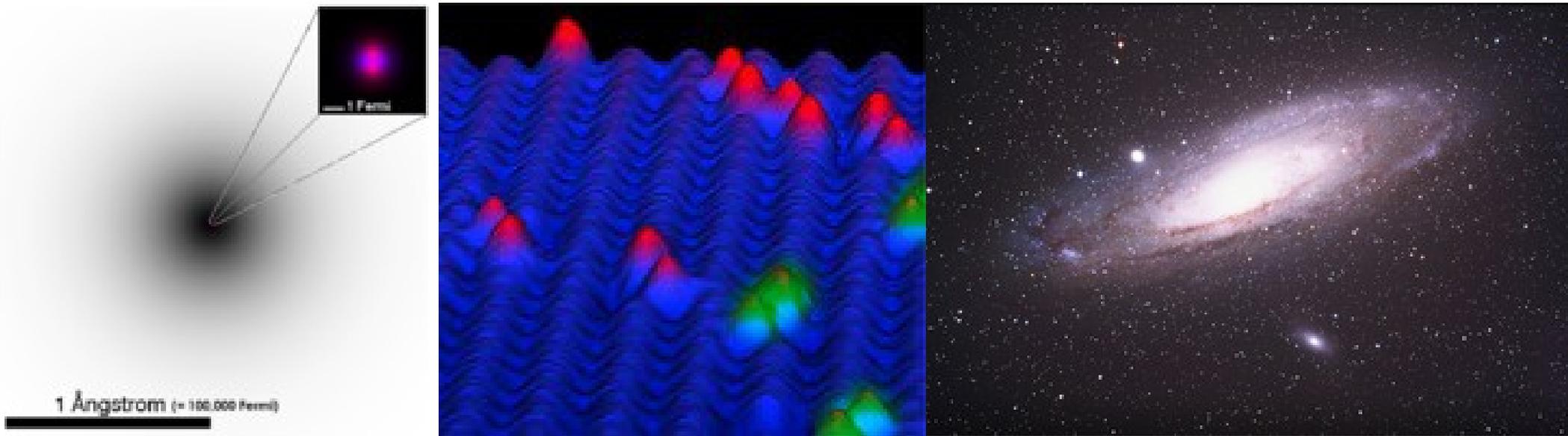


Cours ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE (ATOMISTIQUE)

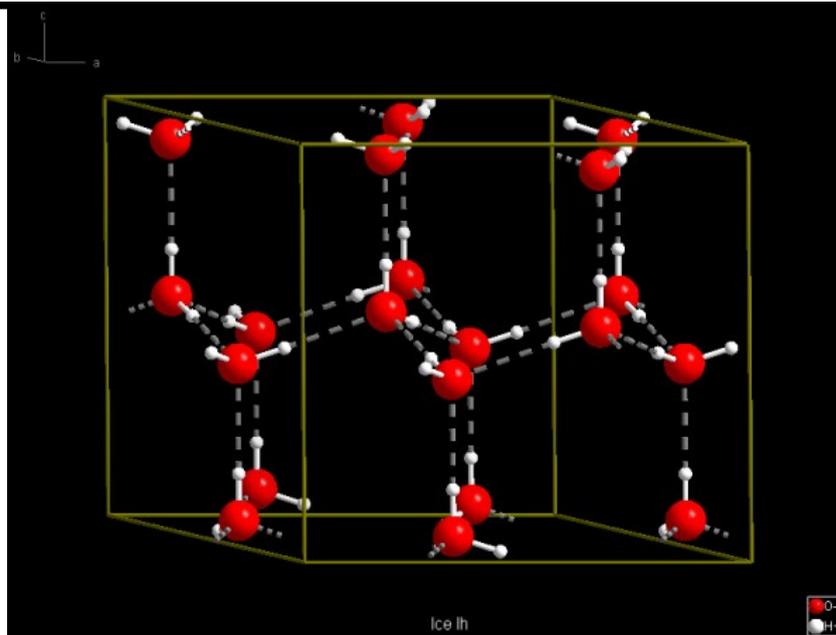


Isabelle Ramade
Professeur agrégé de Sciences Physiques (dominante chimie)
à l'Université Paris-Sud

Chapitre 7

Cohésion de la matière.

Liaisons de faible énergie



Introduction

Introduction

- comment expliquer l'existence de 3 états de la matière : solide, liquide, gaz ?



ex. glace, eau liquide et vapeur d'eau (invisible)

Introduction

- l'existence de certains types de solides :
 - solides ioniques, solides moléculaires, métaux ...
 - aux propriétés physiques (mécaniques, électriques, magnétiques...) et chimiques très différentes



chlorure de sodium
NaCl : cristal
ionique



diiode I_2 : cristal
moléculaire



fer : cristal
métallique

Introduction

- la solubilité très variable des solides ou celle des gaz : certaines espèces sont solubles dans certains solvants et pas dans d'autres,
- la miscibilité des liquides entre eux,
- le fait que le volume molaire de la glace soit supérieur à celui de l'eau liquide -une anomalie par rapport à d'autres molécules,
- la structure en double hélice de l'ADN, dans laquelle les bases sont liées entre elles
- la structure 3D (secondaire et tertiaire) des protéines,
- l'existence de cristaux liquides,

Introduction

ou des phénomènes plus « anecdotiques » ...



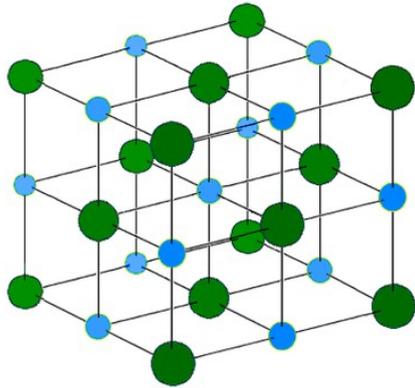
Pourquoi le gecko peut-il marcher sur des surfaces verticales ?

Nature des liaisons

Quelle liaison ?	Où ?	Quelle énergie de liaison ?
liaison chimique (covalente)	intra-moléculaire parfois macromolécule (diamant, graphite)	100 kJ.mol ⁻¹ (ex. H ₂ : D° = 436 kJ.mol ⁻¹)
liaison ionique	cristaux ioniques	1000 kJ.mol ⁻¹ (ex. NaCl : énergie réticulaire Er = 869 kJ.mol ⁻¹)
liaison métallique	cristaux métalliques	100 kJ.mol ⁻¹ à 500 kJ.mol ⁻¹
liaisons faibles : liaisons Hydrogène et liaisons de Van der Waals	inter-moléculaires : cristaux moléculaires, état liquide, gaz réels parfois intra-moléculaire (protéines, ADN)	10 ⁻² à 10 kJ.mol ⁻¹

Solides cristallins

Cristal ionique

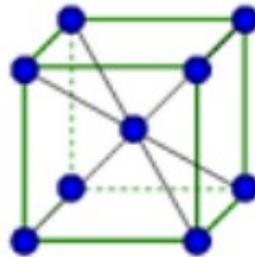


NaCl

Na⁺ : CFC ; Cl⁻ : CFC

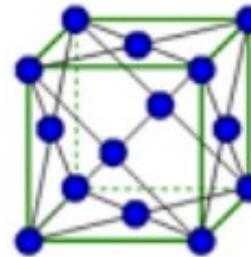
Cristal métallique

Cubique
Centré



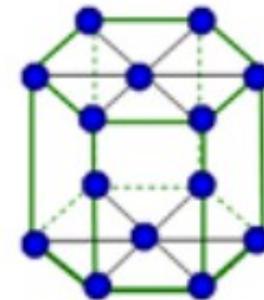
Fe, V, Nb, Cr

Cubique
Faces
Centrées



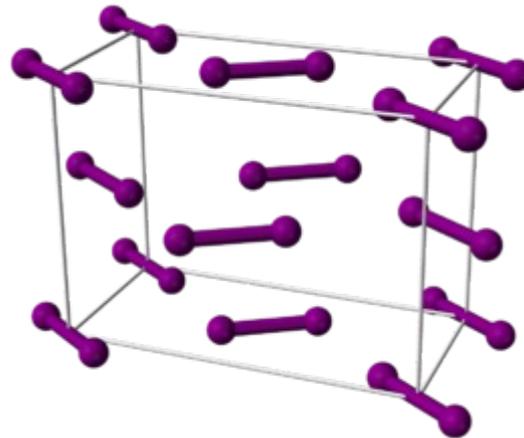
Al, Ni, Ag, Cu, Au

Hexagonal



Ti, Zn, Mg, Cd

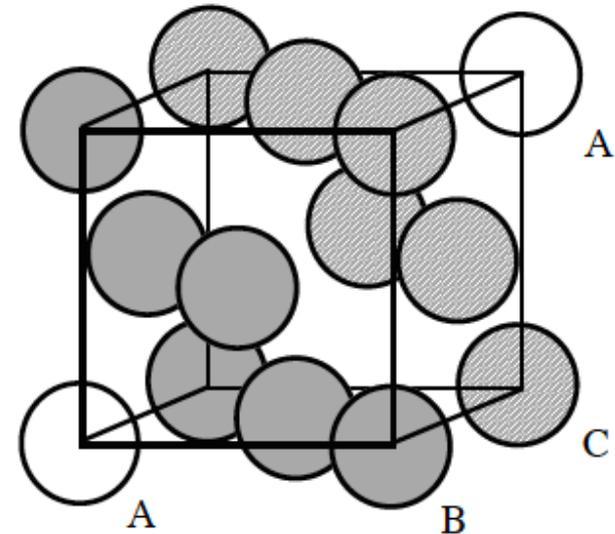
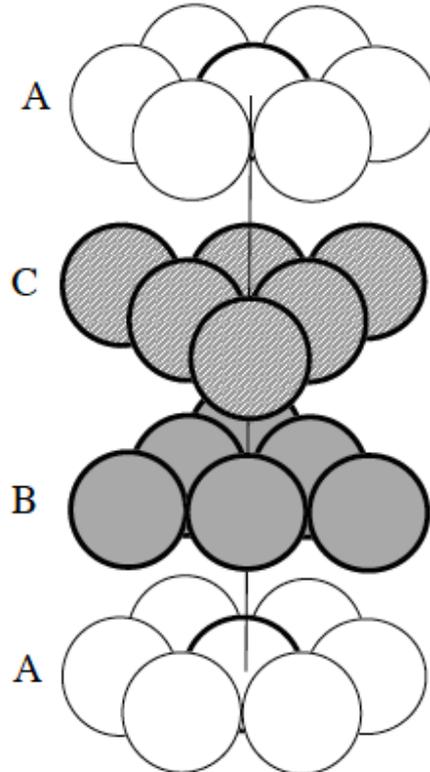
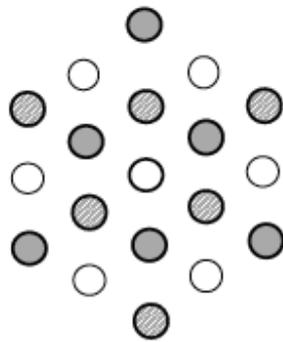
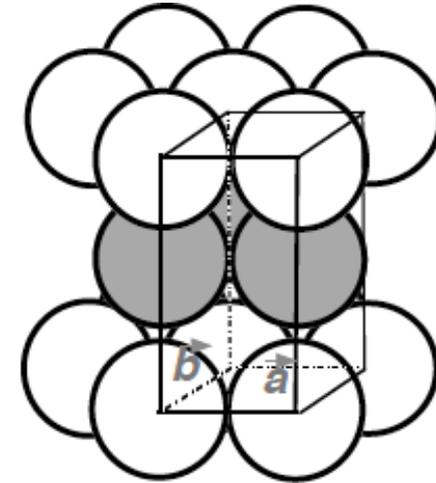
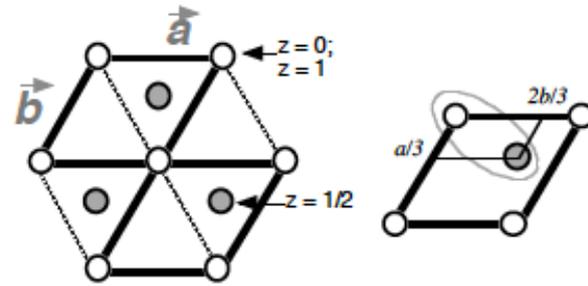
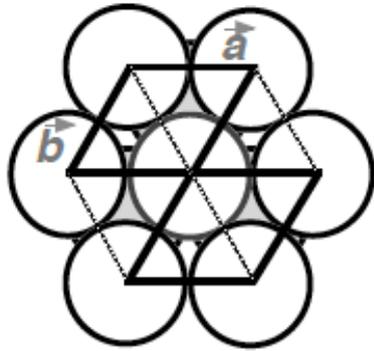
Cristal moléculaire



