

LES ÉTATS PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

PLAN



- **GENERALITES**

- **FORCES INTERMOLÉCULAIRES**
 - ◆ **Forces d'attraction intermoléculaire**
 - interactions dues aux dipôles et liaisons hydrogène
 - ◆ **Forces de répulsion intermoléculaire**

- **AGITATION MOLÉCULAIRE ET MOUVEMENT BROWNIEN**

- **ÉNERGIE TOTALE D'UNE MOLÉCULE ET ÉTATS PHYSIQUES DE LA MATIÈRE : GAZEUX, LIQUIDE, SOLIDE**

LES ÉTATS PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

- **CORPS PUR** : assemblage d'un très grand nombre de molécules identiques
- **QUANTITÉ D'UN CORPS PUR**
 - ◆ compter le nombre de molécules qui le composent
 - ◆ "**mole**": \mathcal{N} molécules, avec \mathcal{N} nombre d'Avogadro ($\mathcal{N} = 6,02 \cdot 10^{23}$)
abréviation = mol (mmol, μ mol, ...)
 - ◆ "**masse molaire**" = masse de 1 mole d'un corps pur, exprimée en daltons (1/12 de la masse de l'atome de C12)
- **DIFFÉRENTS ÉTATS CONTIENNENT LES MÊMES MOLÉCULES**

La différence de "comportement" est due aux différences de liaisons intermoléculaires.

Les molécules sont soumises à deux tendances opposées :

■ **Tendance au rassemblement :**

- ◆ **forces d'attraction intermoléculaire (*forces de Van der Waals*) :**
 - . essentiellement électrostatiques
 - . dues à la présence de charges (ionisation) ou de dipôles
- ◆ **forces de répulsion intermoléculaire (*forces de Born ou de Pauli*) :**
 - . enchevêtrement des nuages électroniques
- ◆ résultante de ces forces : **forces de liaison**

■ **Tendance à la dispersion :**

Phénomène d'agitation "thermique", désordonnée (*mouvement brownien*)
énergie cinétique moyenne est proportionnelle à la température absolue

(la constante de proportionnalité est la **constante de Boltzmann $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$**)

ENERGIE DE LIAISON

Energie qu'il faut fournir pour séparer deux molécules, pour les amener de leur distance actuelle (r_0 , rayon de Van der Waals) à l'infini (eV à l'échelle moléculaire et kJ.mol⁻¹ à l'échelle macroscopique).

L'énergie de liaison dépend de la somme des forces d'attraction (qui diminuent en $1/r^7$) et des forces de répulsion (qui diminuent en $1/r^{13}$)

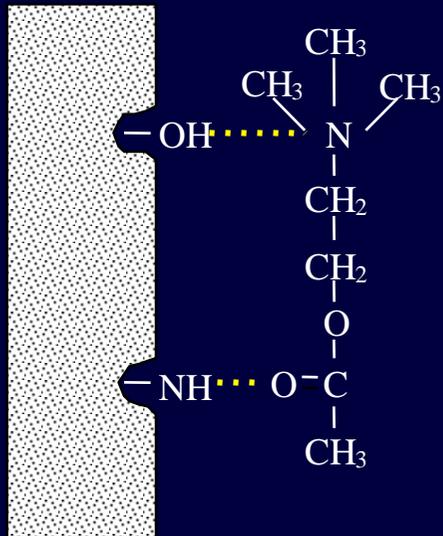
r_0 : distance inter-moléculaire

FORCES D'ATTRACTION **INTER-MOLÉCULAIRES**

forces de liaison physique (Van der Waals), de "faible énergie" (0,5 à 20 kJ.mol⁻¹), d'interactions réversibles

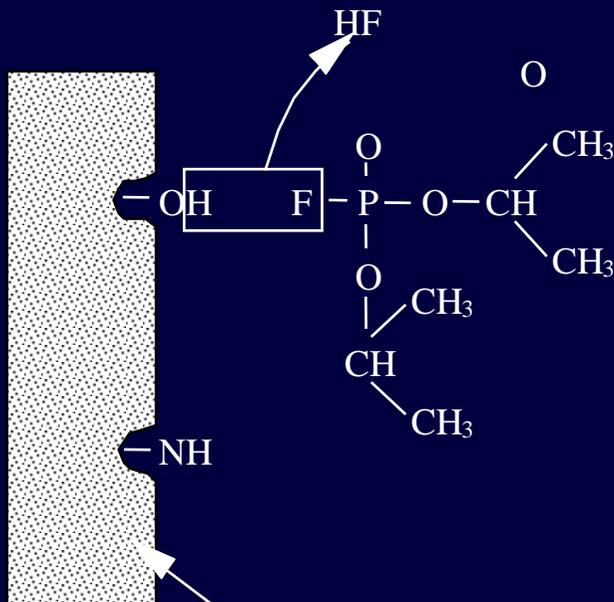
par opposition aux

forces de liaison chimique (covalente ou ionique), de "forte énergie" (400 - 800 kJ.mol⁻¹), d'interactions **intra**-moléculaires, "figeant" l'édifice moléculaire.



Acétylcholine
15 kJ/mole

électrostatique



Di-isopropyl-Fluoro-Phosphate
300 kJ/mole

liaison covalente

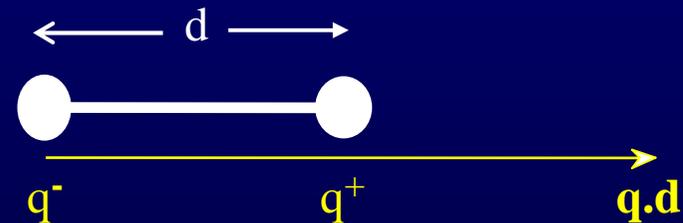
Acétylcholinestérase

LES DIPÔLES ÉLECTRIQUES

- Molécules **électriquement neutres** mais dissymétrie de la répartition des charges positive et négative sur des groupes d'atomes constitutifs d'une molécule
- **Moment dipolaire**: grandeur vectorielle, orientée de la charge négative (q^-) vers la charge positive (q^+), espacées d'une distance d , de module $q \cdot d$ (*Coulomb.mètre; C.m*)

