

Chapitre 9 φ : cohésion de la matière à l'état solide

I. Cohésion des solides ioniques

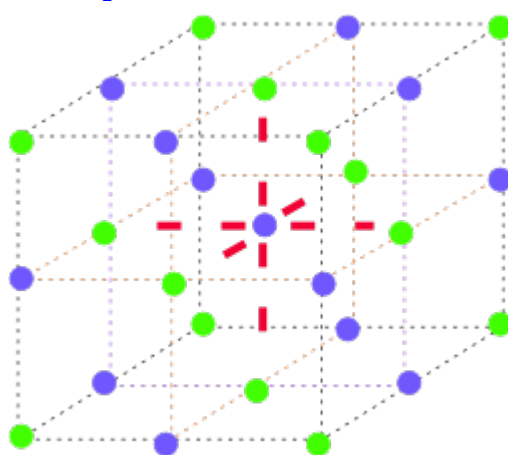
1. Solide ionique

Un solide ionique est un assemblage, spatialement régulier et compact, de cations et d'anions. L'ensemble est électriquement neutre.

La formule d'un solide ionique est une formule statistique qui précise les proportions de chaque ion présents.

Dans un solide ionique, c'est l'interaction électromagnétique qui assure la cohésion du cristal.

2. Exemple 1 : le cristal NaCl



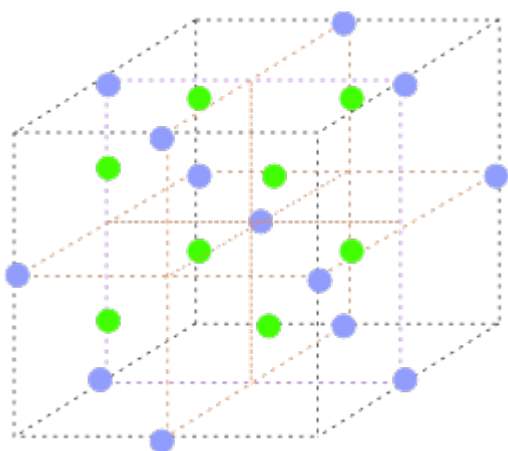
Il y a autant d'ions Na^+ que d'ions Cl^- : le cristal est électriquement neutre globalement.
Arrangement ordonné dans l'espace avec alternance d'ions Na^+ et Cl^- tangents entre eux.

● Cl^- : à chaque sommet du cube et au centre de chaque face

● Na^+ : au centre du cube et au milieu de chaque arête

On peut isoler un cube ayant un ion Cl^- en son centre et au milieu de chaque arête, et un ion Na^+ à chaque sommet et au centre de chaque face.

3. Exemple 2 : le cristal F_2Ca



Il y a deux fois plus d'ions F^- que d'ions Ca^{2+} .

● Ca^{2+} : au centre des petits cubes

● F^- : au centre des arêtes du gros cube + au centre du gros cube

Exercice 16 et 17 p 157

4. Explication de la cohésion

La cohésion de telles structures est assurée par des interactions électromagnétiques. Il n'y a pas de liaison de covalence entre les atomes.

Force existant entre un ion Na^+ et un ion Cl^- dans le cristal NaCl : $F_{\text{Na}^+/\text{Cl}^-} = K \cdot \frac{(-e)^2}{(r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-})^2}$

Force existant entre un ion Ca^{2+} et un ion F^- dans le cristal F_2Ca :

$$F_{\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-} = K \cdot \frac{|2 \cdot e \cdot (-e)|}{(r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{F}^-})^2} = K \cdot 2 \cdot \frac{e^2}{(r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{F}^-})^2}$$

Ces forces sont très intenses, d'où deux conséquences :

- grande cohésion des cristaux ioniques ;
- température de fusion élevée (801°C pour NaCl et 1360°C pour F_2Ca).

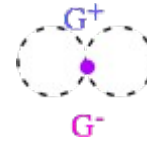
II. Caractère polaire d'une molécule

1. Polarité

- charges + : au centre des atomes
- charges - : dans les nuages électroniques

a. Molécules diatomiques homoatomiques

le nuage est symétrique ==> barycentre des charges + \equiv celui des charges -
la molécule n'est pas polaire.



b. Molécules diatomiques hétéroatomiques

un des deux atomes attire plus les électrons que l'autre : il est plus **électronégatif**.
Le nuage est alors asymétrique : le barycentre des charges - est déplacé vers l'atome le plus électronégatif.

Donc la molécule est polaire : elle se comporte comme un dipôle électrique.