I₂
orthorhombique

Solides cristallins : cas des métaux

2 types d'empilements compacts



Rappel des propriétés intrinsèques des molécules

Polarité

Définition : moment dipolaire $\vec{\mu}$

Toute molécule dans laquelle il existe une dissymétrie de répartition des charges positives (noyaux) et des électrons possède un *moment dipolaire électrique permanent* défini par :

$$\vec{\mu} = q \overrightarrow{G^- G^+}$$

$$\vec{\mu}_{\text{molécule}} \simeq \sum \vec{\mu}_{\text{liaisons}}$$

Polarisabilité

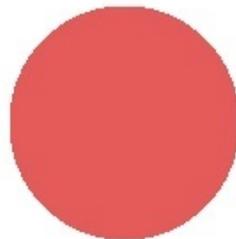
Définition : polarisabilité α

C'est une grandeur mesurant l'aptitude du nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique extérieur.

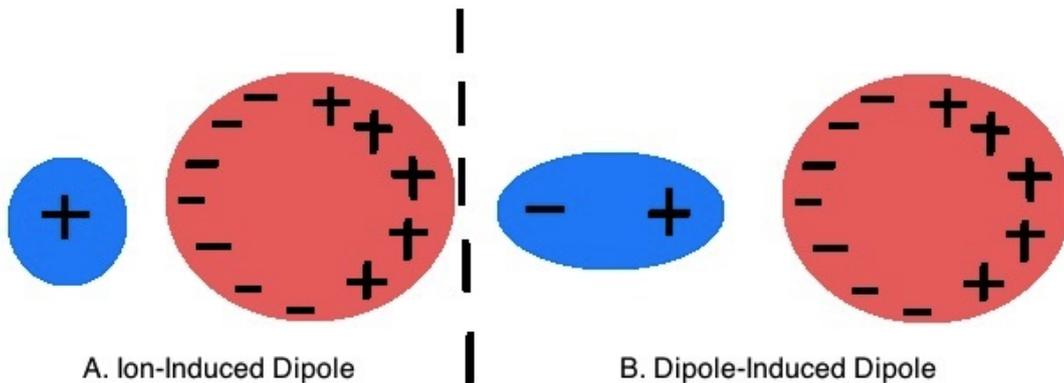
unité SI : $C^2.m^2.J^{-1}$

unité CGS : Å^3 ou cm^3 avec $1\text{Å}^3 = 1,112\,761 \times 10^{-40} C^2 m^2 J^{-1}$

Neutral Species



atome ou molécule
initialement apolaire
mais polarisable



Moment dipolaire induit :
 $\mu_i = \alpha \vec{E}$

Polarisabilité

La polarisabilité augmente avec la taille du nuage électronique (les électrons sont de moins en moins liés au noyau) donc avec Z.

H_2O	NH_3	CH_4	CH_3Cl	CCl_4	CH_3OH	C_6H_6
1,48	2,26	2,6	4,56	10,5	3,23	10,4

FIGURE 7.1 – Polarisabilités α (unité $\text{\AA}^3 = *10^{-24}cm^3$) de quelques molécules.

Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
0,15	0,9	1,5	2,7	1,0	3,0	4,15	6,4

FIGURE 7.2 – Polarisabilités α (unité $\text{\AA}^3 = *10^{-24}cm^3$) de quelques ions.

Les interactions de faible énergie

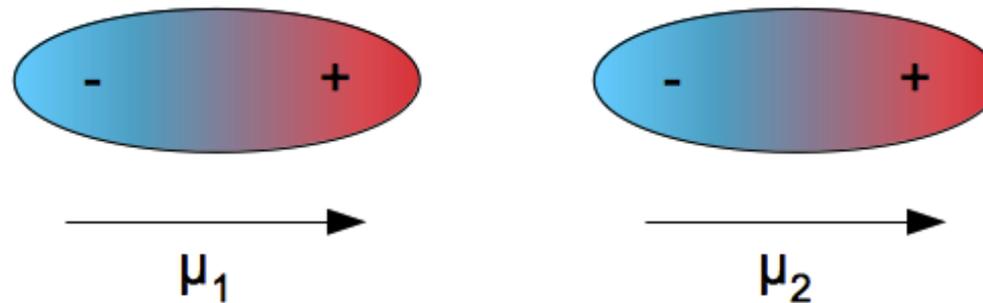
Les interactions de Van der Waals

Il existe trois types d'interactions (ou liaisons) de Van der Waals :

- interaction entre deux dipôles permanents (Keesom),
- interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (Debye),
- interaction entre deux dipôles instantanés ou force de dispersion (London).

Interaction entre deux dipôles permanents (Interaction de Keesom)

Keesom : interaction entre deux dipôles permanents



Définition : interaction de Keesom

Interaction attractive entre deux molécules polaires (possédant un moment dipolaire permanent).

$$W_K = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6} \cdot \frac{1}{kT}$$

Interaction entre deux dipôles permanents (Interaction de Keesom)

Si dipôles libres de tourner (état gazeux, état liquide) :
on moyenne sur leurs orientations (agitation thermique) d'où la dépendance en T.

$$W_K = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6} \cdot \frac{1}{kT}$$

W_K dépend aussi de la constante diélectrique ϵ du milieu.

Exemple :

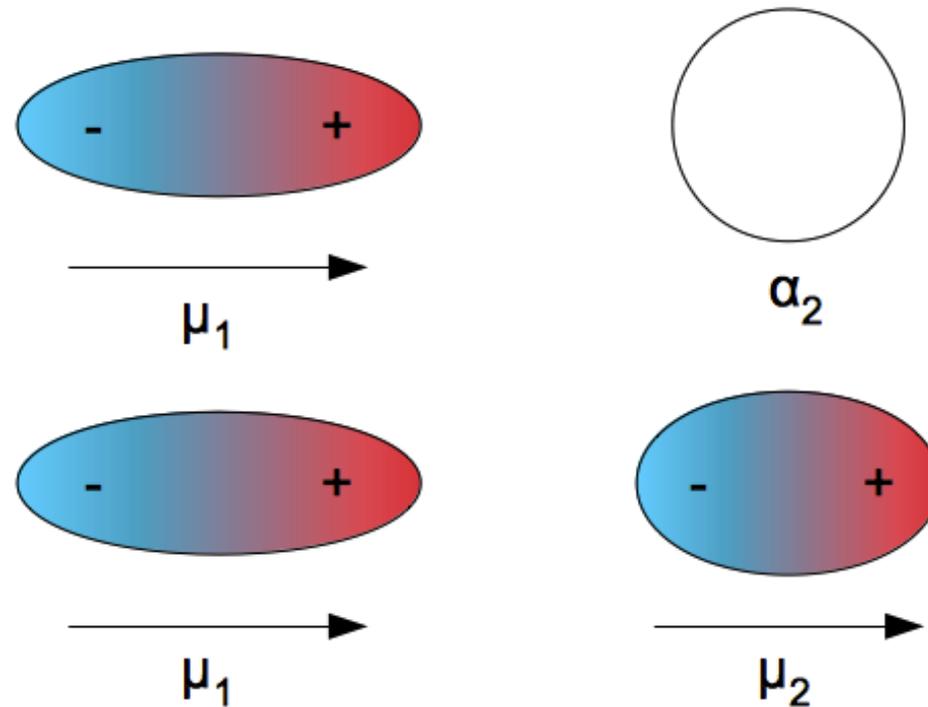
HCl dans le vide à 20°C: $W_K = -3,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Si dipôles fixes (état solide) :

$$W_K \propto \frac{1}{r^3}$$

Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (Interaction de Debye)

Debye : interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit



Définition : interaction de Debye

Interaction attractive entre un dipôle permanent et un dipôle induit.

$$W_D \propto -\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r^6}$$

Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (Interaction de Debye)

$$W_D \propto -\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r^6}$$

$W_D \nearrow$ si $\epsilon \searrow$ (ϵ constante diélectrique du milieu)

Exemple : CHCl_3 et C_6H_6 (mélange)

CHCl_3 $\mu_1 = 1\text{D}$ C_6H_6 : $\alpha_2 = 10,4 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ (CGS)

$r = 0,5 \text{ nm}$; $\epsilon = 2$

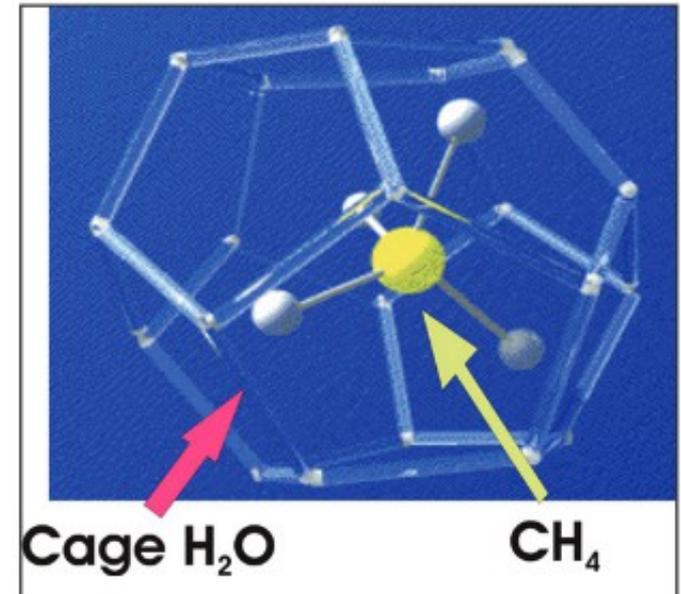
d'où $W_D = -0,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exemple : existence d'hydrates de gaz rares (Ar , $n\text{H}_2\text{O}$) due à l'association entre les molécules polaires d'eau H_2O et un atome de gaz rare initialement apolaire mais polarisé par influence.