- **3 catégories de dipôles:**

- ⇒ permanents
- ⇒ induits
- ⇒ instantanés

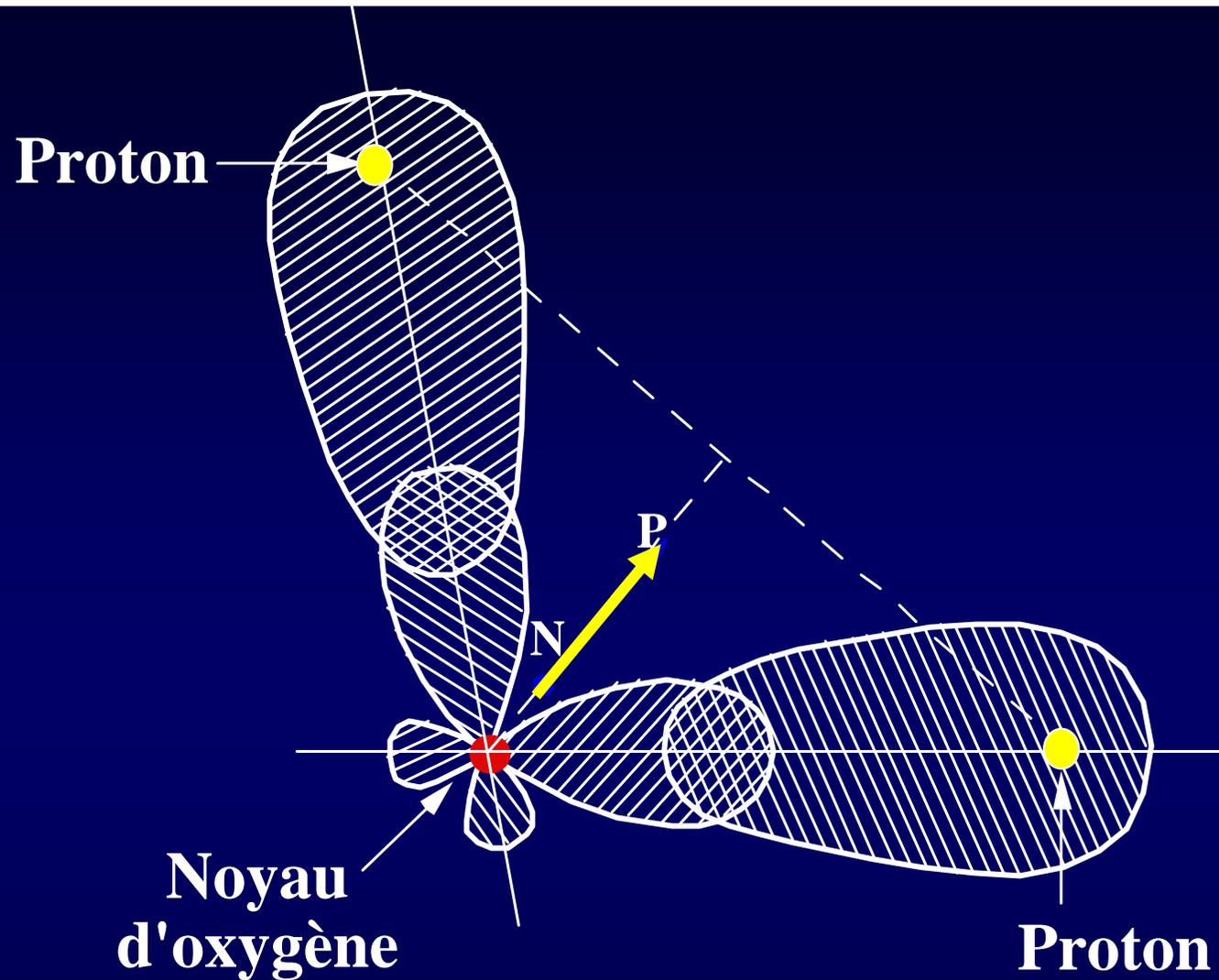


DIPÔLES PERMANENTS (ex. : molécules polaires)

Lorsqu'un atome hydrogène, lié à un atome électronégatif et de petite taille (O-H, N-H), se trouve à proximité d'un autre atome électronégatif, il se forme une liaison électrostatique, plus forte que celle des autres interactions dipôle - dipôle, appelée "Liaison hydrogène".

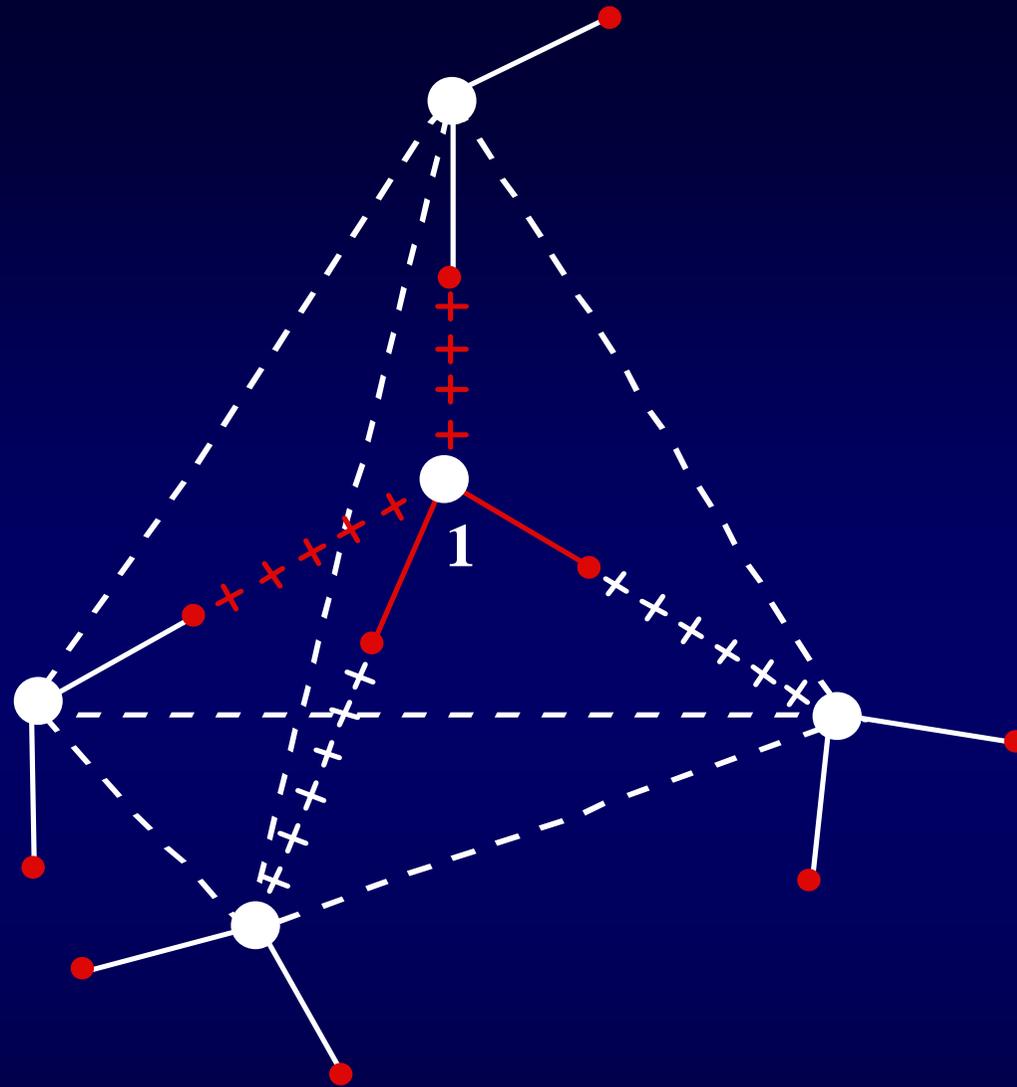
Les atomes de N, O et F sont respectivement porteurs de 1, 2 et 3 doublets non liants, préférentiellement localisés dans certaines directions. La liaison hydrogène est donc orientée.