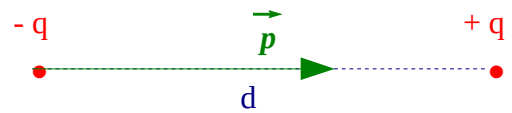
c. Molécules polyatomiques

Si les atomes n'ont pas tous la même électronégativité, le barycentre des charges + est différent de celui des charges -, donc **la molécule est polaire**.

Un dipôle électrique est constitué de deux charges ponctuelles et opposées, + q et - q, séparées d'une distance d.

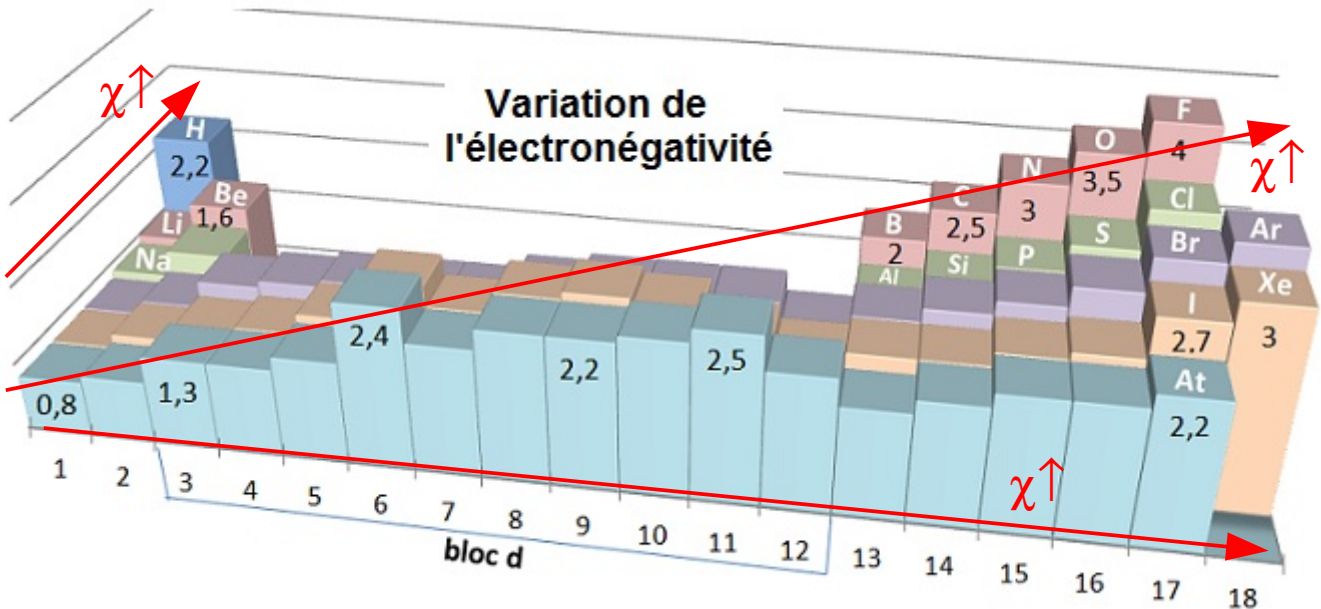
Il est caractérisé par son moment dipolaire \vec{p} , orienté de - q vers + q.

\vec{p} se mesure en debye D.



2. Électronégativité

C'est une grandeur, notée χ , qui exprime l'aptitude plus ou moins grande d'un atome d'attirer les électrons.

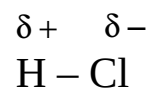


L'atome le moins électronégatif se voit attribuer une charge partielle $\delta+$;

l'atome le plus électronégatif se voit attribuer une charge partielle $\delta-$.

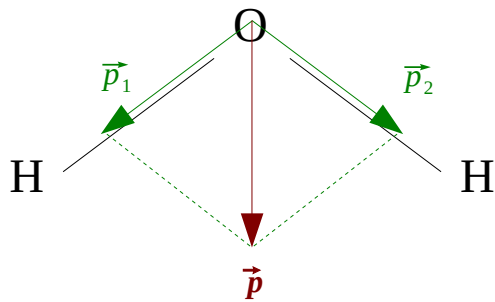
La charge partielle δ est placée symboliquement au centre de chaque atome. Ex :

$0 < \delta < 1$; $\delta = 0$: liaison covalente non polaire ; $\delta = 1$: liaison ionique.



Polarité d'une molécule

Dans une molécule, le moment dipolaire est la somme géométrique des moments dipolaires de chaque liaison.



$p(\text{OH}) = 1,5 \text{ D}$
 $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \text{ D}$ (car ce n'est pas un angle droit)

Exercice 18 et 19 p 157

III. Cohésion des solides moléculaires

1. Solide moléculaire

Un solide moléculaire est constitué de molécules agencées régulièrement dans l'espace.

Ex : H_2O à 0°C ou moins, saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, acide benzoïque $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, ambre $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{O}$...