Hydrates de méthane

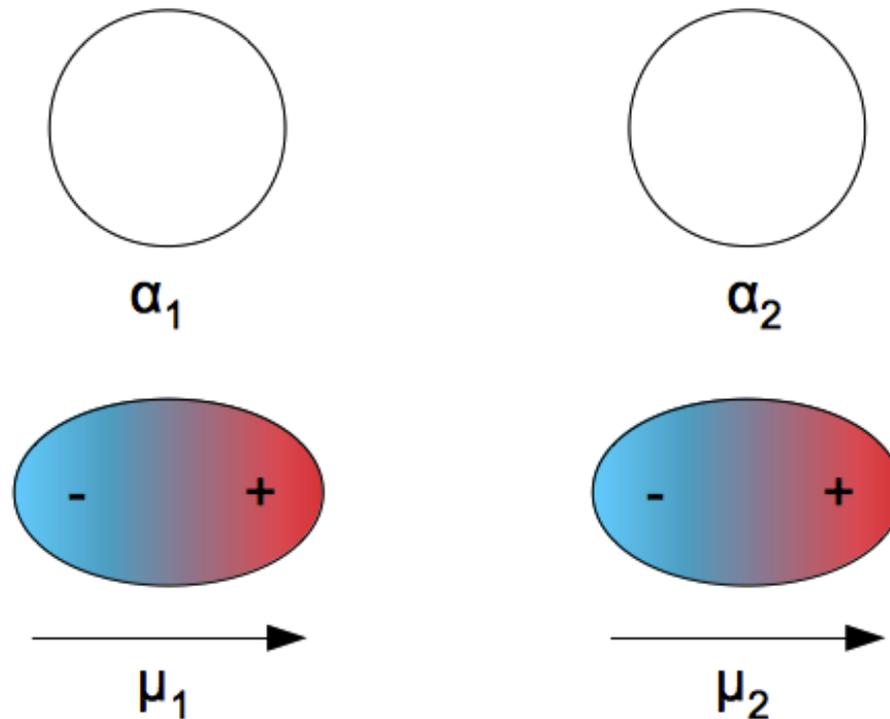


Exemple de structure d'un hydrate de méthane (CH_4) de type I. La molécule de CH_4 est emprisonnée dans une cage constituée de molécules d'eau (H_2O). Il y a 6 à 8 molécules d' H_2O pour une molécule de CH_4 .



Interaction entre deux dipôles instantanés (Interaction de London) (« forces de dispersion »)

London : interaction entre deux dipôles instantanés



Définition : interaction de London
Interaction attractive entre deux dipôles instantanés.

$$W_L \propto -\frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

Interaction entre deux dipôles instantanés (Interaction de London)

(« forces de dispersion »)

Définition : interaction de London

Interaction attractive entre deux dipôles instantanés.

$$W_L \propto -\frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

Exemple : CH_4 $\alpha=2,6 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ $r=0,5 \text{ nm}$

d'où $W_L = -0,40 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exemple d'occurrence : l'interaction de London est responsable de la liquéfaction et solidification des corps simples (N_2 , O_2 , H_2) et des gaz rares monoatomiques (He , Ne ...), ainsi que du comportement des gaz réels.



Hélium liquide ($T=4,2\text{K}$)

Comparaison des interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals sont des interactions à très courte portée. L'énergie d'attraction totale est :

$$W_{att} = W_K + W_D + W_L = -\frac{a}{r^6}$$

Son ordre de grandeur est 10 kJ mol^{-1} .

	μ_D	M	Énergie d'interaction ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)			
			Keesom	Debye	London	Total
Ar	0	40	0	0	8,50	8,50
HCl	1,03	36,5	3,30	1,00	16,80	21,10
HBr	0,78	81	0,68	0,50	21,90	23,08
HI	0,38	128	0,02	0,11	25,83	25,96

Evolution de la force de Keesom

L'interaction de Keesom augmente avec le moment dipolaire μ .

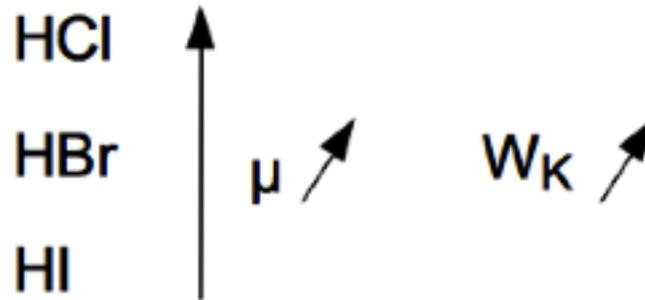


FIGURE 7.6 – Evolution de la force de Keesom parmi les acides halogénés

Evolution de la force de Debye

L'interaction de Debye augmente avec le moment dipolaire μ^2 et la polarisabilité α .

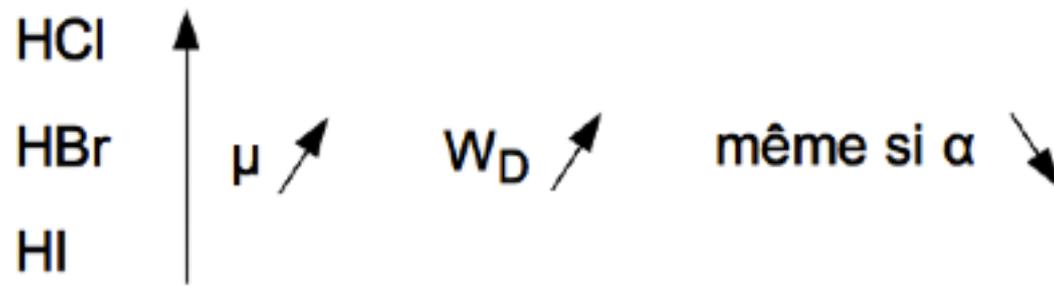


FIGURE 7.7 – Evolution de la force de Debye parmi les acides halogénés. L'augmentation de μ l'emporte

Evolution de la force de London

L'interaction de London augmente avec la polarisabilité α . Or celle-ci augmente avec le volume de l'atome ou de la molécule¹ et donc avec la masse atomique ou moléculaire M .

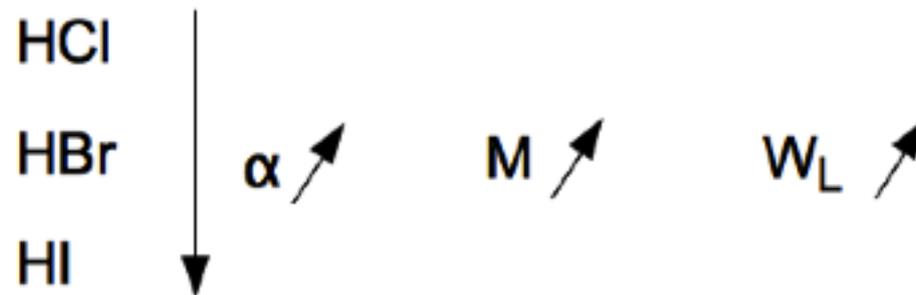


FIGURE 7.8 – Evolution de la force de London parmi les acides halogénés

Importance relative

Importance relative des trois interactions :

En général :

London > Keesom > Debye

Pour les molécules de fort moment dipolaire :

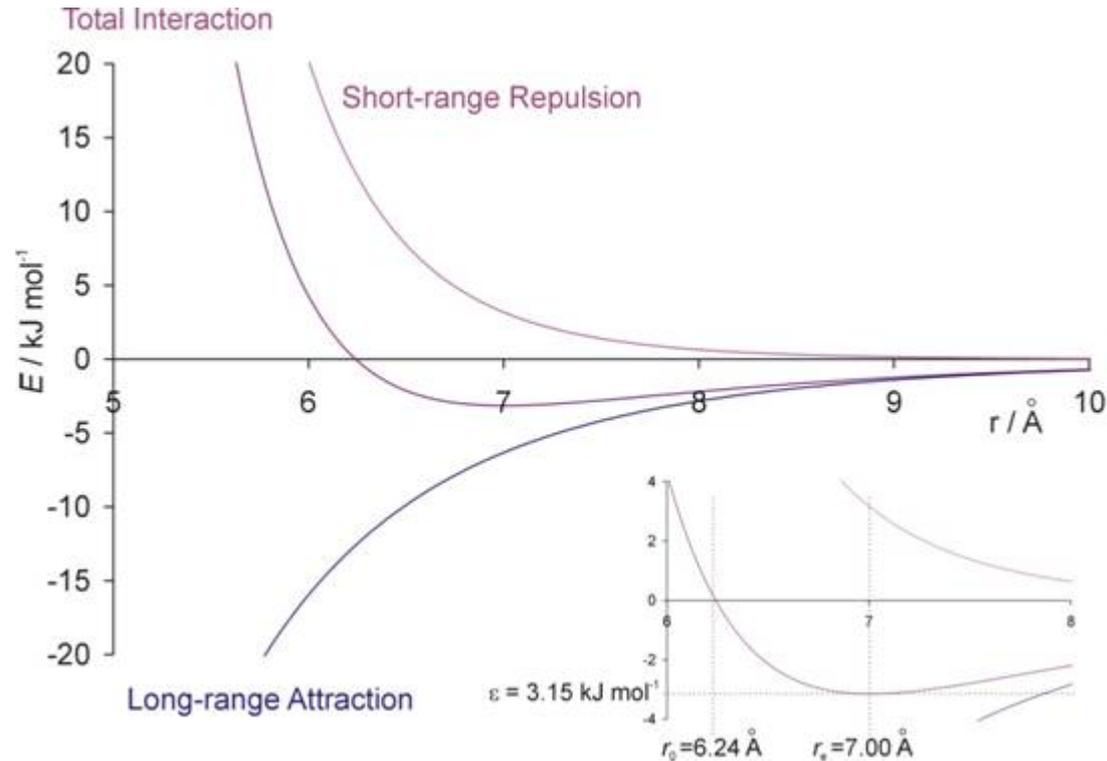
Keesom > London > Debye

Interaction répulsive et énergie d'interaction totale

$$W_{rep} = \frac{b}{r^{12}}$$

L'énergie potentielle totale est donnée par :

$$W(r) = W_{att} + W_{rep} = \frac{-a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$$



Exemple

Entre deux atomes d'hélium :

$$W (r_{\min} = 0,3 \text{ nm}) = -0,076 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Pour comparaison, la liaison covalente dans la molécule de dihydrogène H_2 a une énergie de -435 kJ.mol^{-1} pour une distance internucléaire d'équilibre (longueur de la liaison covalente) de $0,074 \text{ nm}$.

Rayon de Van der Waals

Définition : rayon de Van der Waals

C'est la moitié de la distance minimale d'approche.

$$r_{VdW} = \frac{r_{min}}{2}$$

Conséquences des interactions de Van der Waals : températures de changement d'état

Atomes de gaz rares, molécules diatomiques homonucléaires

- Les températures de changement d'état augmentent le long d'une colonne ou d'une ligne.
- espèces apolaires donc seulement London

<i>Espèce</i>	<i>He</i>	<i>Ne</i>	<i>Ar</i>	<i>Kr</i>	<i>Xe</i>	<i>N₂</i>	<i>O₂</i>
$T_{fusion}(K)$	0,8(26atm.)	24	84	116	161	63	55
$T_{ébullition}(K)$	4	27	87	120	166	77	90

- Interprétation :

Plus les liaisons intermoléculaires sont fortes, plus il faut fournir d'énergie thermique pour les rompre, plus les températures T_{fus} et $T_{éb}$ sont élevées.

Or le long d'une colonne, M et donc la polarisabilité augmentent, donc l'interaction de London augmente.

