

Cohésion des solides

Chap. 12,03

1 Cohésion des solides ioniques

1.1 Structure d'un cristal ionique

- Un **solide ionique**..... est un solide constitué d'ions chargés positivement — les **cations**..... — et d'ions chargés négativement — les **anions**..... .
- Dans un solide ionique les cations et les anions sont en quantité telle que l'édifice est **électriquement neutre**..... .
- Un solide ionique est dit **cristallin**..... si, au niveau microscopique, l'arrangement des ions dans l'espace forme une **structure périodique**..... .

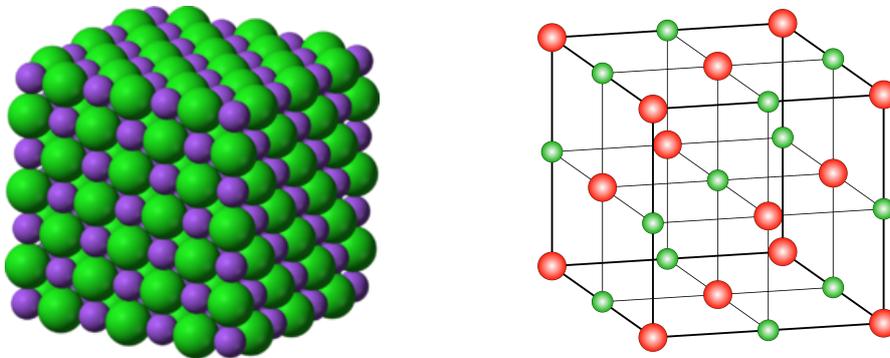


Figure 1. Cristal de chlorure de sodium NaCl. Les sphères les plus grandes représentent les ions chlorure Cl^- .

Exercice 1. (Formules chimiques de solides ioniques)

Écrire les formules chimiques des solides ioniques suivants : fluorure de calcium, chlorure de sodium, chlorure de calcium, hydroxyde de cuivre, sulfate de sodium, chlorure de fer III.

Remarque.

- Par convention, on débute toujours le nom d'un solide ionique par celui de l'**anion**..... qui le constitue. On ajoute à ce dernier le nom du **cation**..... .
- Par convention, on écrit la *formule chimique* d'un solide ionique en plaçant en premier le **cation**..... On lui accole ensuite l'**anion**..... .
- Un solide ionique est un *isolant électrique* (aucune charge électrique ne peut se déplacer dans un tel solide).

Exercice 2. (Chlorure de sodium)

1. Quelle est la charge électrique portée par l'ion sodium Na^+ ? par l'ion chlorure Cl^- ?
2. Dans un cristal de chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$ la distance entre un ion Na^+ et un ion Cl^- , c'est à dire la distance entre des sphères qui les représentent, est $d = 281 \text{ pm}$ (cf figure plus haut).
 - a. Le rayon ionique des ions sodium est 95 pm . Sachant que les cations sont en contact avec les anions, en déduire le rayon ionique des ions chlorure.
 - b. Calculer la plus courte distance entre deux ions sodium. Montrer qu'ils ne sont pas en contact.

- c. Mêmes questions pour les ions chlorure.
3. Calculer la valeur de la force électrique entre :
- deux plus proches ions identiques ;
 - deux plus proches ions différents.

Préciser si ces interactions sont attractives ou répulsives.

1.2 Cohésion d'un solide ionique

- La *cohésion d'un cristal ionique* repose sur l'interaction électrostatique qui existe entre les anions et les cations (interactions attractives puisque ces édifices possèdent des charges de signes opposés).

Remarque. L'intensité des interactions électrostatiques est telle qu'il faut fournir une importante quantité d'énergie à un solide ionique pour séparer ses ions et le faire passer à l'état de vapeur ($\theta_{\text{vap}} = 1465\text{ °C}$ pour le chlorure de sodium).

2 Cohésion d'un solide moléculaire

2.1 Polarité des molécules

Vidéo à consulter : <http://www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/video/18ency-filetdeau/video/>

Un filet d'eau est dévié en présence d'un corps électrisé. *Les molécules, édifices électriquement neutres, peuvent donc présenter des propriétés électriques que la force de Coulomb ne peut pas expliquer.*

2.1.1 Électronégativité des atomes

- L'**électronégativité** d'un atome représente sa capacité à attirer à lui les électrons d'une liaison covalente.....
- Plus l'**électronégativité** d'un atome est grande, plus il attire les électrons..... à lui.