	CO	HCl	NH ₃	H ₂ O
Moment Dipolaire ($\approx 10^{-30}$ C.m)	0,12	1,03	1,50	1,84



SCHEMA DE LA MOLECULE POLAIRE H₂O

Les régions hachurées représentent les domaines de localisation des deux **électrons p** de l'oxygène et des deux **électrons s** des atomes hydrogène



STRUCTURE TETRAEDRIQUE DE LA GLACE

Les liaisons hydrogène sont figurées par des croix

● hydrogène ● oxygène

Quelques conséquences des liaisons hydrogène

Températures de fusion et d'ébullition élevées

Viscosité élevée (le glycérol possède 3 groupes OH dans sa molécule)

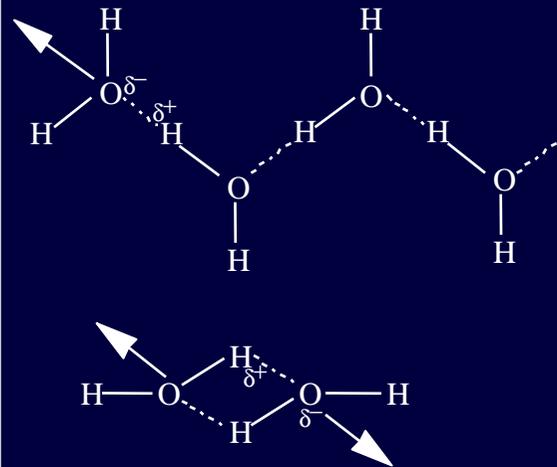
Solubilité mutuelle des composés polaires (alcool et eau)

Dureté (le saccharose présente 8 groupes OH dans sa molécule)

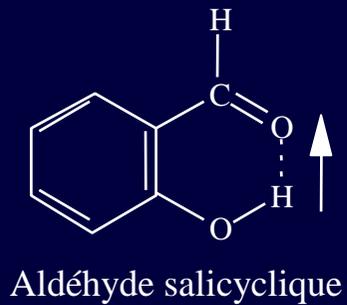
Chélation (liaison hydrogène entre 2 parties de la même molécule)