Conséquences des interactions de Van der Waals : cohésion des cristaux moléculaires

Cristaux atomiques (gaz rares) ou moléculaires

- cohésion du cristal : due à l'interaction de London
- E(cohésion) augmente le long d'une colonne

Composé	Energie de cohésion (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Température de fusion (K)
H_2	1,0	14
Ne	2,5	24
O_2	8,6	54
N_2	7,8	63
Ar	8,5	82
Kr	12	117
Xe	16	161
HCl	21	158
Cl_2	31	172

- même interprétation que précédemment : l'interaction de London augmente. HCl : Keesom et Debye en plus

Conséquences des interactions de Van der Waals : description des gaz réels

Equation d'état des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

Equation d'état des gaz réels :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Interactions
de Van der Waals

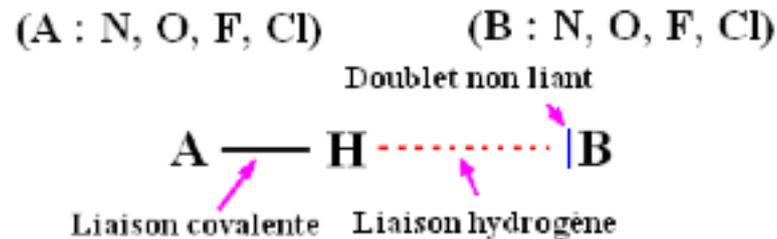
Volume propre des atomes
ou molécules du gaz

Cette équation d'état des gaz réels se nomme équation de Van der Waals

La liaison hydrogène

Définition : liaison hydrogène

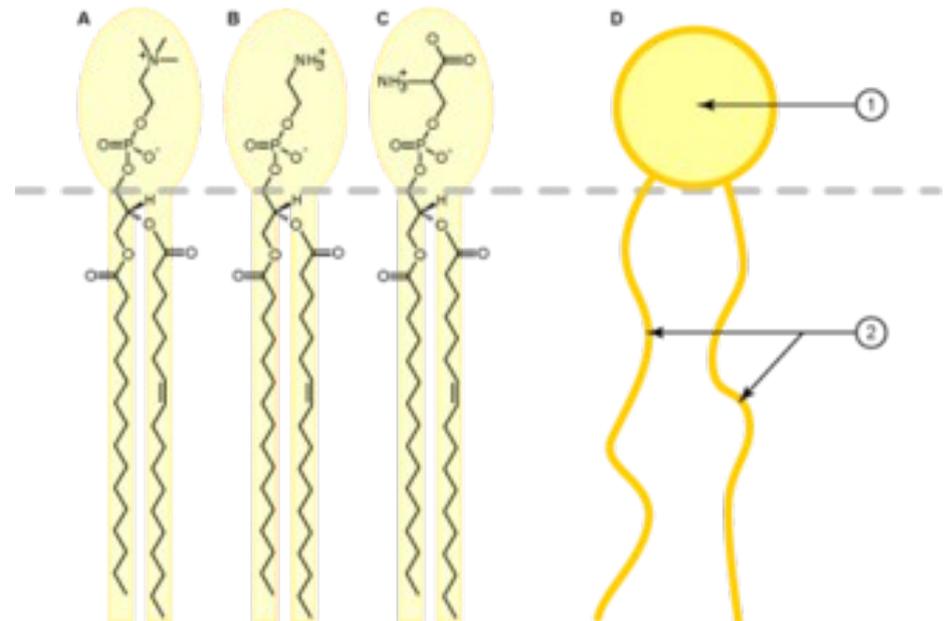
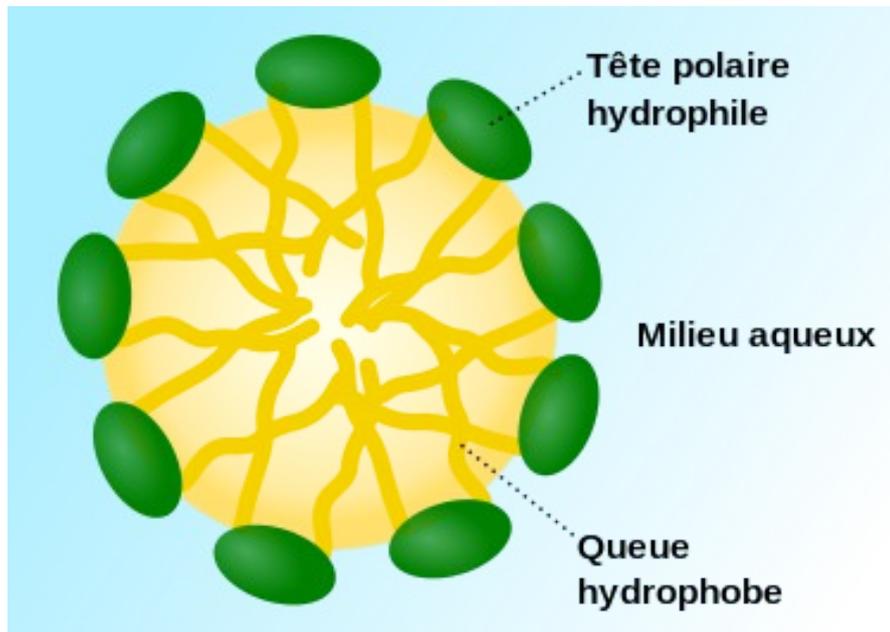
C'est une liaison faible (physique) intermoléculaire, entre un hydrogène relié à un atome électronégatif (O, F, Cl, N...) dans une molécule, et un atome électronégatif porteur d'un doublet libre (O, F, Cl, N...) dans une autre molécule. Elle est en partie d'origine quantique et en partie électrostatique.



ordre de grandeur : 0,1 – 10 kJ.mol⁻¹

Conséquences des interactions de Van der Waals : micelles et bicouche lipidique

- molécules amphiphiles :
 - « tête » polaire : interactions de Keesom et Debye avec H_2O , voire ion-dipôle si « tête » chargée (ex. $-COO^-$)
 - « queue » hydrophobe (longues chaînes carbonées apolaires) ; interaction de London entre elles
- formation de micelles
- bicouche lipidique (phospholipides) : parois cellulaires

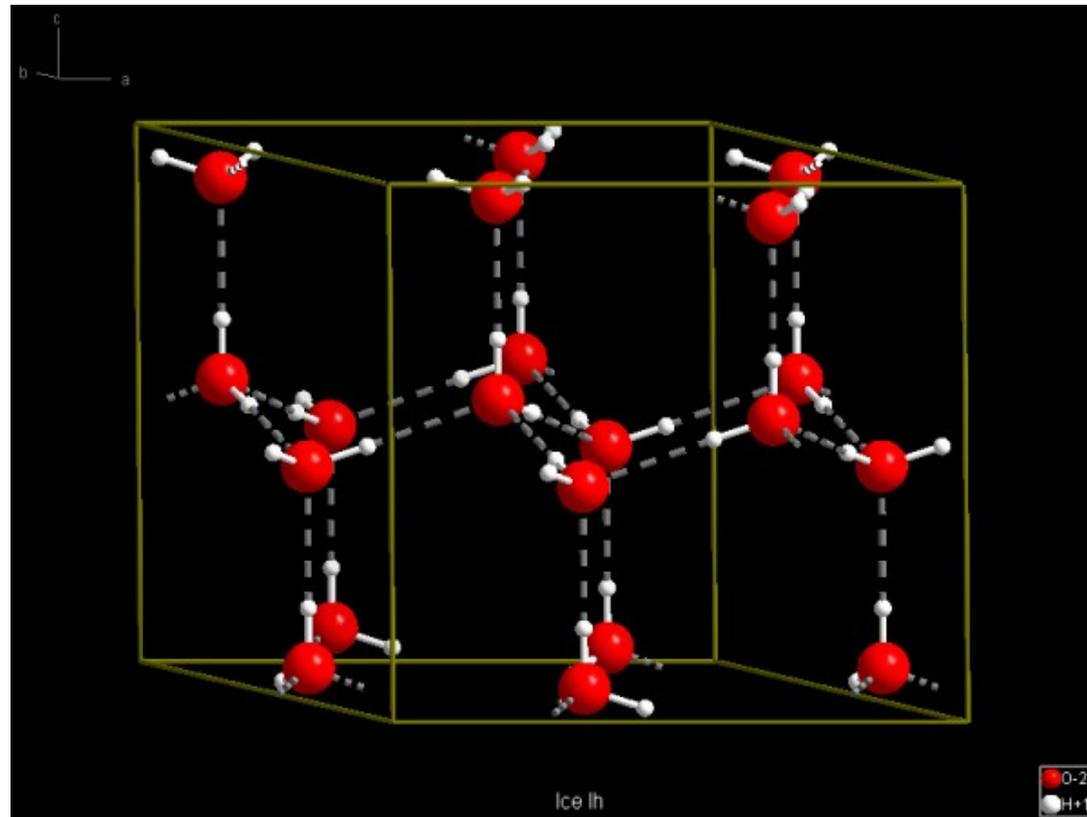


Conséquences de la liaison hydrogène : structure de la glace

Anomalie du volume molaire de la glace

Observation :

$$V_m(\text{glace}) > V_m(\text{eau liquide})$$

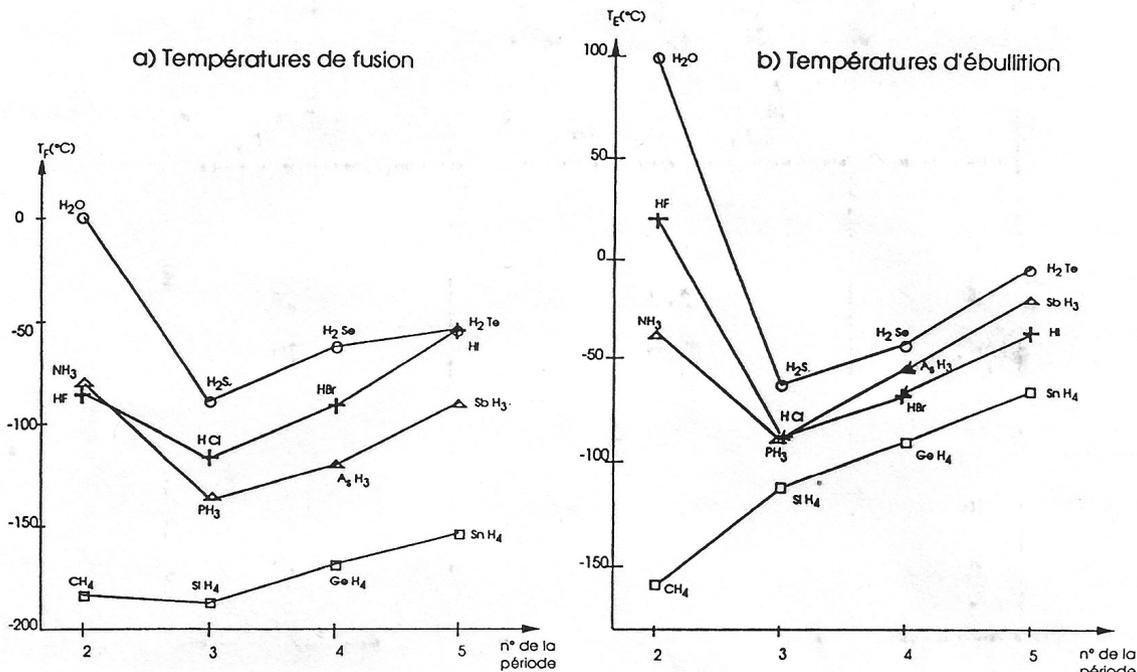


Interprétation :

car les liaisons hydrogène maintiennent les molécules d'eau à une distance moyenne plus importante dans la glace que dans l'eau liquide.