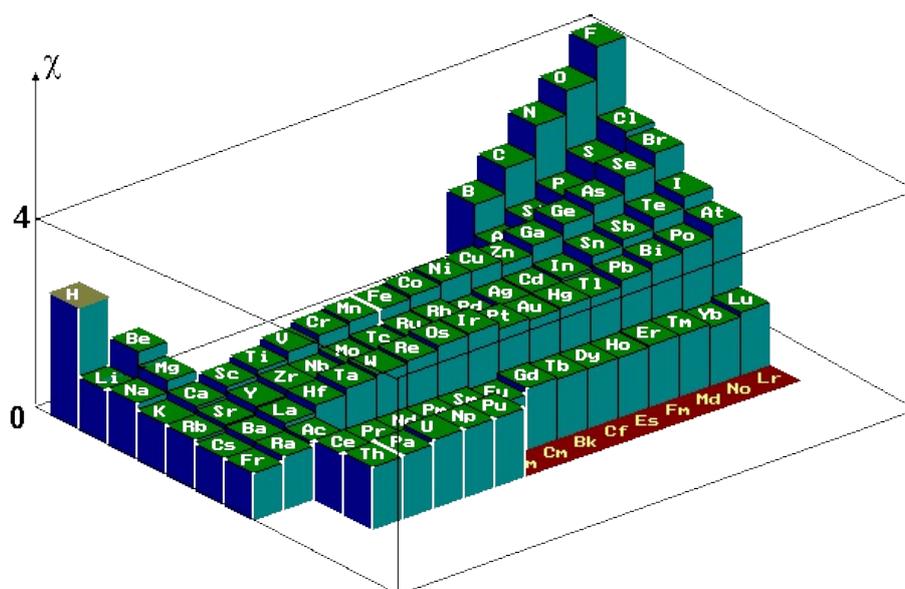


Figure 2. Évolution de l'électronégativité des atomes dans la classification périodique.

2.1.2 Électronégativité et liaison chimique

Électronégativités identiques

- Les électrons du doublet liant sont répartis équitablement..... entre les deux atomes liés.



Figure 3. Molécule de dihydrogène.

Électronégativités voisines

- L'atome dont l'électronégativité est un peu plus grande attire..... à lui un peu plus les électrons que l'autre. La densité électronique autour de lui augmente..... donc. Autour des atomes d'hydrogène la densité électronique diminue.....
Les charges correspondant à ces déplacements d'électrons s'appellent des charges partielles..... car ce ne sont pas des multiples entiers de la charge élémentaire..
- Les électrons des doublets liants abordés dans cette section sont quasiment encore répartis de manière équitable entre les deux atomes. Il n'existe donc pas encore de charges partielles.....

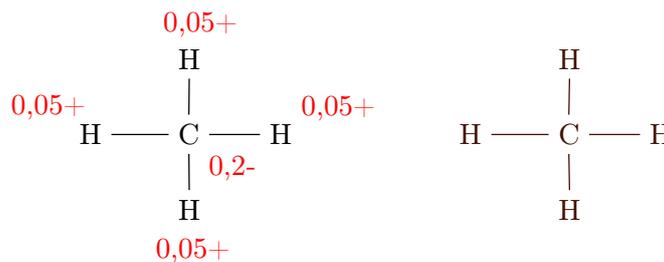


Figure 4. Molécule de méthane.

Électronégativités différentes

- L'atome dont l'électronégativité est la plus grande attire..... à lui beaucoup plus les électrons ; il porte alors une charge partielle..... notée δ^- . Le second atome, dont l'électron externe s'est éloigné, porte la charge partielle opposée..... δ^+ .
- On dit que la liaison est polarisée.....

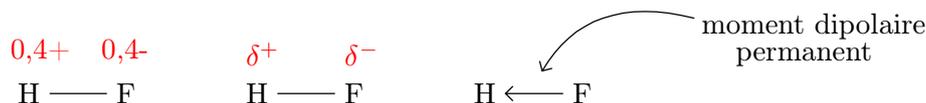


Figure 5. Molécule de fluorure d'hydrogène.

Électronégativités très différentes

- L'atome le plus électronégatif s'accapare la totalité du doublet (qui n'est donc plus liant). Il porte alors la charge $-e$. L'atome le moins électronégatif, qui a perdu un électron périphérique, porte la charge $+e$. *La liaison n'est plus une liaison covalente mais une liaison ionique* (comme dans le cas du chlorure de sodium).