EXEMPLES DE LIAISONS HYDROGÈNE

EAU



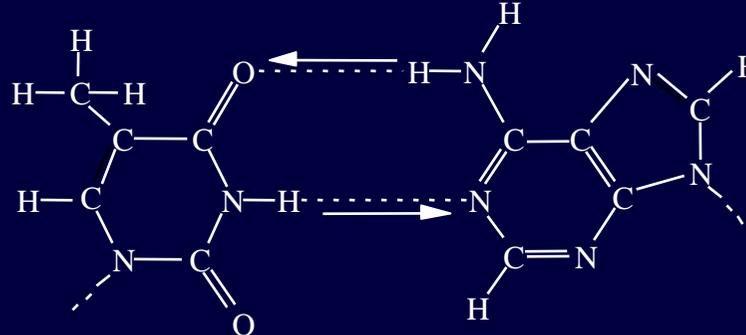
CHELATION



MOLECULE DE DNA

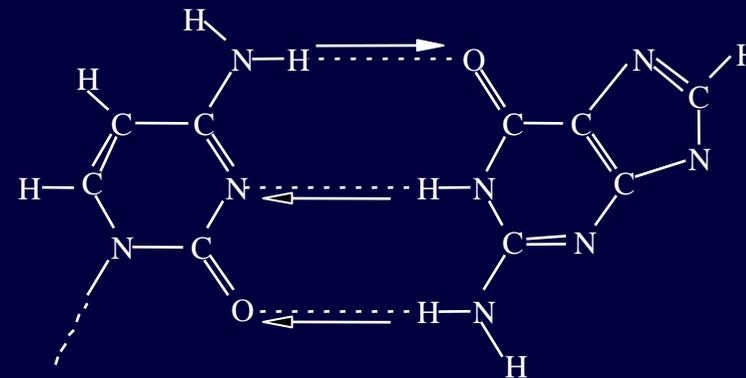
Pyrimidines

Purines



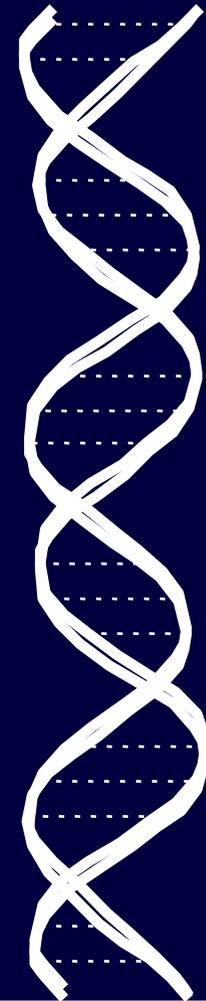
Thymine

Adénine



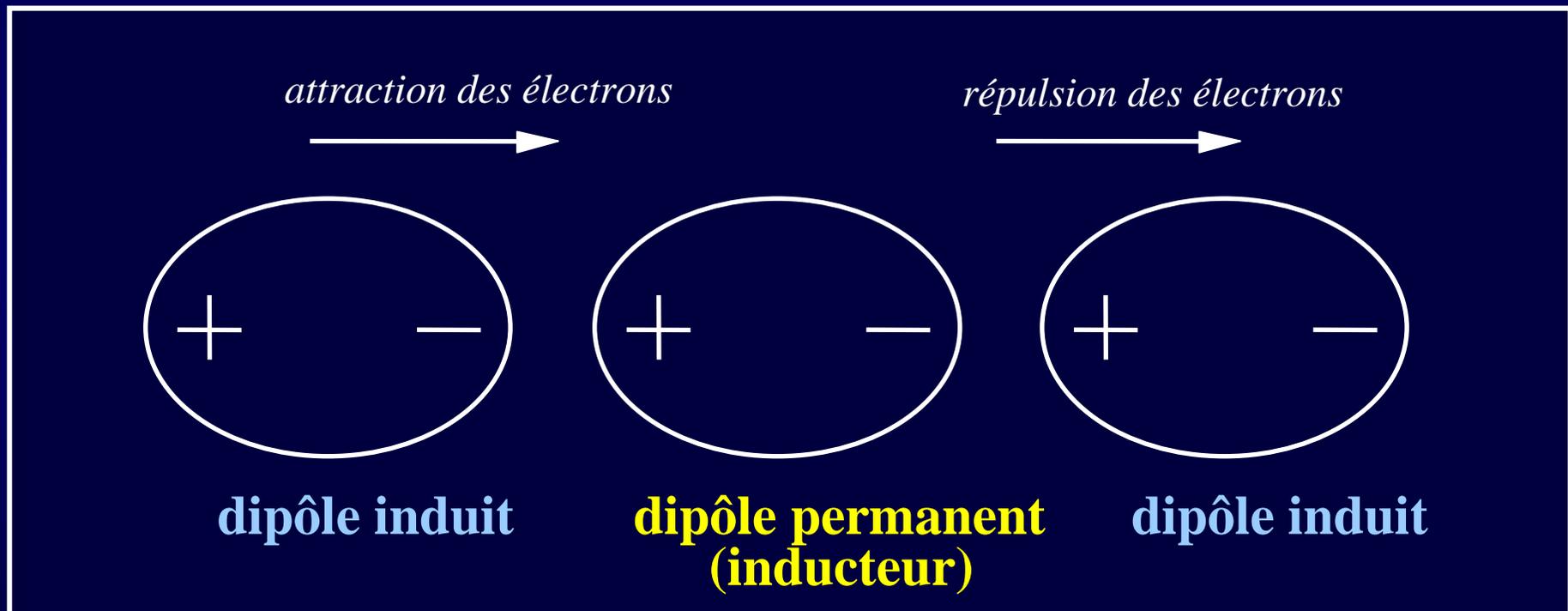
Cytosine

Guanine

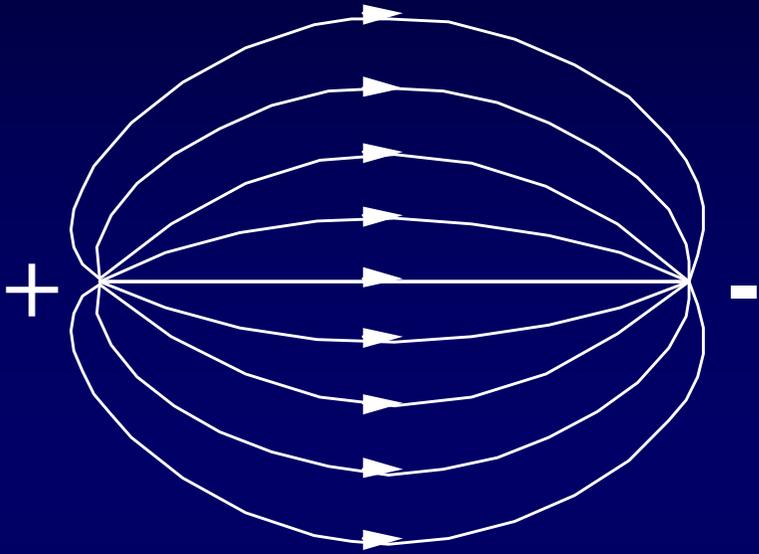


DIPÔLES INDUITS (ex : mélanges de gaz ou solutions)

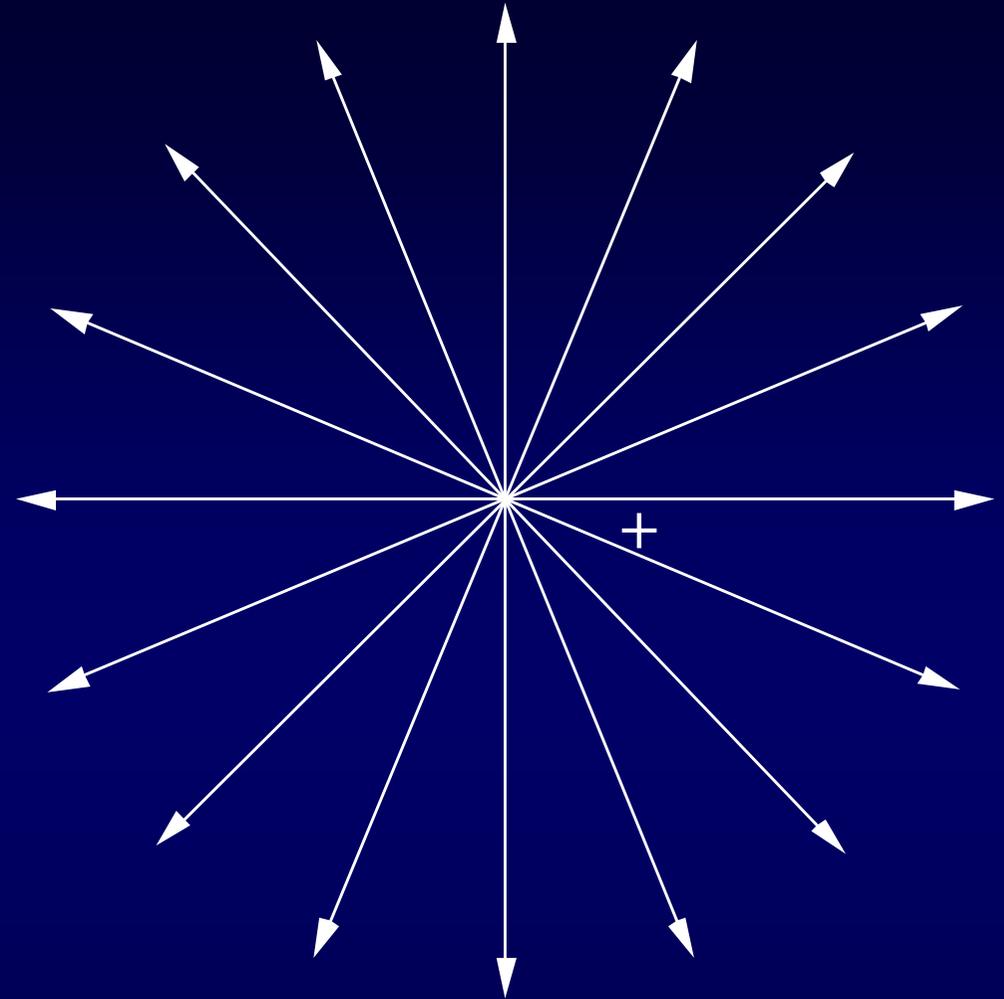
Molécule dont la répartition spatiale des électrons devient dissymétrique **sous l'action du champ électrique d'un dipôle permanent (ou d'un ion)**



L'intensité du dipole dépend de l'intensité du champ et de la polarisabilité de la molécule



dipôle



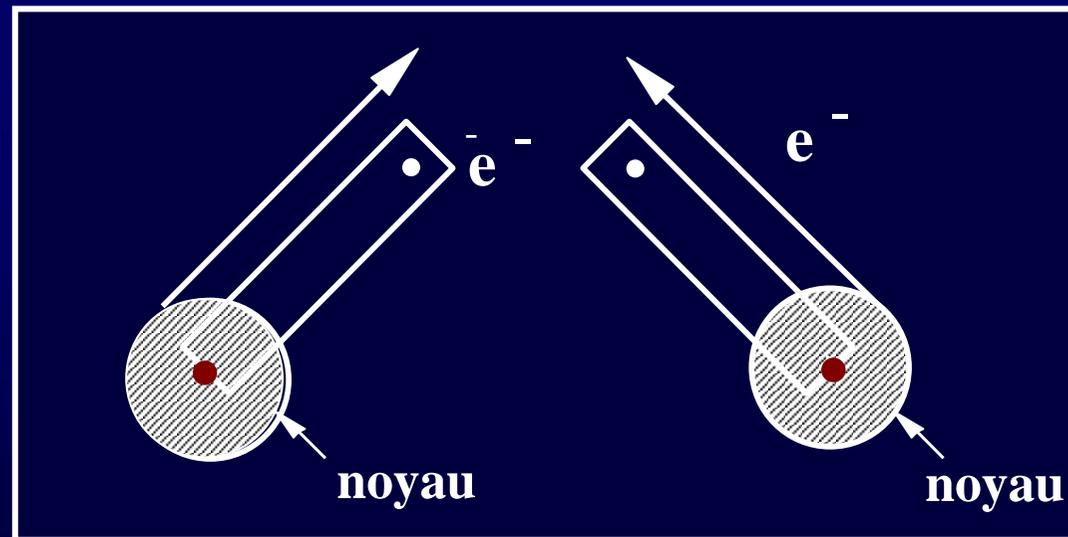
ion

**LIGNES DE FORCE DU CHAMP ELECTRIQUE CRÉÉ
PAR UNE MOLECULE DIPOLE ET PAR UN ION**

DIPÔLES INSTANTANÉS (ex : gaz rares)

La répartition du nuage électronique n'est symétrique qu'en moyenne dans le temps et des **dissymétries "instantanées"**, dues aux mouvements des électrons à l'intérieur de la molécule, durant un temps très court, peuvent induire des **"dipôles instantanés"**.