(NB : dans l'eau liquide elles se rompent et se reforment continuellement)

Conséquences de la liaison hydrogène : anomalies des températures de fusion et d'ébullition de l'eau



Observations :

Dans une série de molécules analogues (atome central dans une même colonne de la CP) :

- T_{fus} et $T_{\text{éb}}$ augmentent.
- MAIS T_{fus} et $T_{\text{éb}}$ sont anormalement élevées pour H_2O

Composés colonne 15	M	$T_{\text{éb}}$	Composés colonne 16	M	$T_{\text{éb}}$	Composés colonne 17	M	$T_{\text{éb}}$
NH_3	17	-33	H_2O	18	+100	HF	20	+19
PH_3	34	-87	H_2S	34	-61	HCl	36,5	-84
AsH_3	78	-55	H_2Se	81	-42	HBr	81	-67
SbH_3	131	-17	H_2Te	130	-2	HI	128	-35

Conséquences de la liaison hydrogène : anomalies des températures de fusion et d'ébullition de l'eau

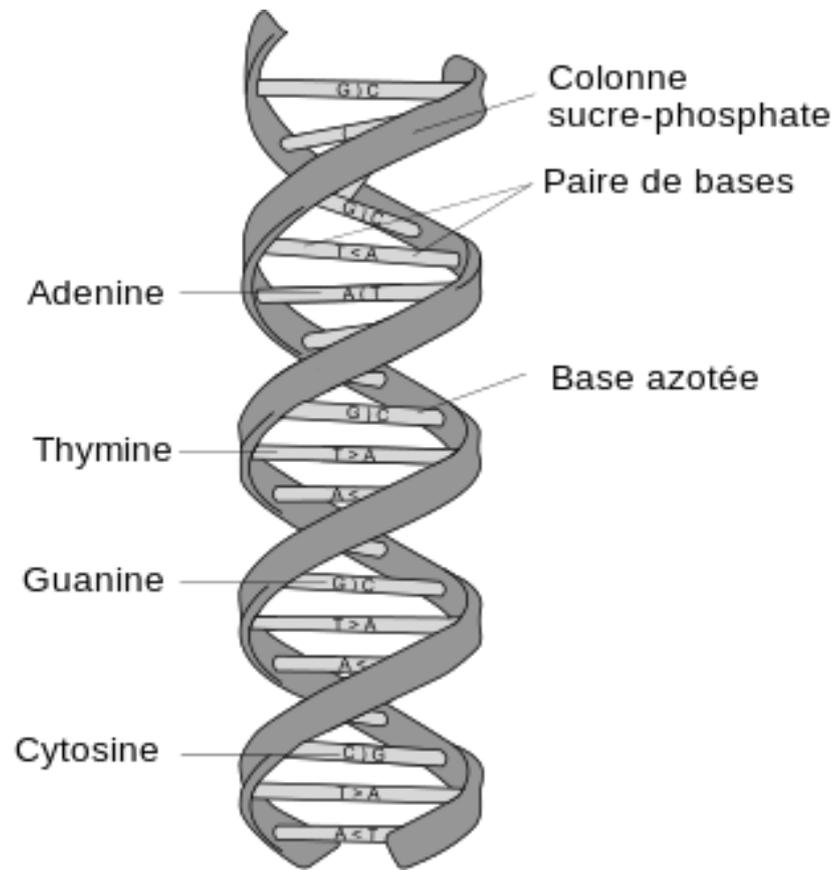
Interprétation :

Plus les liaisons intermoléculaires sont fortes, plus il faut fournir d'énergie thermique pour les rompre, plus les températures T_{fus} et $T_{\text{éb}}$ sont élevées.

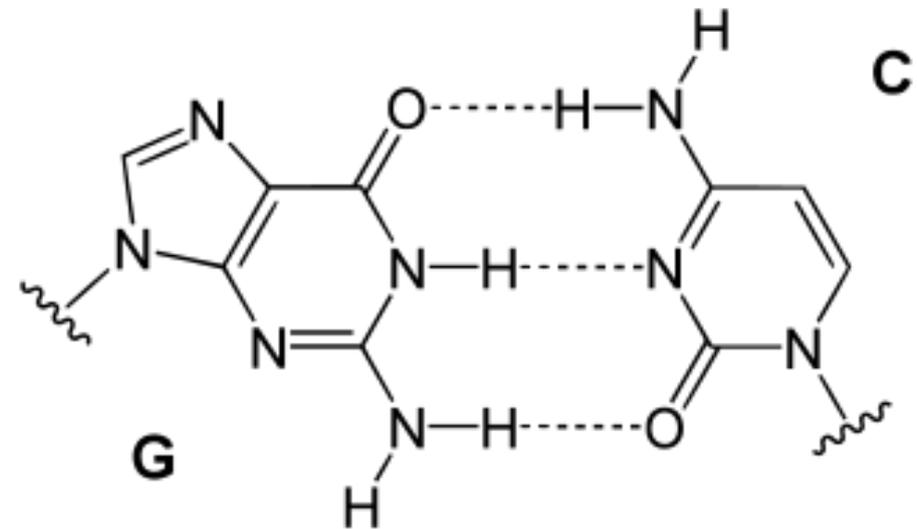
Dans une colonne, T_{fus} et $T_{\text{éb}}$ augmentent car M et donc la polarisabilité α augmentent donc la force de London augmente.

L'anomalie de T_{fus} et $T_{\text{éb}}$ pour H_2O s'explique par la présence de liaisons hydrogène, relativement intenses, en plus des liaisons de Van der Waals.

Conséquences de la liaison hydrogène : structure en double hélice de l'ADN

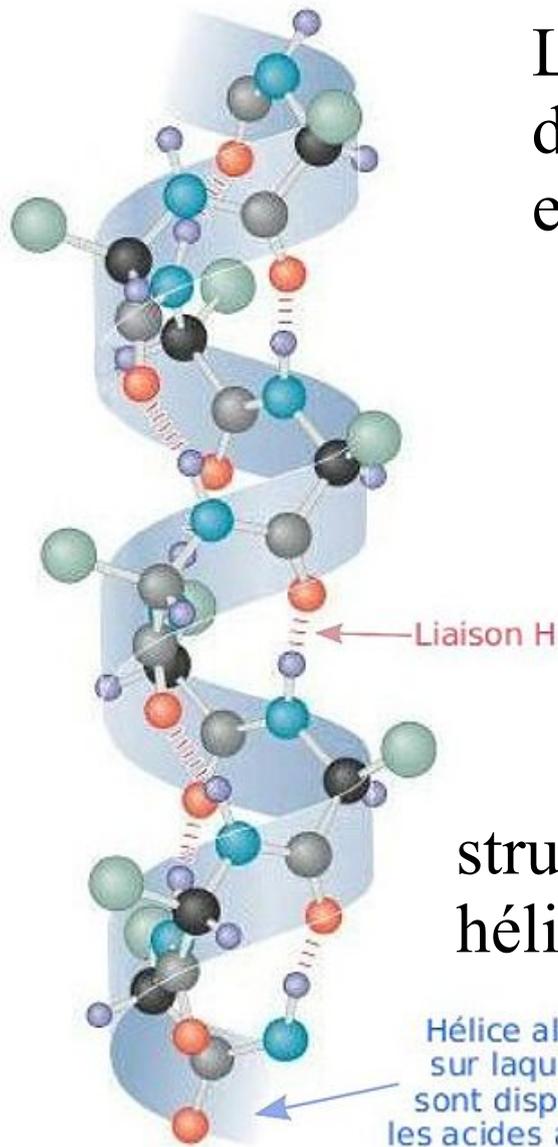


exemple : appariement
guanine-cytosine



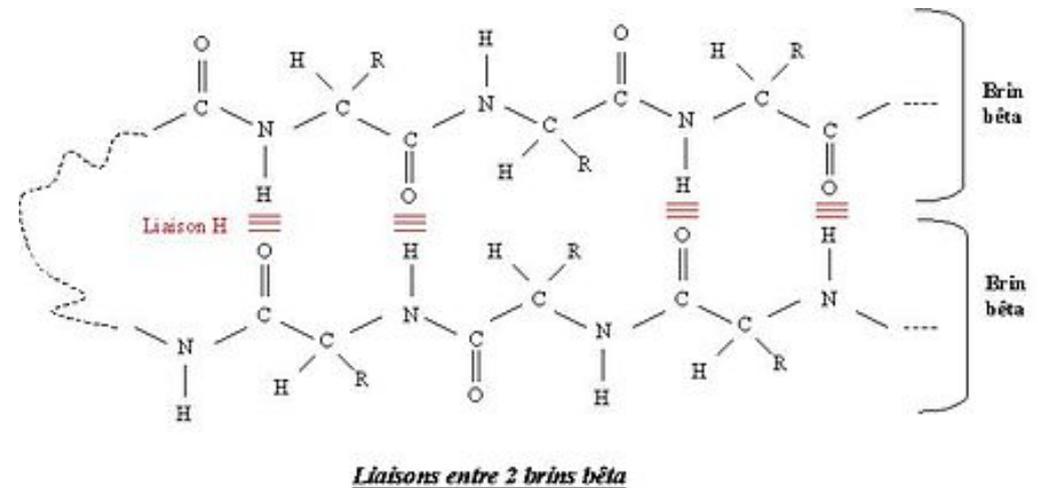
L'appariement des bases A-T et G-C de l'ADN est dû à des liaisons hydrogène.

Conséquences de la liaison hydrogène : structures secondaire et tertiaire des protéines



structure secondaire :
hélice α

Liaisons hydrogène entre les groupements amides de la liaison peptidique : $N-H \cdots O=C$, parfois entre chaînes latérales R des acides aminés



structure secondaire :
feuillet β

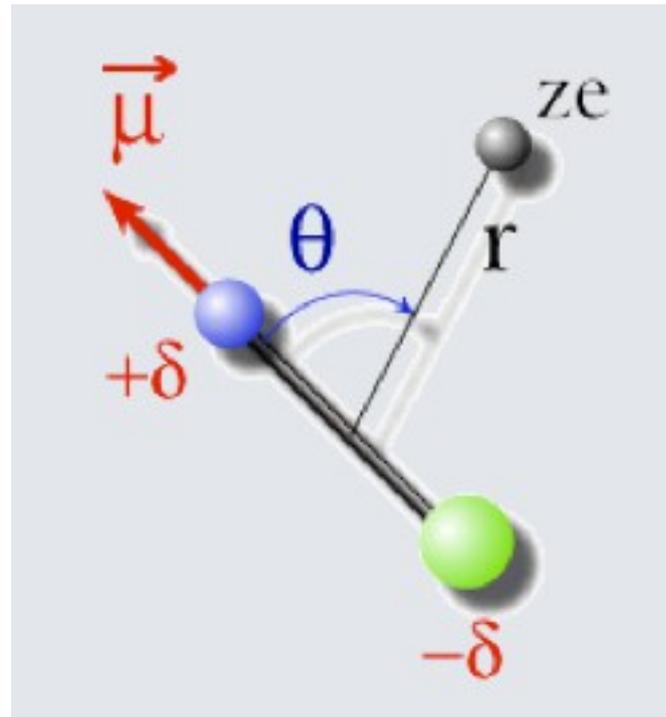
Les interactions ion-dipôle

Interactions ion-dipôle

Définition : interaction ion-dipôle

L'interaction entre un ion et un dipôle est une interaction électrostatique dépendant de l'orientation de l'axe du dipôle par rapport à l'ion et conduisant au minimum d'énergie à l'alignement du dipôle dans la direction de l'ion.