La cohésion d'un solide moléculaire peut être expliquée :

- soit par les interactions de Van der Waals ;
- soit par les liaisons hydrogène.

Ces interactions sont beaucoup plus faibles que celles mises en jeu dans les solides ioniques.

Conséquence : températures de fusion beaucoup plus basses. Ex : eau : 0°C , saccharose : 186°C , ambre : 170°C , tandis que NaCl : 801°C !

2. Interactions de Van der Waals

Ce sont des interactions entre dipôles électriques.

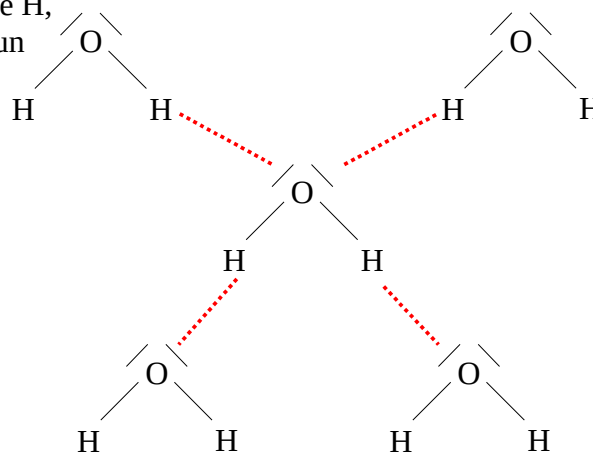
Si ce sont des molécules polaires, les molécules sont orientées de telle manière qu'un pôle positif soit voisin d'un pôle négatif d'une autre molécule. Ex : le chlorure d'iode.

Si ce sont des molécules non polaires, il apparaît, à un instant donné, un dipôle électrique instantané et on se retrouve dans le cas précédent. Ex : le diiode.

3. Les liaisons hydrogène

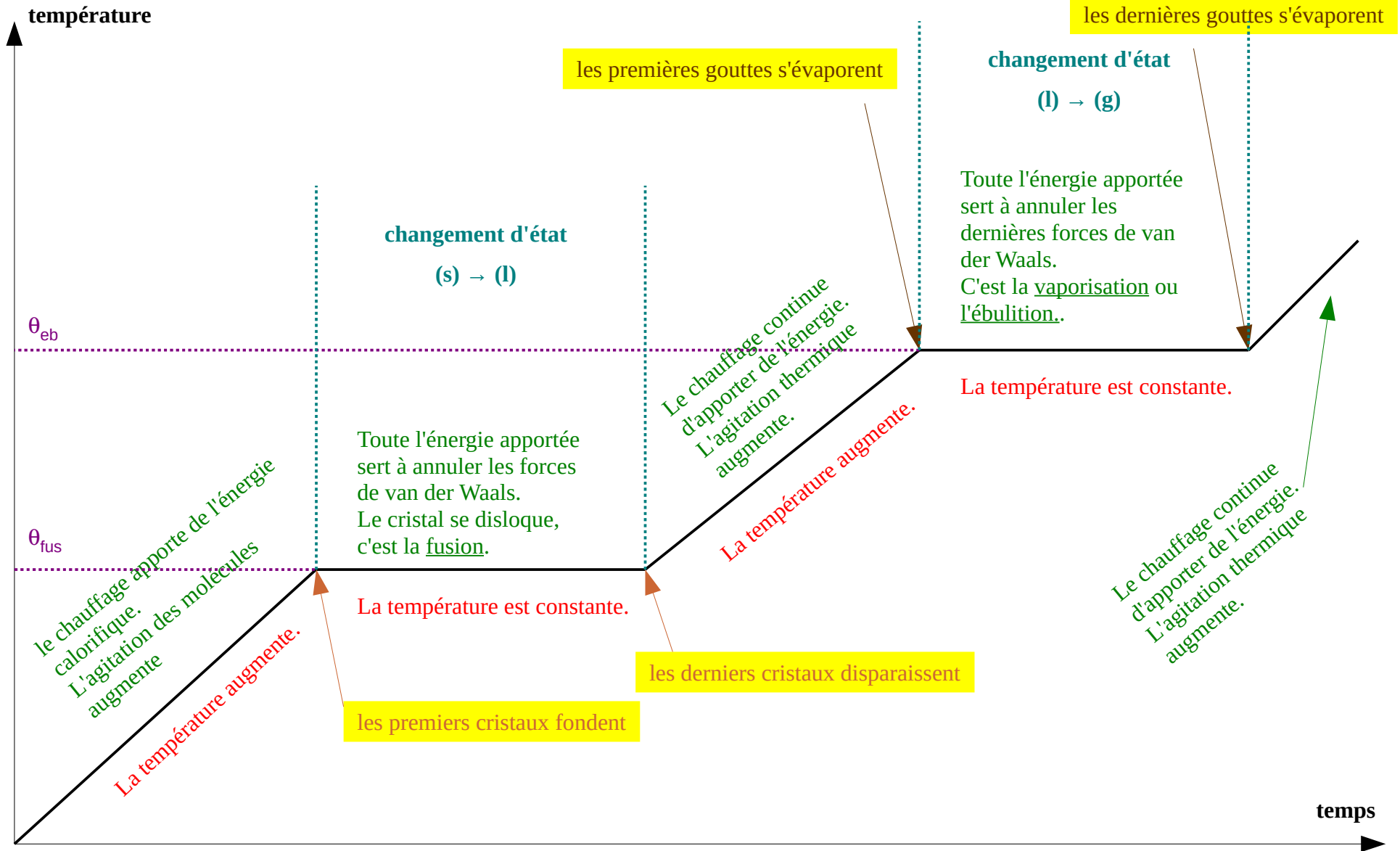
Une liaison hydrogène se forme si un atome d'hydrogène H, qui est lié à un atome très électronégatif, interagit avec un atome d'une autre molécule porteur d'au moins un doublet non liant.