2.1.3 Molécules polaires, molécules apolaires

- Une molécule est dite **polaire**..... si elle comporte une ou plusieurs liaisons polarisées et si sa géométrie est telle que le barycentre des charges électriques négatives ne coïncide pas avec le barycentre des charges électriques positives.
- Une molécule est dite **apolaire**..... si elle ne comporte aucune liaison polarisée **ou** si sa géométrie est telle que le barycentre des charges électriques négatives coïncide avec le barycentre des charges électriques positives.

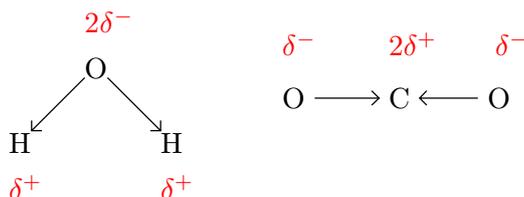


Figure 6. La molécule d'eau est une molécule polaire, celle de dioxyde de carbone ne l'est pas.

Remarque. Le caractère polaire envisagé dans cette partie est **permanent** (dans la section suivante nous verrons qu'il est possible d'induire un caractère polaire pendant une brève durée dans le temps).

Exercice 3. La molécule d'ammoniac est-elle polaire ?

2.1.4 Caractère polaire ou apolaire des solvants

- L'eau est un solvant **polaire**.....
- Un *solvant organique* dont les molécules comportent *un ou plusieurs atomes très électronégatifs*, comme l'azote N, l'oxygène O, le fluor F ou le chlore Cl, est généralement **polaire**.....
- Les *solvants organiques hydrogénéocarbonés* (constitués de molécules ne comportant que des atomes de carbone ou d'hydrogène) sont généralement **apolaires**..... (car les électronégativités des atomes de carbone et d'hydrogène ne sont pas suffisamment différentes).

2.2 Cohésion des solides moléculaires

- De nombreux solides ne sont pas ioniques. Ils sont constitués de molécules. Si ces molécules sont rangées de façon ordonnée ce solide est dit *cristallin* (exemple : le diiode) ; dans le cas contraire il est dit *amorphe* (exemple : le plexiglass).
- Les interactions entre ces molécules sont de 2 types (interactions de *Van der Waals* et *liaisons hydrogène*).

2.2.1 Les interactions de Van Der Waals

Les forces de Van Der Waals ne sont pas des forces de Coulomb mais elles expliquent néanmoins les interactions entre les molécules. *Elles font intervenir des interactions entre les dipôles des molécules, qu'ils soient permanents comme dans les molécules polaires ou induits comme dans les molécules de diiode ou de dichlore.*



Figure 7. En se rapprochant de la molécule d'eau, polaire, la molécule de dichlore se polarise par influence car le nuage électronique de Cl_2 se déforme/déplace.

2.2.2 La liaison hydrogène

Une liaison hydrogène se forme chaque fois qu'un *atome d'hydrogène* (portant une charge partielle δ^+ à cause d'une liaison covalente avec un atome plus électronégatif) peut interagir avec un hétéroatome (N, O, F) d'une molécule voisine.

Les liaisons hydrogène sont à la base de la cohésion de l'eau solide ou de l'eau liquide.