Suivant qu'il s'agit d'un cation ou d'un anion, le dipôle sera dirigé vers l'ion ou en sens contraire.



Interactions ion-dipôle

L'énergie d'interaction est donnée par :

$$W_{ion-dipôle} = -\frac{q\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

où $q = ze$ charge de l'ion et μ moment dipolaire de la molécule polaire. à la position d'équilibre, le dipôle étant aligné, $\theta = 0$ donc $\cos \theta = 1$;

$$W_{ion-dipôle} = -\frac{q\mu}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

En phase liquide ou gazeuse, les ions et dipôles étant plus ou moins libres de bouger, la moyenne sur toutes les orientations conduit à :

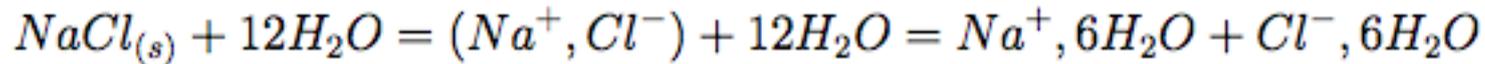
$$W_{ion-dipôle} = -\left(\frac{q\mu}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{6kT} \frac{1}{r^4}$$

Et donc une dépendance avec T : l'énergie d'interaction diminue quand la température augmente.

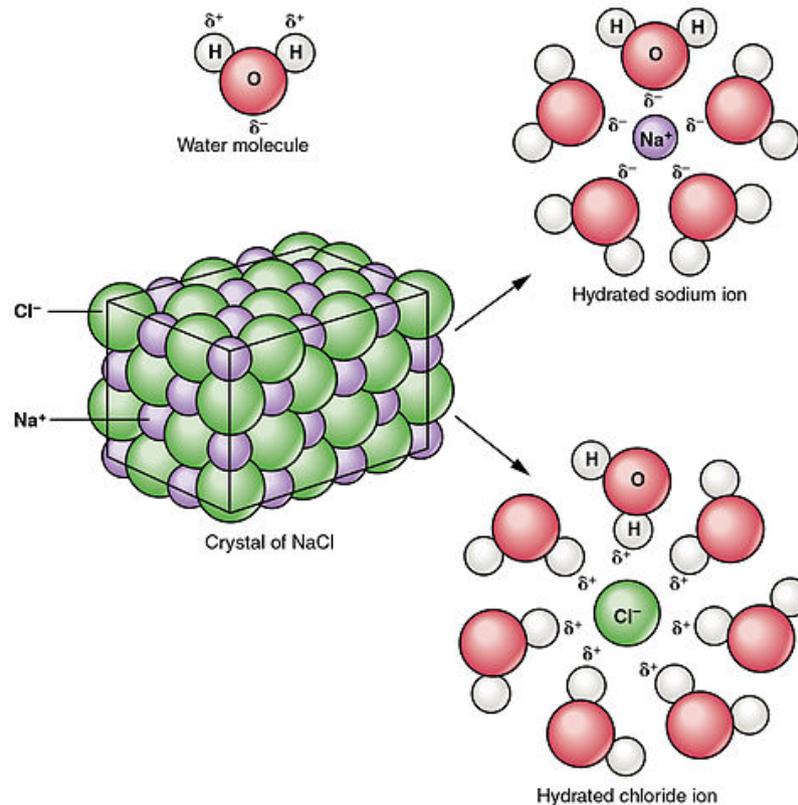
Ordre de grandeur : 40-600 kJ.mol⁻¹

Application des interactions ion-dipôle : solvatation des ions dans les solvants polaires

Lors de la dissolution d'un composé ionique dans un solvant polaire, par exemple l'eau, l'interaction ion-dipôle favorise la dissolution et la séparation des paires cation-anion.



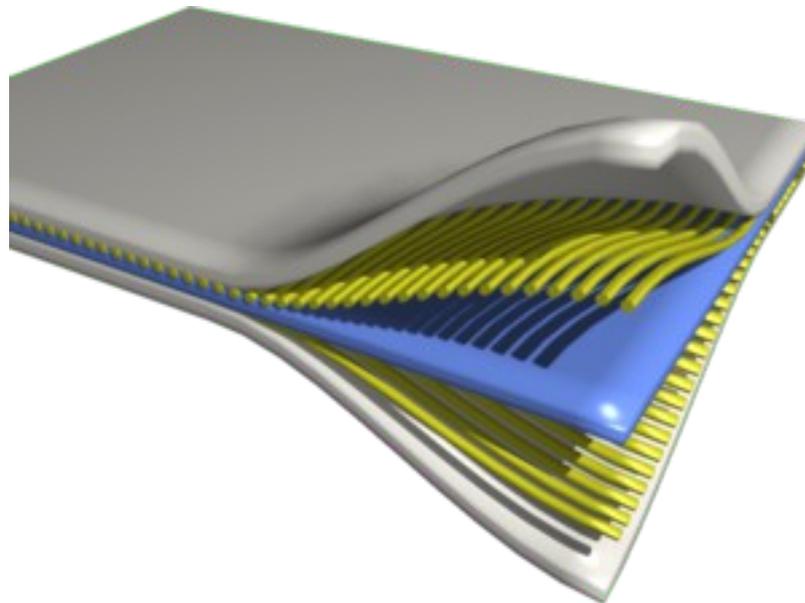
L'orientation des molécules de solvant dépend de la charge de l'ion (cation ou anion).



Les matériaux

Qu'est-ce qu'un matériau ?

- Un matériau est un solide qui a été choisi, voire synthétisé exprès, et mise en forme, dans le but d'une application précise requérant certaines propriétés physiques.
- On distingue les *matériaux de structure* et les *matériaux fonctionnels*.



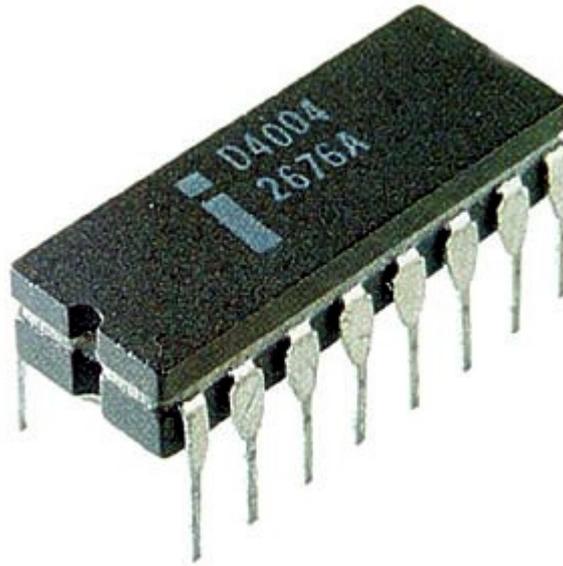
Matériaux de structure

Propriétés	Catégorie d'usage
propriétés mécaniques : résistance...	matériaux de construction
mise en forme possible par moulage	plastiques (objets moulés...)

Matériaux fonctionnels

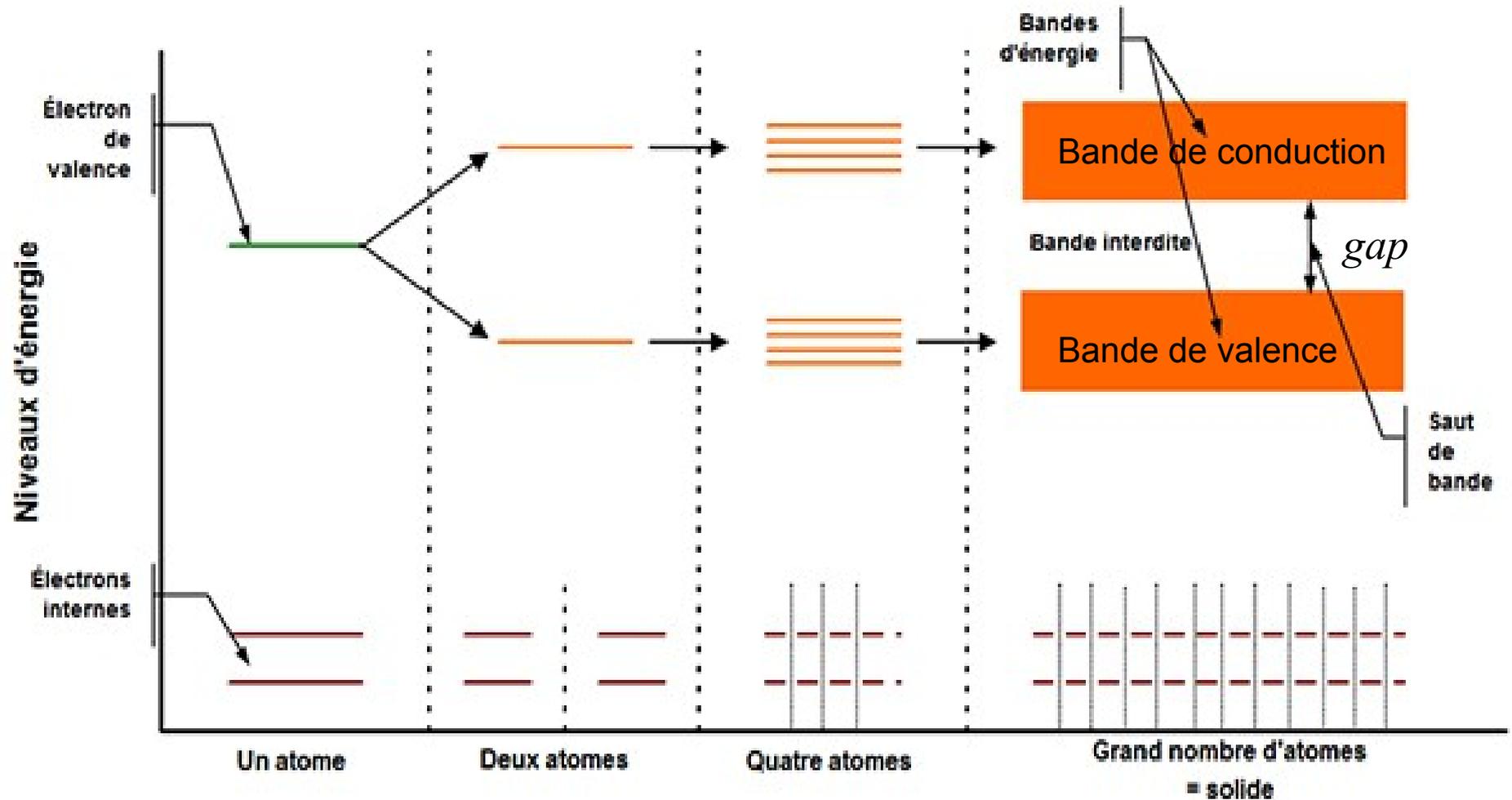
Propriétés Catégorie d'usage	
propriétés électriques : conduction de l'électricité	câbles électriques
propriétés magnétiques	aimants, disques durs...
propriétés optiques : transparence	vitres
propriétés thermiques : conducteurs ou isolants de la chaleur	isolants thermiques