Les mouvements d'électrons sont assimilables à de petits dipôles. Les forces attractives (**forces de London**) sont "électrodynamiques", le dipôle moyen est nul.



Dipôle instantané : l'électron négatif et le noyau positif forment un dipôle dont l'orientation varie dans le temps.

Contribution partielle des liaisons à l'état liquide

	dipôle Hydrogène	dipôle Induit	dipôle Instantané
Eau (H ₂ O)	51 %	42 %	7 %
CH ₃ -COOH	43 %	14 %	43 %
R-(CH ₂)-CH ₃	0 %	0 %	100 %

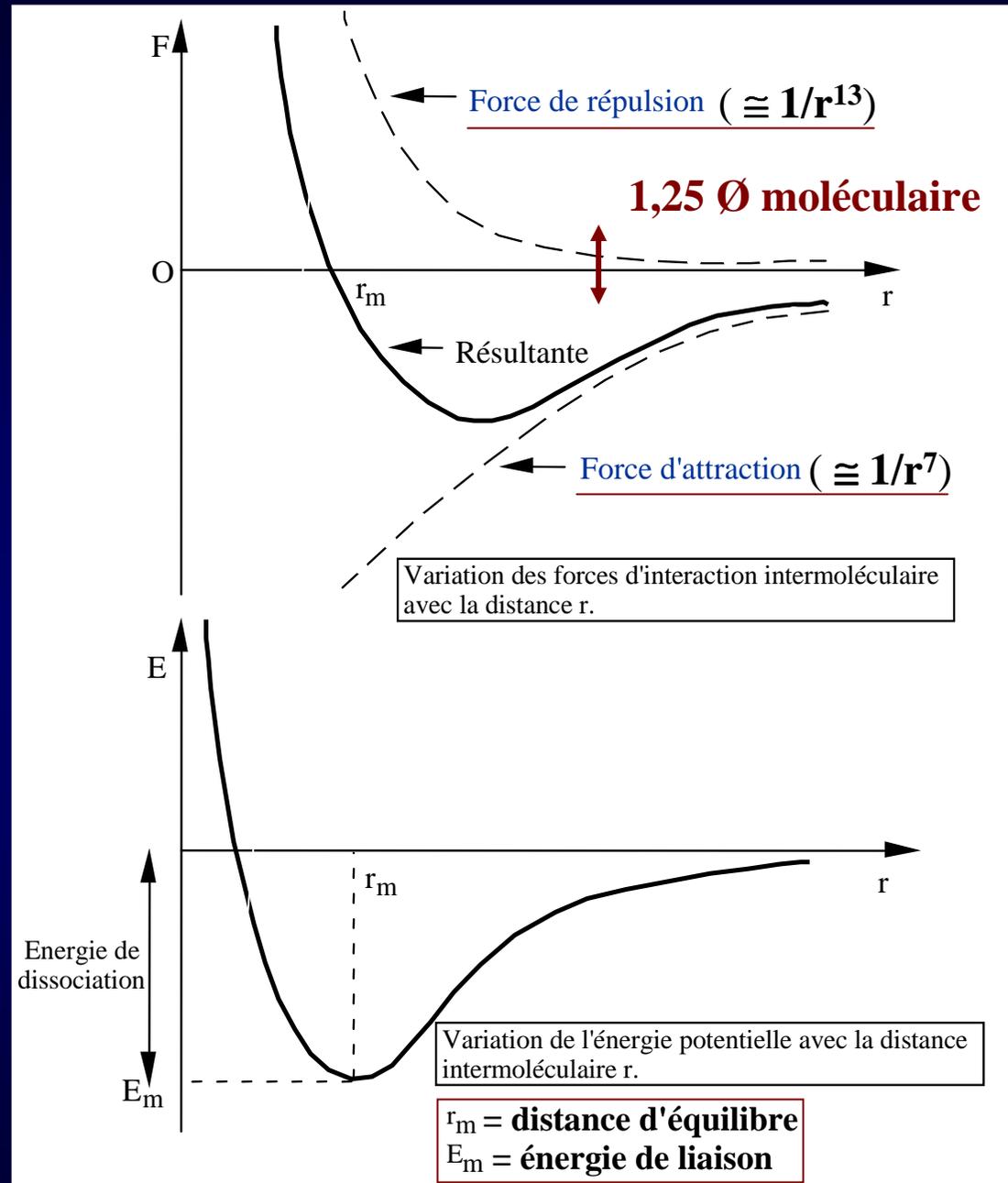
LES FORCES DE RÉPULSION INTERMOLÉCULAIRES

- **Les forces d'attraction** entre dipôles n'agissent qu'à très courte distance (3 à 4 diamètres moléculaires) et **décroissent en $1/r^7$** .
- Les molécules ne peuvent cependant se rapprocher indéfiniment en raison de l'interpénétration des nuages électroniques et de la répulsion des noyaux entre eux.
- **Les forces de répulsion (dites Born ou de Pauli)** décroissent encore plus vite avec la distance (**variation en $1/r^{13}$**) que les forces d'attraction et sont négligeables au delà d'une distance égale à environ 1,25 diamètre moléculaire

F, force de liaison intermoléculaire

E, énergie potentielle du système

$$F = - d E / d r$$



Forces de liaison intermoléculaire

- Les forces attractives et répulsives s'équilibrent pour une distance donnée (*rayon de Van der Waals*). Il s'agit d'une position moyenne, car les molécules se déplacent en permanence.
- L'énergie potentielle du système est alors à son minimum.

Atome	rayon de Van der Waals (Å)
H	1,2
N	1,5
O	1,4
P	1,9
S	2,85

TENDANCE A LA DISPERSION : **AGITATION MOLÉCULAIRE**

Mouvement brownien :

- Agitation incessante, désordonnée des grains de poussière dans le rayon de soleil éclairant une pièce sombre
- "Danse" de particules microscopiques (des milliards d'atomes) en suspension dans un liquide

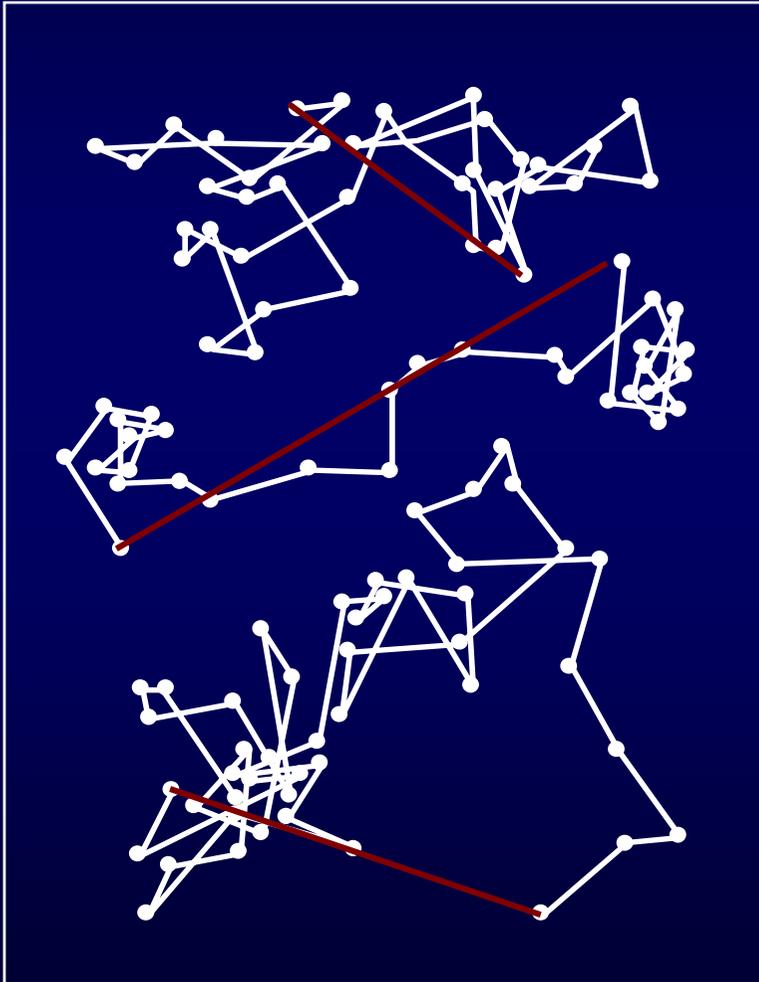
Expression macroscopique de l'agitation moléculaire (A. Einstein, J. Perrin):