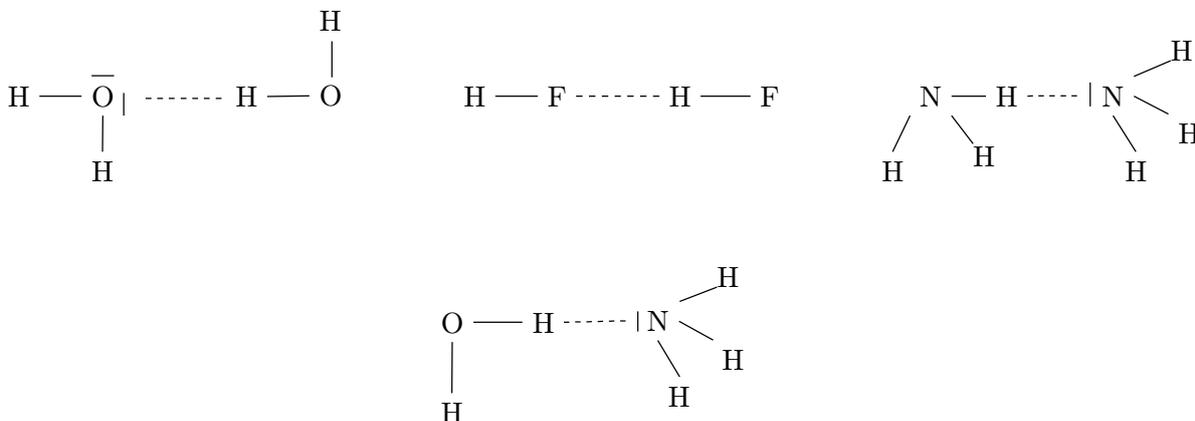


Figure 8. Liaisons hydrogène : entre molécules d'eau, de fluorure d'hydrogène, d'ammoniac, d'eau et d'ammoniac.

3 Dissolution dans un solvant

3.1 Dissolution et interactions

Pour qu'un solide (ionique ou moléculaire) soit soluble dans un solvant, il faut que les *interactions*..... avec ce solvant soient suffisamment importantes pour affaiblir et vaincre les interactions au sein du solide.

3.2 Étapes successives (pour un composé ionique)

On peut décomposer le phénomène de dissolution d'un **soluté** dans un **solvant** en trois étapes successives :

Dissociation du solide ionique.

Les forces électrostatiques entre les ions à la surface du solide et les charges partielles du solvant (*qui doit donc être polaire*) affaiblissent les forces électrostatiques entre les ions, au sein du solide.

Hydratation des ions.

Les molécules du solvant, attirées par l'interaction électrostatique, entourent les ions.

Dispersion des ions.

Les ions hydratés se dispersent de façon homogène dans la solution.

Note. On utilise l'indice (aq) pour indiquer qu'un ion est solvaté : $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$.

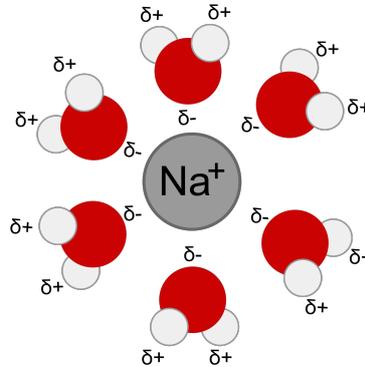


Figure 9. Ion sodium solvaté.

Remarque. On arrive, de nos jours, à déterminer le nombre moyen de molécules d'eau autour des ions solvatés¹ :

- 4 pour Li^+ , H_3O^+ , Be^{2+} ;
- 4 à 8 pour Na^+ , K^+ , Cs^+ ;
- 6 pour Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , ... ;
- 6 pour F^- , Cl^- , Br^- ;
- 6 à 7 pour I^- ;
- ...

3.3 Espèces chimiques apolaires

Les espèces chimiques moléculaires ne peuvent se dissoudre dans l'eau ou dans les solvants polaires que si elles sont susceptibles de s'y **solvater**. *Les espèces chimiques polaires sont plus solubles dans les solvants polaires que dans les solvants apolaires.*

Les espèces chimiques apolaires ne sont pas solubles dans les solvants polaires mais le sont dans les solvants apolaires, *des interactions de Van Der Waals s'établissent alors entre les espèces chimiques et le solvant.*

Les espèces chimiques qui peuvent donner des liaisons hydrogène, comme le glucose et l'éthanol, sont solubles dans l'eau.

3.4 Équation de dissolution

- L'équation de la réaction de dissolution modélise, à l'échelle macroscopique, les deux étapes de la dissolution.

Exercice 4. (Écriture d'équations de dissolution)

Écrire les équations de dissolution, dans l'eau, du chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$, du sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(s)}$, du diiode $\text{I}_{2(s)}$, du sulfate de sodium Na_2SO_4 , du saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(s)}$.

1. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Solvation>

3.5 Concentration molaire effective d'un ion en solution

La **concentration molaire effective** d'un ion X dans une solution, notée $[X]$, est la quantité de matière $n(X)$ de cet ion présente dans un volume V de cette solution :

$$[X] = \frac{n(X)}{V}$$

Le lien entre la concentration molaire effective d'un ion en solution et la concentration molaire apportée C en soluté (dont est issu l'ion) se trouve à partir de la stœchiométrie de la réaction.

Exercice 5.

On dissout $n = 0,10$ mol de sulfate de sodium dans de l'eau. La solution a un volume $V = 0,50$ L.

1. Déterminer la concentration molaire C en soluté apporté.
2. Déterminer la concentration effective de chacun des ions en solution.