Métaux, semi-conducteurs et isolants : propriétés électriques



Métaux, semi-conducteurs et isolants

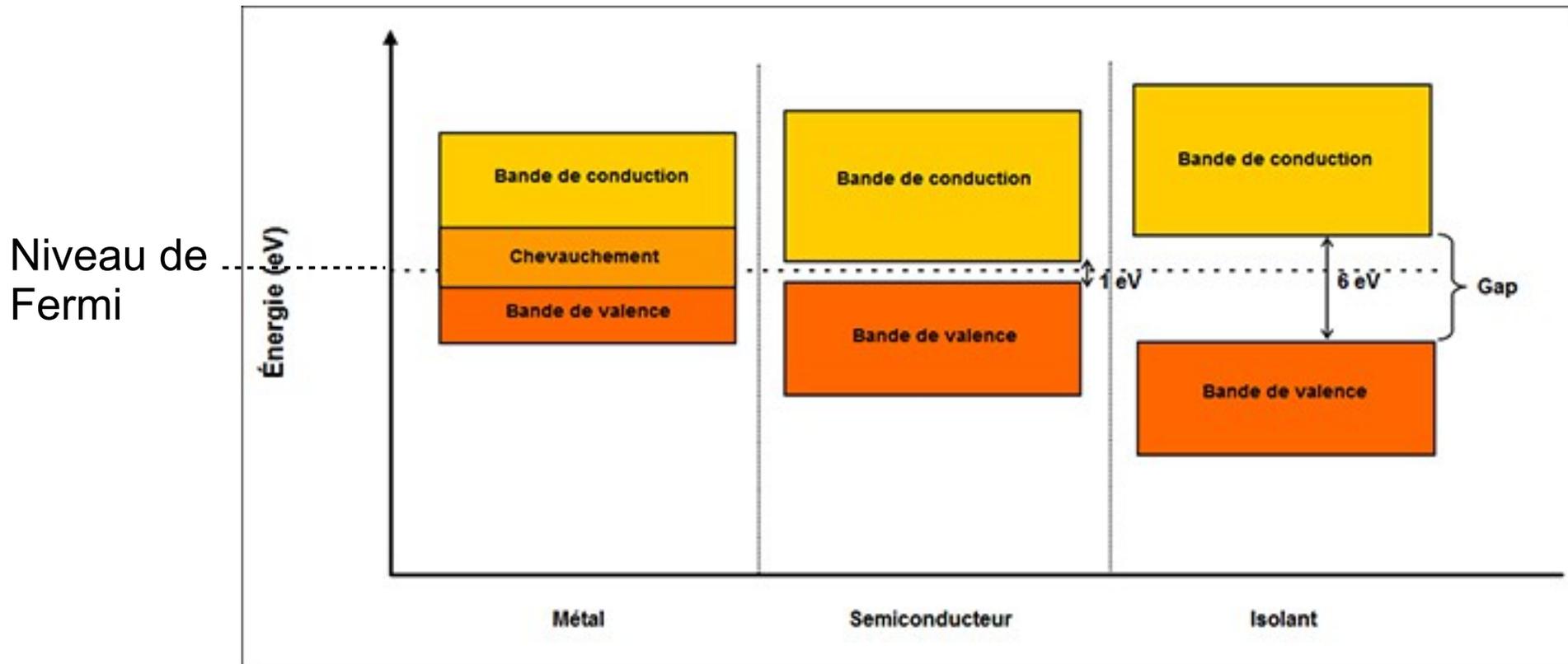
Bande de conduction et bande de valence.



Métaux, semi-conducteurs et isolants

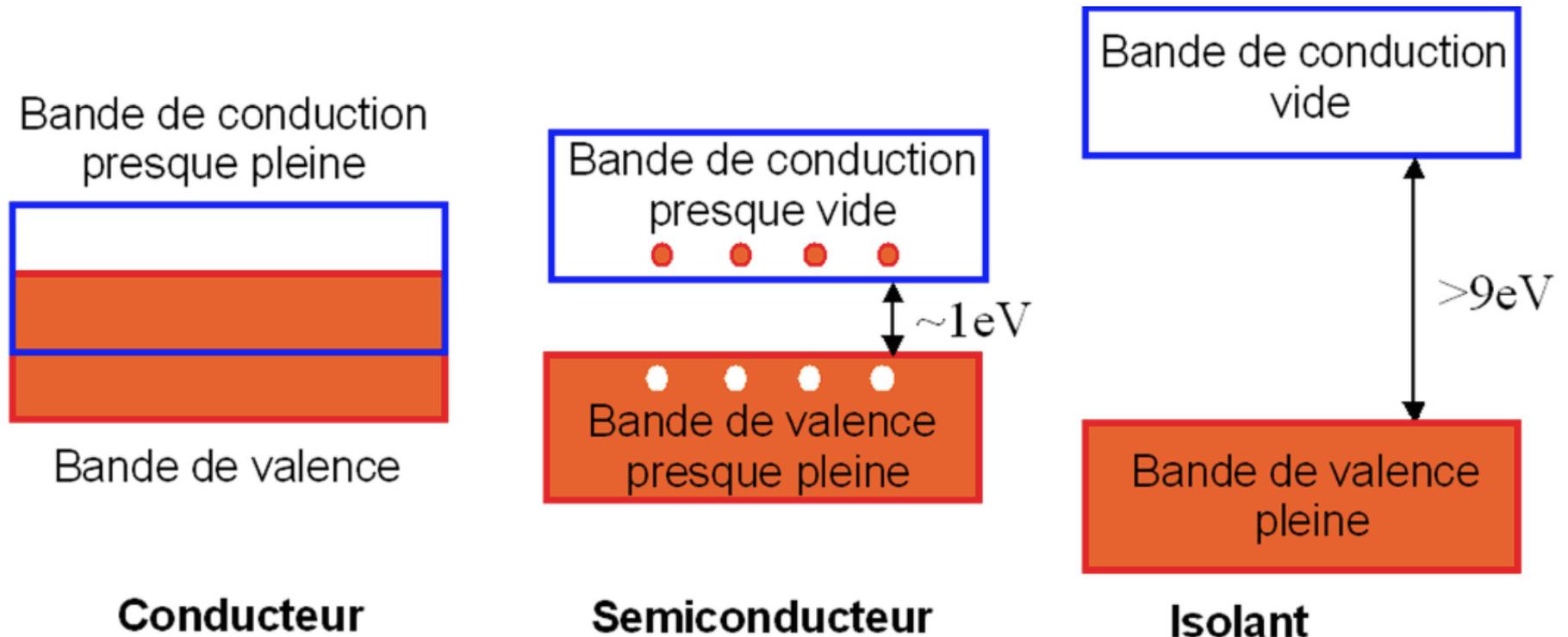
Bande de conduction et bande de valence .

Niveau de Fermi



Métaux, semi-conducteurs et isolants

occupation des bandes par les électrons



Source : Optique pour l'ingénieur

http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_02.html

Licence libre GNU FDL : <http://www.optique-ingenieur.org/fr/a-propos/licence>

Métaux, semi-conducteurs et isolants

Définitions :

- métal : solide conduisant l'électricité (pas de gap).
*propriété : sa résistivité électrique **augmente** quand la température augmente.*
- semi-conducteur : solide ayant les caractéristiques d'un isolant mais pouvant faiblement conduire l'électricité (gap faible 1 eV).
*propriété : sa résistivité électrique **diminue** quand la température augmente.*
- isolant : solide ne conduisant pas l'électricité (gap important > 9 eV).

Métaux : propriétés mécaniques

Propriétés mécaniques : dureté, ductilité etc.

Elles sont très variables :

➤ dureté :

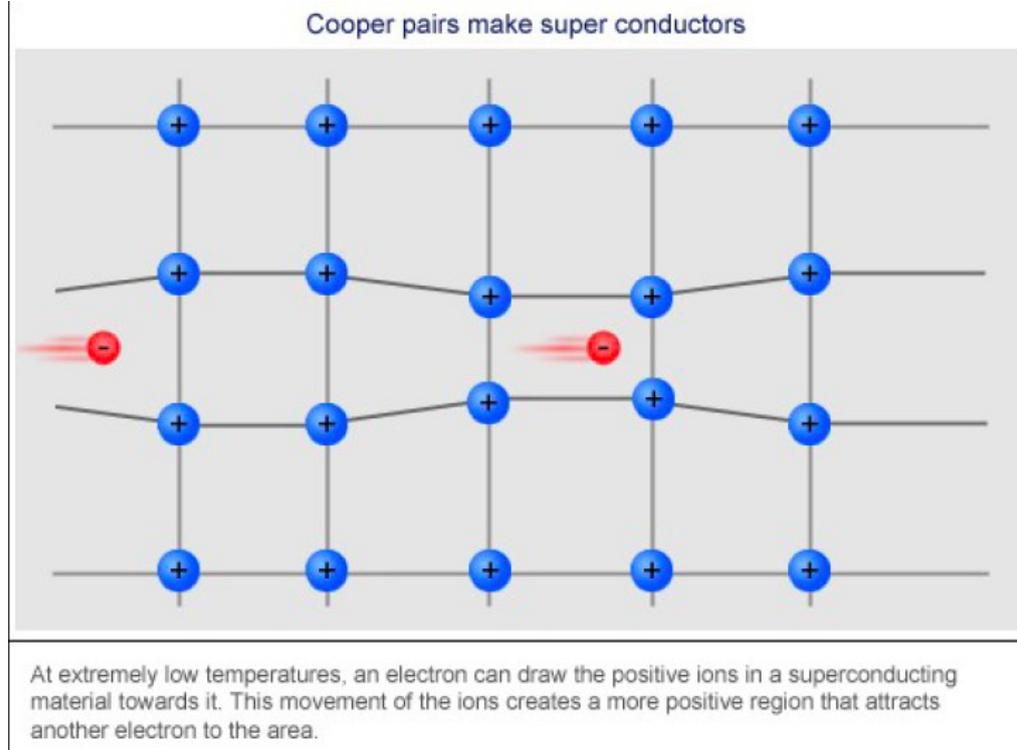
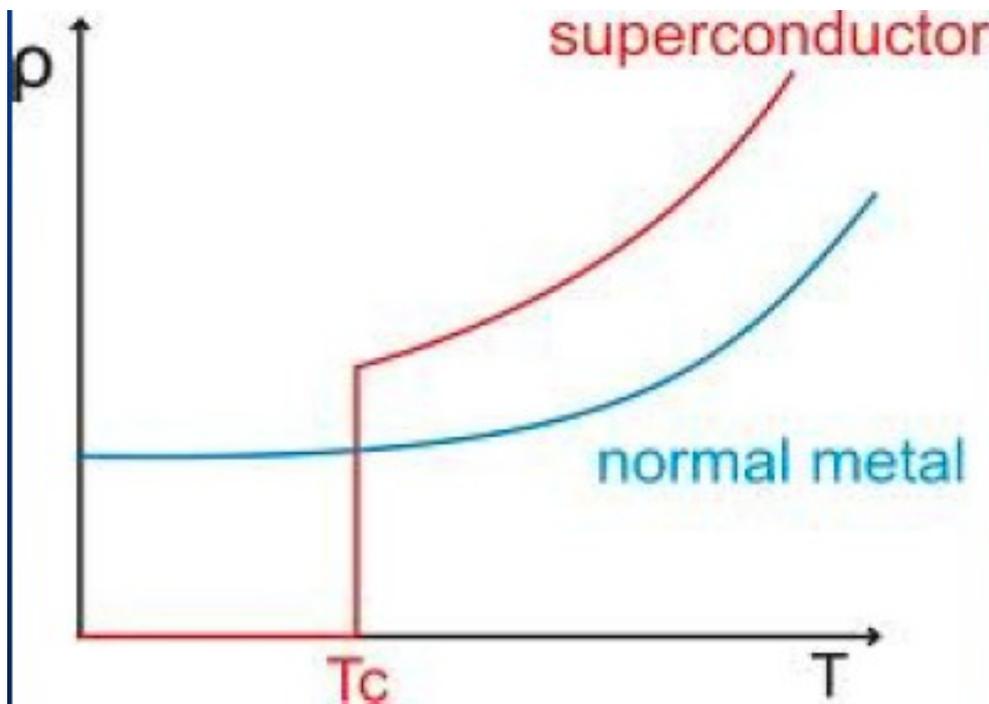
- acier : très dur
- plomb : mou
- sodium : très mou (se coupe au couteau)