Le libre parcours **moyen** (distance fixe par unité de temps) témoigne d'une énergie cinétique **moyenne** directement proportionnelle à la température **absolue**.

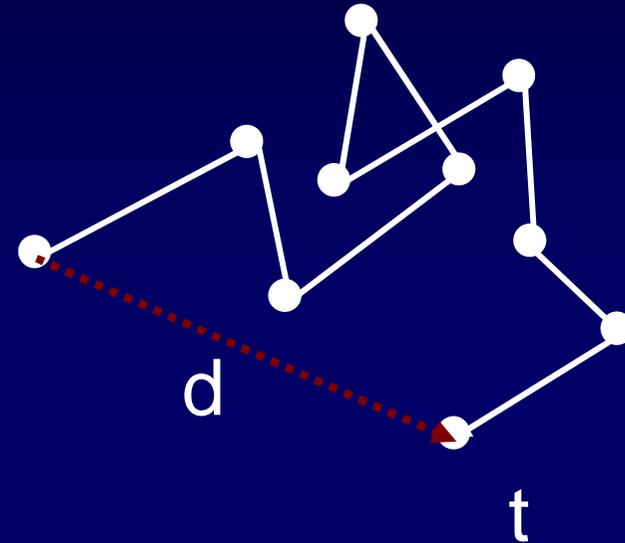
La constante de proportionnalité fait intervenir la constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Joule par degré ou $J.K^{-1}$)

MOUVEMENT BROWNIEN

Chaque segment de droite correspond au **libre parcours** entre 2 chocs particulaires



$t = 0$



d , distance parcourue au bout du temps t

$$d = \sqrt{6 D t}$$

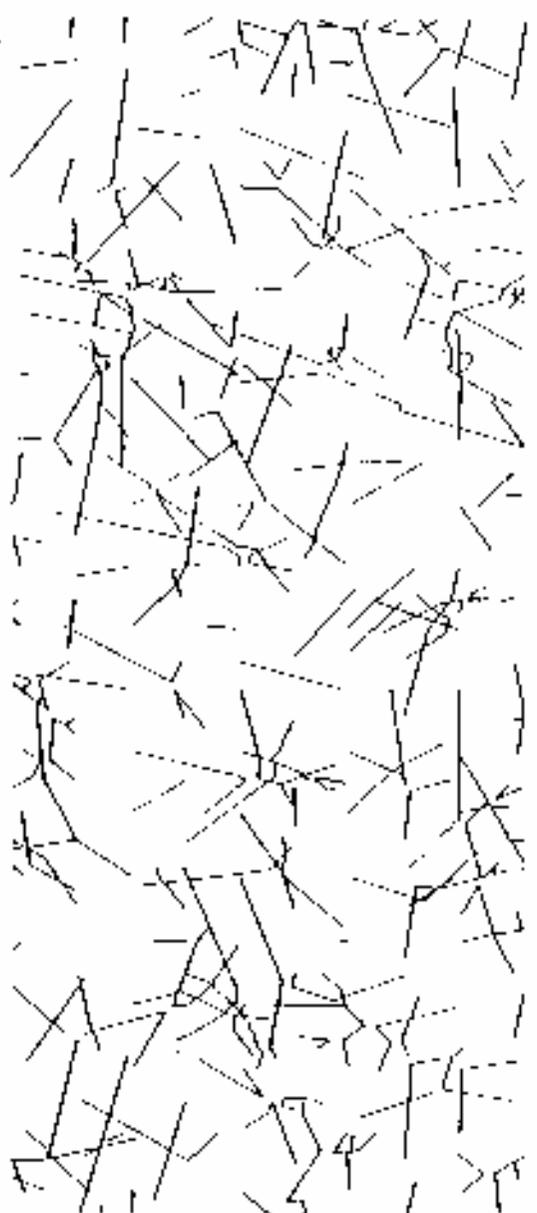
D , coefficient de diffusion (m^2/s)

1. Les molécules sont fixes les unes par rapport aux autres.
 2. Les molécules sont en contact les unes avec les autres.
 3. Les molécules sont en contact les unes avec les autres.
 4. Les molécules sont en contact les unes avec les autres.
 5. Les molécules sont en contact les unes avec les autres.
 6. Les molécules sont en contact les unes avec les autres.
 7. Les molécules sont en contact les unes avec les autres.
 8. Les molécules sont en contact les unes avec les autres.
 9. Les molécules sont en contact les unes avec les autres.
 10. Les molécules sont en contact les unes avec les autres.

solide



liquide



gaz

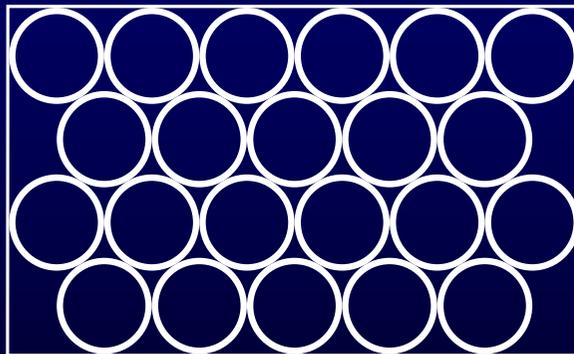
ÉNERGIE TOTALE D'UNE MOLÉCULE

$$E_T = E_L + E_{\text{TRANS}} + E_{\text{ROT}} + E_{\text{VIB}}$$

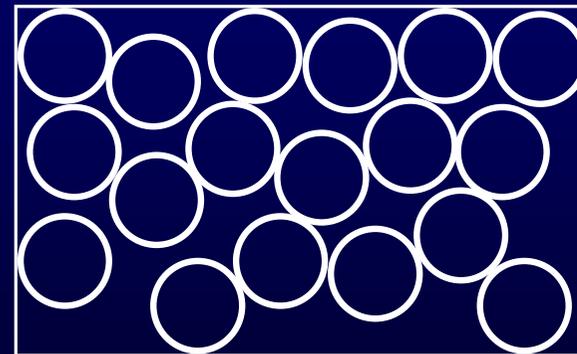
- Agitation moléculaire ne cesse qu'au zéro absolu (base de la théorie cinétique des gaz: notions de pression, diffusion, conduction de la chaleur,...)
- Comportement macroscopique d'une population de molécules dépend essentiellement de l'importance respective des énergies de liaison (E_L) et de translation (E_{TRANS})
- Suivant la tendance prédominante, on distingue trois états physiques fondamentaux de la matière : **solide, liquide, gazeux**