Exercice 6.

On fait dissoudre $m = 51,3$ g de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dans 500 mL d'eau.

1. Déterminer la concentration molaire C en soluté apporté.
2. Déterminer la concentration effective de chacun des ions en solution.

4 Exercices

Exercice 7. (Interactions de Van Der Waals)

1. Rappeler, en s'aidant d'exemples, ce qui distingue, dans une molécule diatomique, un dipôle électrique permanent d'un dipôle électrique induit.
2. On considère les molécules suivantes N_2 , Cl_2 , H_2S , CBe_2 , CS_2 , Cl_2O , IBr et HI .
 - a. Repérer celles dont le moment dipolaire est nul.
 - b. En déduire celles qui ont un dipôle électrique permanent et celles qui ne peuvent présenter qu'un dipôle électrique instantané.

Exercice 8.

Le méthylpropan-2-ol, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$, ou alcool tertiobutylique, est un alcool.

1. Cette molécule possède-t-elle une ou plusieurs liaisons polarisées ?
2. Cette molécule est-elle polaire ?
3. Quelles interactions assurent la cohésion de cet alcool à l'état solide ou liquide ?

Exercice 9. (Recherches la présence de liaisons hydrogène)

1. Donner les schémas de Lewis des molécules d'iodure d'hydrogène HI , du sulfure d'hydrogène H_2S , du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , du fluorure d'hydrogène HF , du méthane CH_4 et du chloroforme CH_3Cl .

- Indiquer si, parmi les molécules proposées, certaines sont polaires.
- Parmi ces molécules, quelles sont celles qui peuvent participer à des liaisons hydrogène ?

Exercice 10. (Expliquer la dissolution d'un solide ionique dans l'eau)

Le permanganate de potassium est un solide ionique violet de formule $\text{KMnO}_{4(s)}$. Une paillette de permanganate de potassium est introduite dans un bécher rempli d'eau, sans agitation.

- Quelles sont, schématiquement, les trois étapes de la dissolution d'un solide ionique dans l'eau ?
- Lors de la dissolution, les ions potassium $\text{K}_{(\text{aq})}^+$ et les ions permanganate $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$ sont « hydratés ». Qu'est-ce que cela signifie ?
- Écrire l'équation de dissolution de ce solide dans l'eau.

Exercice 11. (Expliquer la dissolution d'un solide moléculaire dans l'eau)

L'acétone a pour formule $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$.

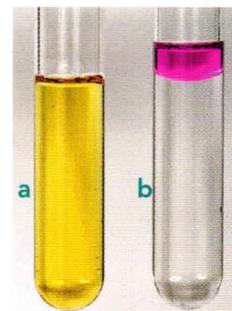
- Ce solvant est-il polaire ?
- Justifier que l'acétone est miscible en toutes proportions dans l'eau.
- Quelle interaction est responsable de cette miscibilité ?

Exercice 12. (Étudier dans l'eau la solubilité du diiode)

Des petits cristaux de diiode solide $\text{I}_{2(s)}$ sont placés dans un tube à essais contenant 3 mL d'eau. Après une agitation vigoureuse, la solution prend une légère teinte orangée (a). La solution orangée est versée dans un autre tube à essais, en évitant de verser le diiode solide.

On ajoute 0,5 mL de cyclohexane incolore : deux phases apparaissent. Après agitation et décantation, le contenu du tube présente l'aspect (b).

- Expliquer pourquoi le diiode n'est que faiblement soluble dans l'eau.
- Le cyclohexane C_6H_{12} est-il un solvant polaire ou apolaire ?
- Quelle information peut-on tirer du contenu du tube (b) à propos de la solubilité du diiode ? Était-ce prévisible ?



Exercice 13. (Concentrations molaires effectives)

On considère une solution aqueuse S_1 de sulfate de potassium $\text{K}_2\text{SO}_{4(s)}$ et une solution aqueuse S_2 de phosphate de potassium $\text{K}_3\text{PO}_{4(s)}$. Les deux solutions ont même concentration molaire effective en ion potassium $\text{K}_{(\text{aq})}^+$: $[\text{K}^+] = 0,60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Écrire les équations de dissolution dans l'eau des deux composés ioniques $\text{K}_2\text{SO}_{4(s)}$ et $\text{K}_3\text{PO}_{4(s)}$.
- Calculer les concentrations molaires des deux solutions en soluté apporté.
- En déduire les concentrations molaires effectives des anions dans les deux solutions.