➤ ductilité :

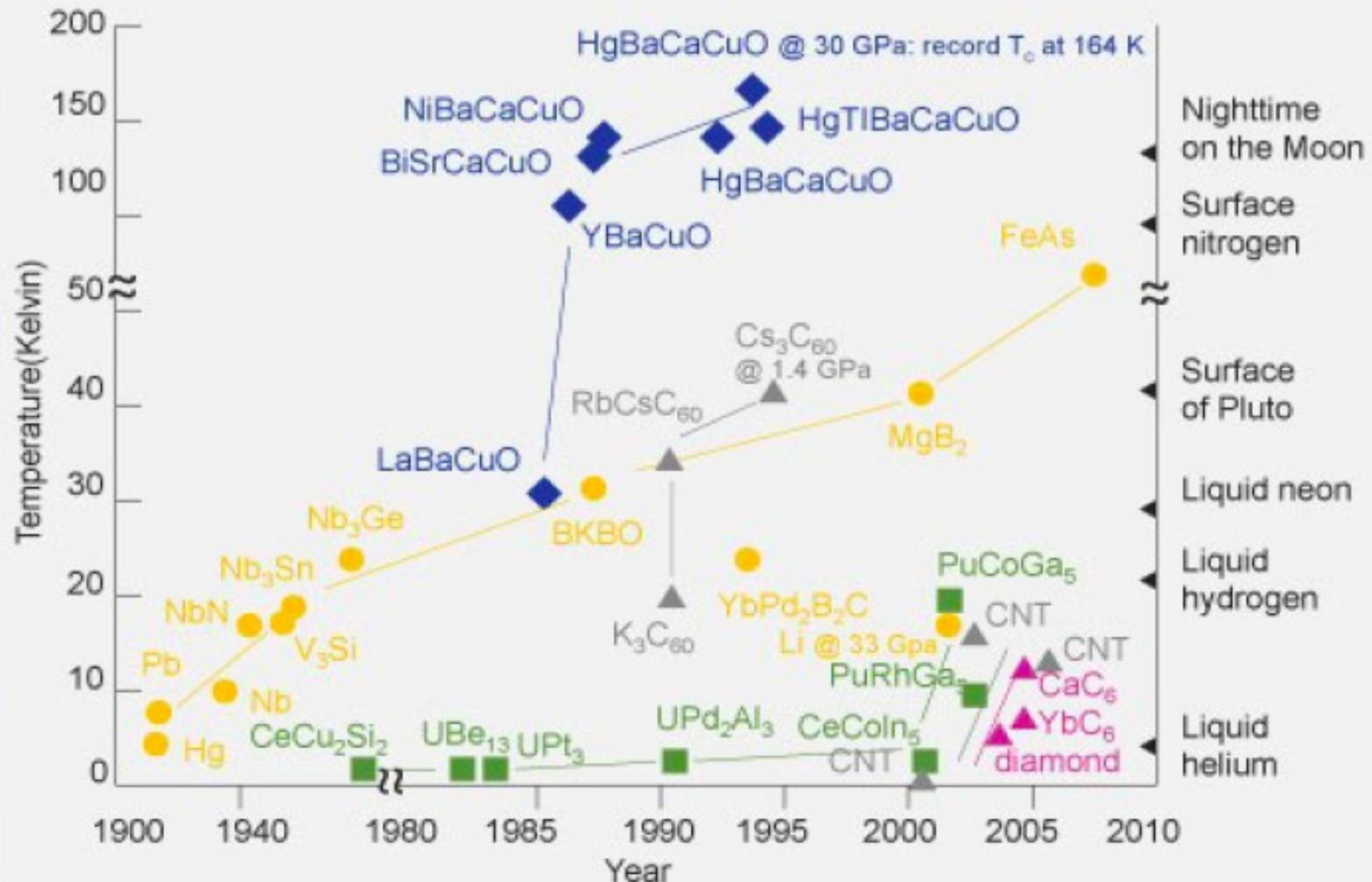
- cuivre, or : très ductiles (ex. fils de cuivre)

Supraconducteurs

- L'électricité y circule sans résistance !
donc sans perte par effet Joule !
> permettrait de stocker l'électricité en la faisant circuler indéfiniment dans des boucles



Supraconducteurs



Céramiques traditionnelles

Céramique traditionnelle : argile cuite

argile = aluminosilicate
ex. kaolinite

Céramique technique :

- oxydes : oxyde d'aluminium, oxyde de zirconium ;
- non-oxydes : carbures, borures, nitrures, céramiques composées de silicium et de métaux
- céramiques composites (CMC) : combinaison des oxydes et des non-oxydes.

Exemple de CMC :

Coussinets céramiques de paliers de diamètres de 100 à 300 mm en CMC pour de grandes pompes.

Photo: MT Aerospace AG, Augsburg



Céramiques techniques

Céramique traditionnelle : argile cuite

argile = aluminosilicate

ex. montmorillonite $(\text{Na})_{0,6}(\text{Al}_{3,4}, \text{Mg}_{0,6})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Céramique technique :

- oxydes : oxyde d'aluminium, oxyde de zirconium ;
- non-oxydes : carbures, borures, nitrures, céramiques composées de silicium et de métaux
- céramiques composites (CMC) : combinaison des oxydes et des non-oxydes.

Exemple de CMC :

Coussinets céramiques de paliers de diamètres de 100 à 300 mm en CMC pour de grandes pompes.

Photo: MT Aerospace AG, Augsburg



Verres

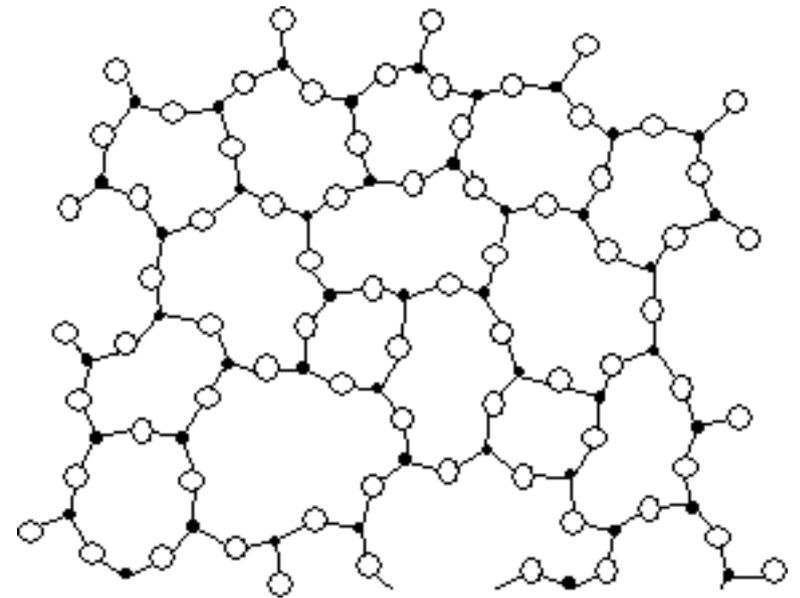
Définition :

Un verre est un solide *amorphe* transparent, constitué majoritairement de silice (SiO_2) parfois additionnée de fondants.

- Dans un verre, les atomes forment un *réseau non périodique*.

Ce n'est pas un cristal.

- Le verre des vitres contient comme fondant le sodium et le calcium (verre sodocalcique).



Verre : silice (SiO_2) amorphe

Les verres borosilicates, très résistants au choc thermique, sont utilisés dans la vaisselle en Pyrex par exemple.

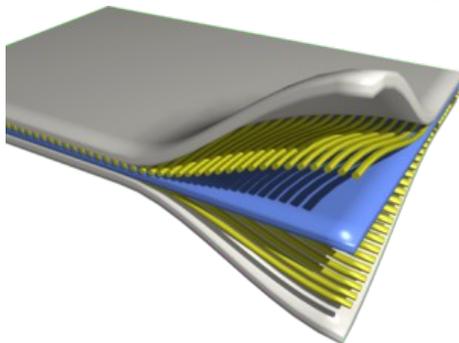
Matériaux composites

Définition :

Un matériau composite est constitué généralement de 2 matériaux non miscibles : une matrice et un renfort, l'ensemble possédant des propriétés nouvelles par rapport à chaque constituant.

La matrice est souvent une matrice polymère nommée résine (ex. polyester).

Le renfort est un ensemble ou tissu de fibres de verre ou de carbone.



Airbus : composite
nommé « glare »
(aluminium et fibres
de verre)



coque de voilier :
composite avec résine
polyester ou époxy



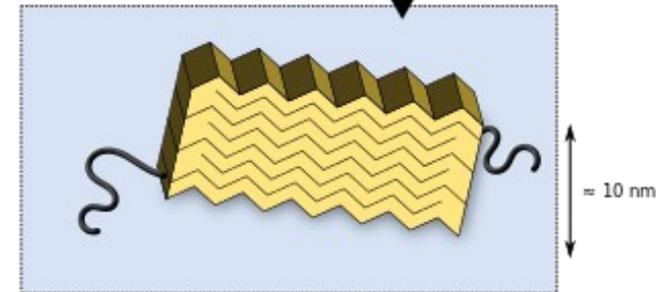
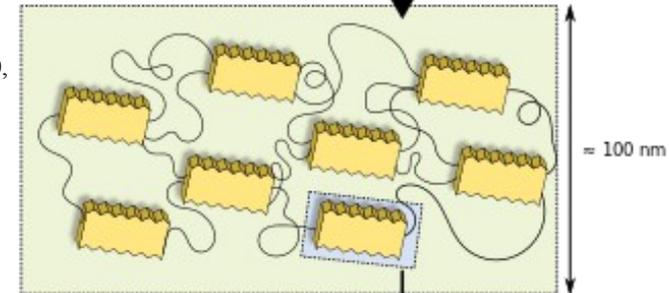
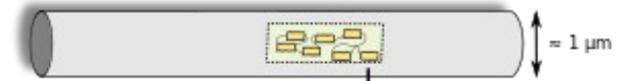
Matériaux biomimétiques

Définition : matériaux inspirés de matériaux naturels (bioinspiration)



Par Phil — Tetragnatha web Uploaded by Jacopo Werther, CC BY 2.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=25419675>

Soies d'araignée :
résistance mécanique
et contractilité



Velcro :
inspiré par la
bardane



Par Jeantosti, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=20387351>

Crédits des illustrations

- la plupart des illustrations proviennent de la banque d'images libres Wikimedia Commons (<http://commons.wikimedia.org>) ou de Wikipedia (<http://fr.wikipedia.org>)
 - licence Creative Commons BY-SA
 - ou Domaine public
- certaines illustrations proviennent d'UEL, Université En Ligne <http://uel.unisciel.fr> (du portail UNISCIEL : l'Université Numérique des Sciences en Ligne : <http://unisciel.fr>)
 - licence Creative Commons BY-NC-SA 3.0 FR
- d'autres illustrations ont été créées par l'auteur