Ex : la glace d'eau :



Exercice 20 et 23 p 157-158

IV. Conséquences du chauffage d'un solide (voir TP)



Exercices

Exercice 16 p 157

1. Il faut deux fois plus d'ions F^- que d'ions Ca^{2+} pour assurer la neutralité électrique : CaF_2 .
2. La cohésion du cristal est due aux interactions électriques entre les ions de charge opposées.

Exercice 17 p 157

1. Il faut que le cristal soit électriquement neutre, donc Al^{3+} .
2. La cohésion du cristal est due aux interactions électriques entre les ions de charge opposées.

Exercice 9 p 156

1. Lorsque l'ammoniac se vaporise, il passe de l'état liquide à l'état gazeux ; il reçoit de l'énergie thermique.
2. $E_{th} = L_v(NH_3) \cdot m(NH_3) = 1,37 \times 10^3 \times 2,5 = 3,4 \times 10^3$ kJ.

Exercice 18 p 157

1. Ces liaisons sont polarisées car les électronégativités des atomes qui forment ces liaisons sont différentes.



Exercice 19 p 157

1. Ces liaisons sont polarisées car les électronégativités des atomes qui forment ces liaisons sont différentes.

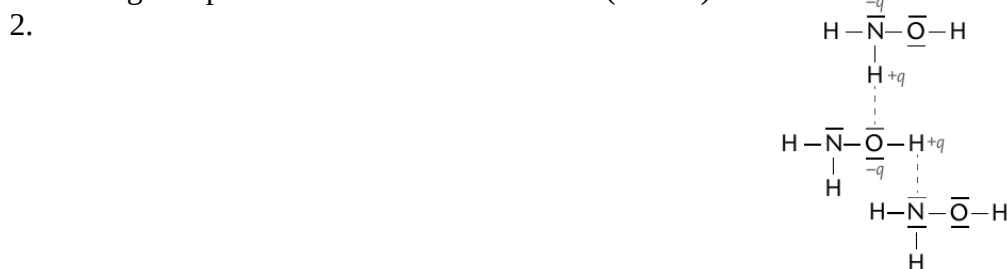


Exercice 20 p 157

C'est la représentation a qui modélise une liaison hydrogène.

Exercice 21 p 157

1. Les molécules d'hydroxylamine sont associées par des liaisons hydrogène car la molécule contient des atomes d'hydrogène liés à un atome très électronégatif (N ou O) et contient des atomes très électronégatifs possédant un doublet non liant (N et O).



Exercice 23 p 158

1. a. Les liaisons dans les molécules diatomiques F_2 , Cl_2 , Br_2 et I_2 ne sont pas polarisées car les deux atomes sont identiques et ont donc la même électronégativité.
- b. La cohésion de ces molécules à l'état solide et à l'état liquide est assurée par des interactions de Van der Waals.
2. En comparant les rayons atomiques, on peut comparer les volumes des molécules :

$$V(F_2) < V(Cl_2) < V(Br_2) < V(I_2)$$

Les interactions de Van der Waals sont donc de plus en plus fortes du difluor au diiode. Cela se confirme au niveau des températures de fusion et d'ébullition qui sont de plus en plus élevées du difluor au diiode.

3. En s'aidant des températures de changement d'état, on trouve que le difluor et le dichlore sont à l'état gazeux, le dibrome est liquide et le diiode solide à 25 °C sous pression atmosphérique. Cela confirme le résultat précédent sur le classement des intensités des forces de cohésion.