ÉTAT SOLIDE : $E_L \gg E_{TRANS}$

- Les molécules ne peuvent se séparer les unes des autres
- L'énergie cinétique d'agitation thermique ne se traduit que par des **rotations et des vibrations autour d'une position moyenne fixe.**
- C'est un état condensé (cohérent), ordonné (cristallin) ou désordonné (amorphe), ayant une forme propre.



solide cristallin



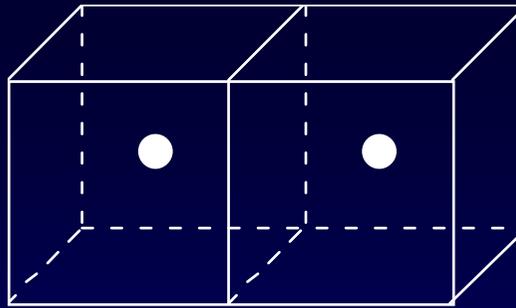
liquide ou solide amorphe

ÉTAT GAZEUX : $E_{TRANS} \gg E_L$

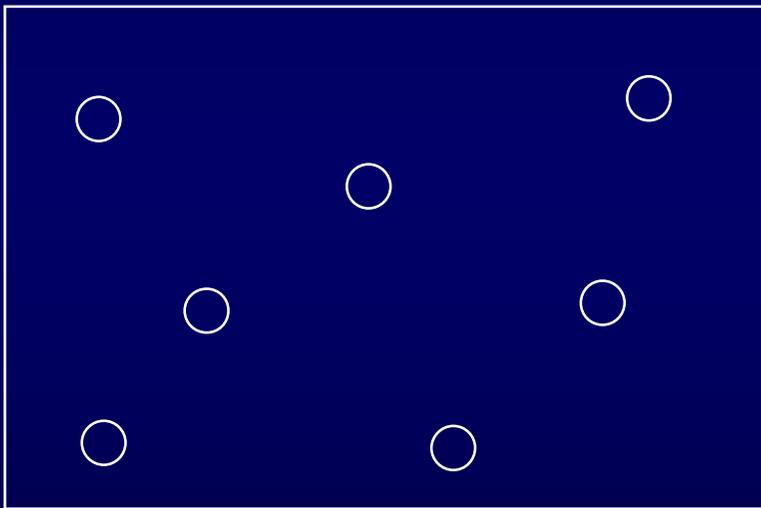
- Les molécules sont très indépendantes les unes des autres
 - ◆ **gaz parfait** : molécules, faiblement concentrées (pression faible), ont des volumes faibles par rapport au volume offert (molécules "ponctuelles", sans interaction entre elles)
 E_{ROT} et E_{VIB} sont négligeables devant E_{TRANS}
 - ◆ **gaz réel** : molécules plus concentrées (pression forte), voire plus grosses, occupant une partie non négligeable du volume offert (interactions possibles)
- C'est un état non condensé (non cohérent ou dispersé), totalement désordonné, sans forme propre (fluide)

ÉTAT LIQUIDE : E_{TRANS} et E_L du même ordre de grandeur

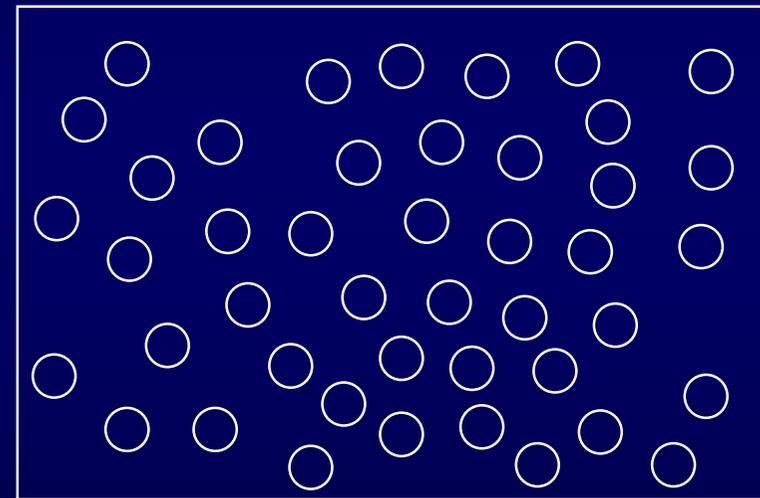
- Les molécules sont au contact les unes des autres mais, si elles sont capables de quitter l'interaction de leur voisine, elles retombent cependant immédiatement sous l'emprise d'une molécule proche (pas d'arrachement)
- C'est un état condensé (cohérent) avec un certain ordre à courte distance, mais désordonné (à grande distance), sans forme propre (fluide)
- Glissement des molécules entre elles, mais état incompressible.



1. En assimilant à un cube **le volume moyen alloué à une molécule de gaz parfait**, dans les conditions normales de température et de pression, on peut estimer la distance entre deux molécules à 30 Å environ.



2. Les molécules d'un **gaz** à la pression normale, situées en moyenne à 30 Å l'une de l'autre, sont très espacées: **la densité est faible**



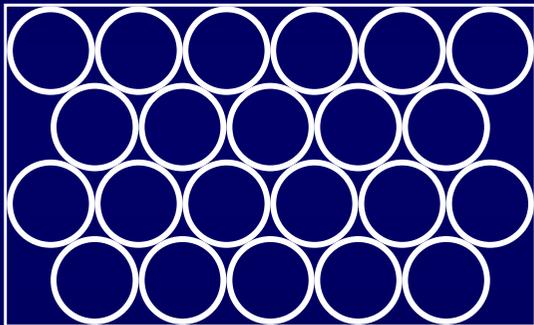
3. Les molécules de **liquide**, situées en moyenne à 3 Å l'une de l'autre, sont tassées les unes contre les autres: **la densité est élevée**

