^- (ex Ga dans Si)

④ Jonction n-p :

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



→ pas de courant à travers la jonction

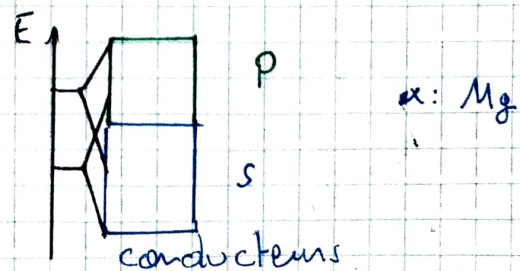
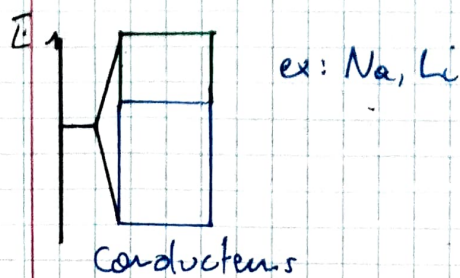
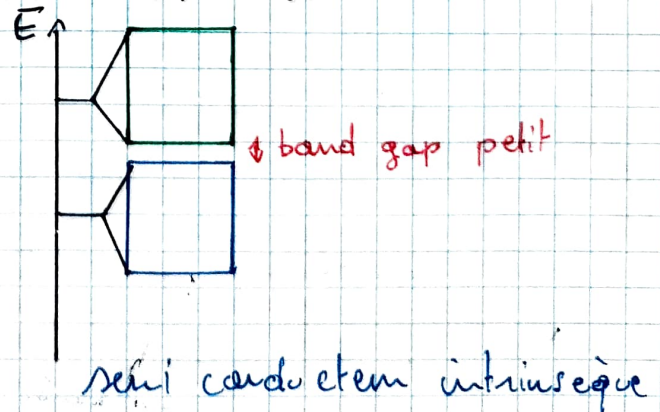
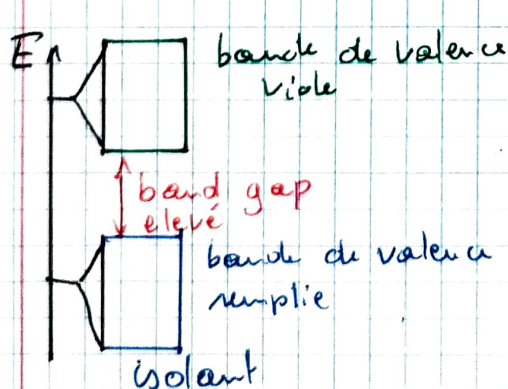


→ courant à travers la jonction

⑤ à la base de tout les opérateurs logiques

⑥ Synthèse :

→ conduction selon le modèle des bandes



② Supraconduction :

→ Résistivité électrique nulle en - dessous d'une T^0 critique

C. Solides ioniques

→ Interaction coulombienne entre $1^e, 2^e, 3^e, \dots$ voisins

→ Occupation d'interstices par les cations

→ Construction : condition d'électroneutralité + taille des ions



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

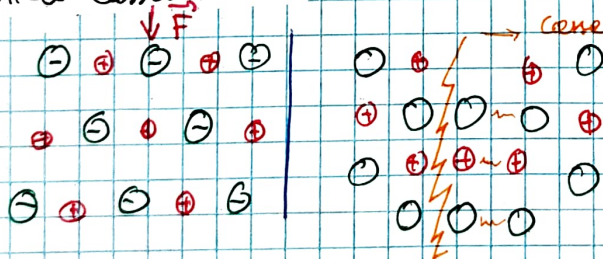
Ex: structure "sel gemme" : Na^+Cl^-

② Rayon ionique

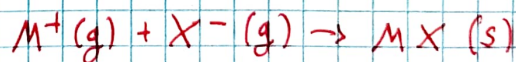
→ grande incertitude. due aux contours d'isodensité électronique

↳ Nécessité d'une expression auto-cohérente des rayons ioniques

② Solide cassant ou ductile ?



ELO ② Energie du réseau

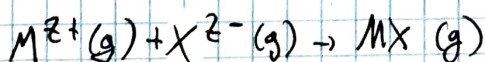


ΔE libérée pour former un solide apt d'ions gazeux

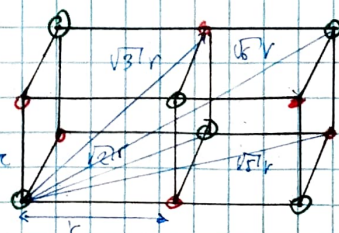
$$\Delta E = \frac{k(Q_1 Q_2)}{r} \quad k: \text{constante de Madelung}$$

→ calculée via un cycle de Born-Haber

Ex: NaCl



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

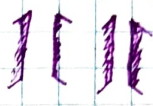


$$\Delta U = - \frac{N_A k |z_+||z_-| e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

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 aminés, protéine: hélice α , feuillet β -plissés,
 ADN , glace 

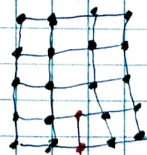
4.3.3 Interstices, défaut et alliages

- ⊙ Interstices: triangulaire, tétraédrique, octaédrique, ...
- ⊙ Défaut des cristaux:

→ Ponctuels

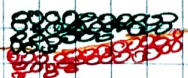
Frenkel	Schottky	Centre F ↳ Farbe = couleur
Déplacement d'un site Δ vers un site  ou		
Echange d'atome 	cavité (1/2 par 2)	remplace un halogénure

→ Linéaire: dislocation



→ Plan: joint de grains,

macles



plusieurs cristaux orientés différemment

fatigue des matériaux

→ rend des matériaux cassants

③ Alliages métalliques

substances composées d'un mélange d'éléments et ayant des propriétés métalliques

① Alliage de substitution: taille similaire

② Alliage interstitiel: interstices occupés par petit atome

ex: acier = Fe + C

③ Alliage mixte: substitution + interstitiel

ex: ((Fe, Cr) C)

4.3.4 Energie interne et capacité calorifique

① gaz monoatomique

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad + \left(\frac{\partial(P\Delta V)}{\partial T} \right) = + \left(\frac{\partial R \cdot T}{\partial T} \right) = +R \quad \rightarrow C_P = \frac{5}{2} R$$

② gaz diatomiques

$$C_V = \underbrace{\frac{3}{2} R}_{\text{translation}} + \underbrace{2 \cdot \frac{1}{2} R}_{\text{vibration } \Delta T_{\text{critique}}^0} + \underbrace{2 \cdot \frac{1}{2} R}_{\text{rotation}}$$

③ Solides: pas de translation, pas 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^0 " seulement (app. du th. d'équipartition)

→ oscillation harmonique quantique

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

Pour emmagasiner de l'E dans un niveau de vibration

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

ΔH^{S-V}

② Energie interne et enthalpie de sublimation

$$U_{\text{interne, solide}} = U_0 + 3RT$$

$$\Delta H^{S-V} = U_{\text{gaz}} - U_{\text{interne, solide}} + P(V_{\text{gaz}} - V_{\text{sol}})$$

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

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