états condensés

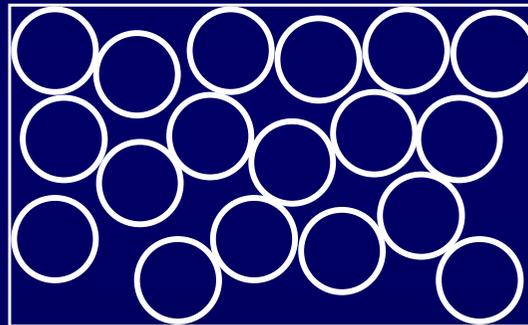
état non condensé

état ordonné

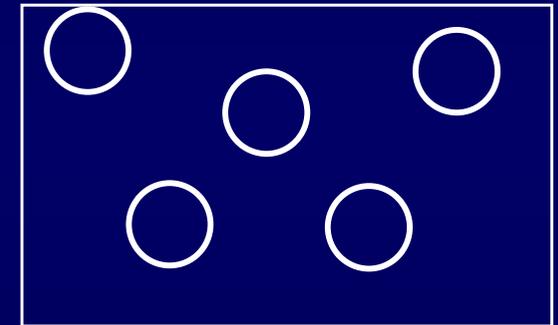
états non ordonnés



solide cristallin



liquide ou solide amorphe



gaz

LES ÉTATS PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

	non fluide	fluide
Cohérent	SOLIDE	LIQUIDE
Non cohérent		GAZ

TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES LIQUIDE-GAZ

Liquide \Leftrightarrow gaz = VAPORISATION

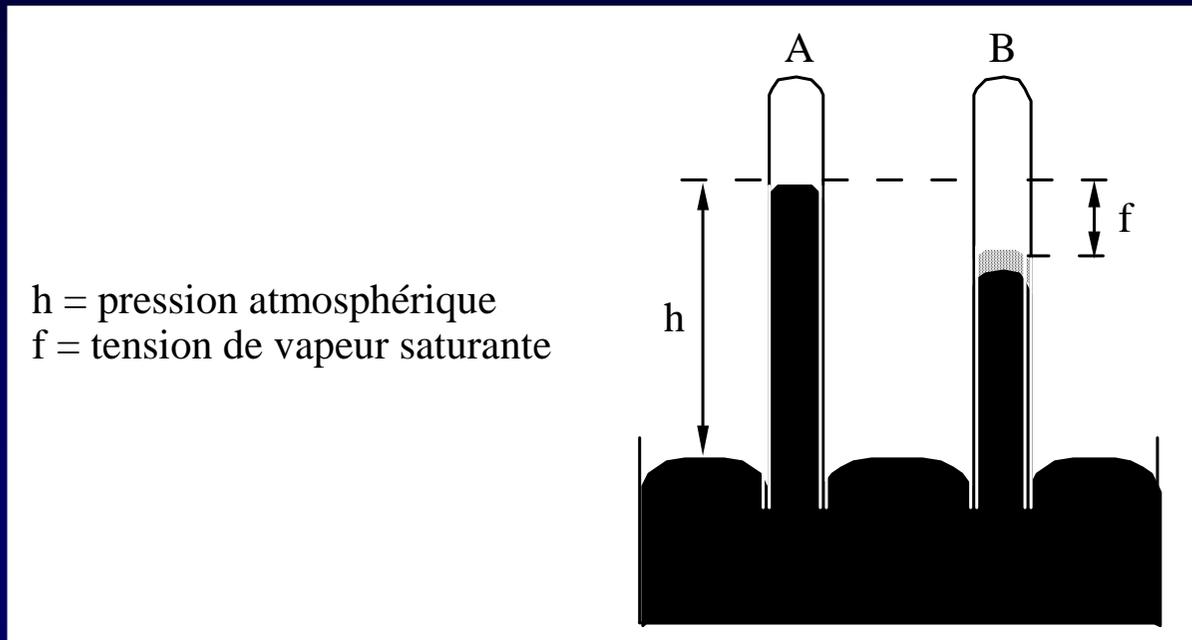
- EVAPORATION : vaporisation en atmosphère gazeuse ou dans le vide
- ÉBULLITION : vaporisation avec formation de bulles dans le liquide
 - vaporisation rapide
 - $P_{\text{atm}} = P_{\text{gaz}}$

Gaz \Leftrightarrow liquide = LIQUÉFACTION

TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES LIQUIDE-GAZ : 1. ÉVAPORATION

- ◆ Vaporisation en atmosphère gazeuse ou dans le vide :
Les molécules de liquide quittent sa surface jusqu'à ce que la pression partielle de "sa" vapeur dans l'atmosphère qui surmonte le liquide soit égale à la pression (« tension ») saturante de vapeur, (f).
- ◆ f est la pression maximale de vapeur pour une température donnée.
Au-delà de cette pression, certaines molécules sont également sous forme liquide, et pas uniquement gazeuse
- ◆ Si l'atmosphère est illimitée, l'évaporation est totale.
- ◆ Chaleur latente de vaporisation (L_V) ou de condensation (gaz \Leftrightarrow liquide): nombre de calories nécessaires pour transformer 1 g de liquide en vapeur à la température de vaporisation
(ex : $L_V = 537 \text{ cal.g}^{-1}$ à 37°C pour l'eau)

VAPORISATION

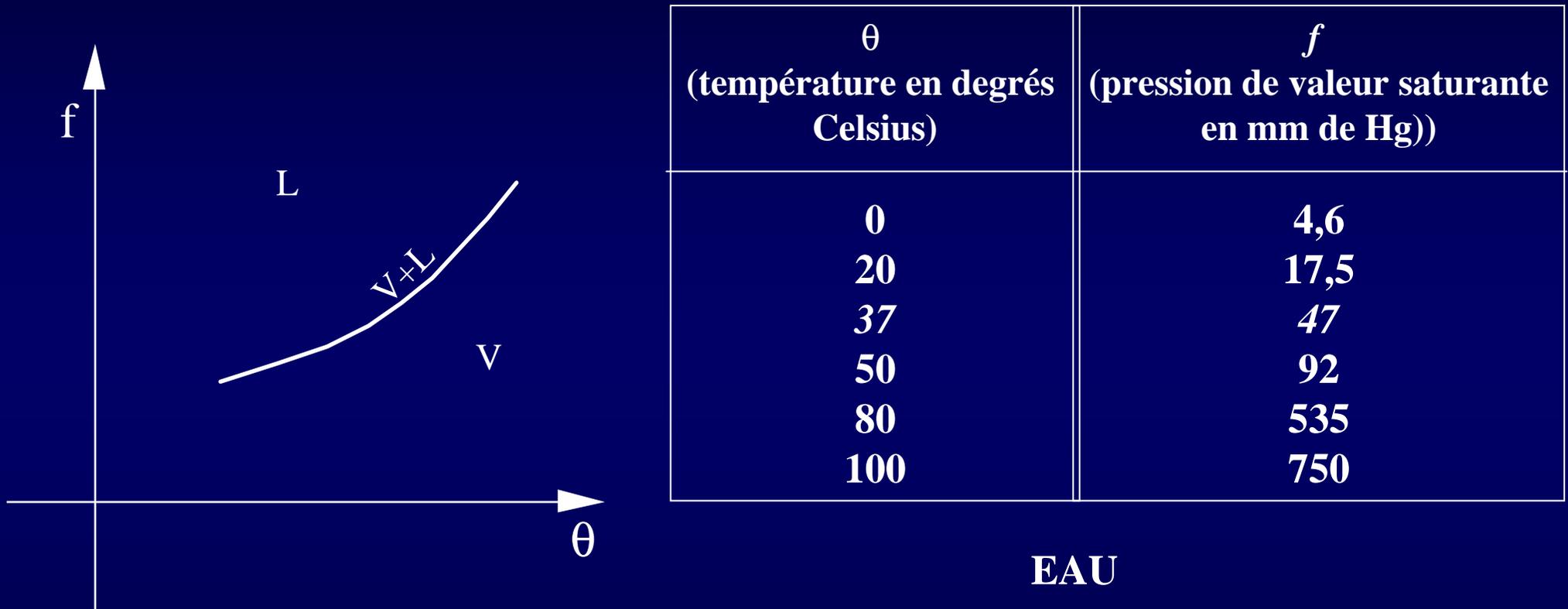


L'éther, instantanément vaporisé à température ambiante, provoque une baisse du niveau de mercure (pression)

A- Si tout est vaporisé : "vapeur sèche"

B- Si tout n'est pas vaporisé (une nouvelle goutte introduite reste liquide): le niveau ne baisse plus, la vapeur est en contact avec son liquide, on a atteint la "vapeur saturante" à la température considérée

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA PRESSION DE VAPEUR SATURANTE



Influence de la température (θ) sur
la pression de vapeur saturante (f)

