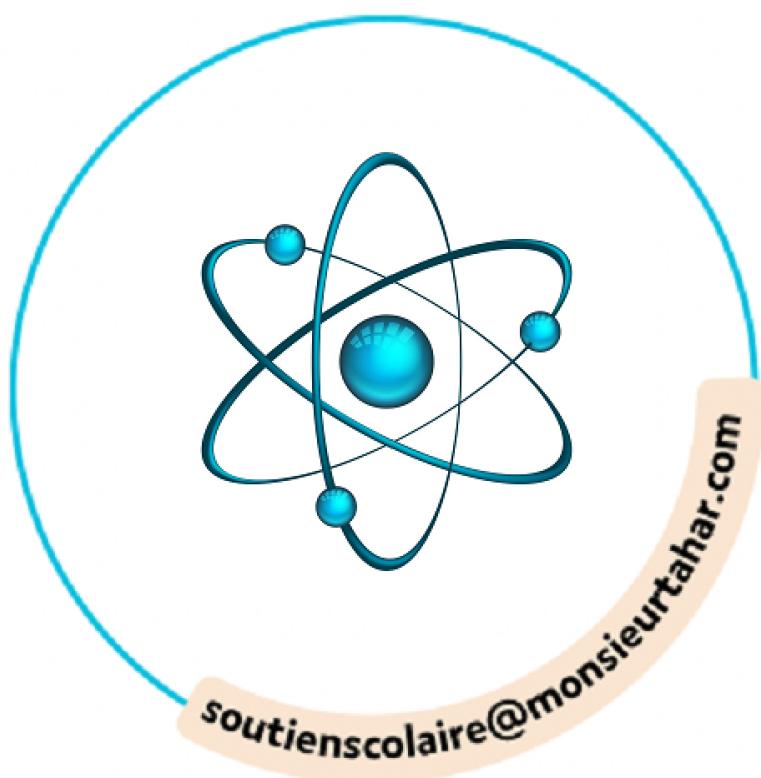


Structure et propriétés de la matière

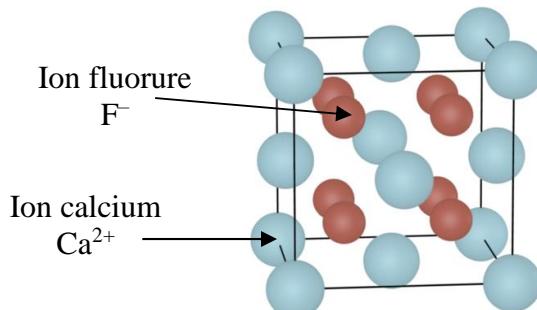
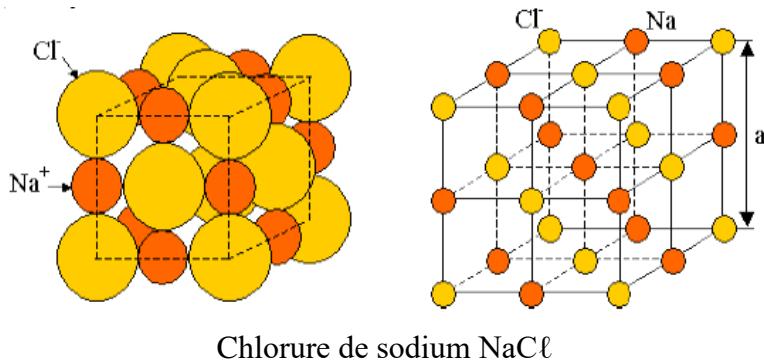


CHAPITRE 10

Les solides cristallins peuvent être de deux types :

- les solides ioniques (comme le chlorure de sodium).
- les solides moléculaires (comme la glace) ou atomiques (comme le cuivre).

I Les solides ioniques et leur cohésion



Fluorure de calcium (CaF_2)

Un solide ionique est constitué de cations et d'anions, régulièrement disposés dans l'espace. Un solide ionique est électriquement neutre.

Dans le cristal de chlorure de sodium, on a les distances suivantes sur une face du cube :

- $d_1 = 282 \text{ pm}$: distance entre un ion chlorure et un ion sodium
 - $d_2 = 399 \text{ pm}$: distance entre deux ions chlorure (ou deux ions sodium)
- Rappel : $1 \text{ pm} (\text{picomètre}) = 10^{-12} \text{ m}$

L'intensité de la **force gravitationnelle** entre deux objets de masses m_1 et m_2 et séparés par la distance d vaut :

$$\mathbf{F}_g = \mathbf{G} \times \frac{m_1 \times m_2}{d^2}$$

L'intensité de la **force électrostatique** entre deux objets chargés de charges q_1 et q_2 et séparés par la distance d vaut :

$$\mathbf{F}_e = \mathbf{k} \times \frac{|q_1 \times q_2|}{d^2}$$

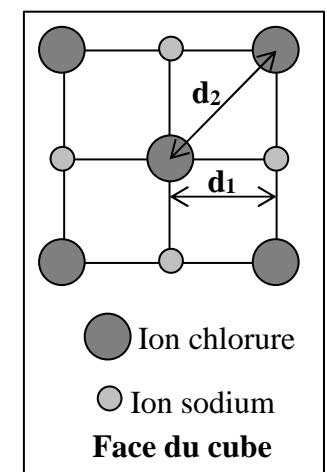
Données : $\mathbf{k} = 8,99 \times 10^9 \text{ N.m}^2.\text{C}^{-2}$

$$\mathbf{m}(\text{Cl}^-) = 5,89 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\mathbf{G} = 6,67 \times 10^{-11} \text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$$

$$\mathbf{m}(\text{Na}^+) = 3,82 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

La charge d'un ion chlorure $\mathbf{q}(\text{Cl}^-) = -e$, celle d'un ion sodium vaut $\mathbf{q}(\text{Na}^+) = +e$.



$$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

1) Calculer l'intensité de la force gravitationnelle F_g s'exerçant entre un ion chlorure et un ion sodium.

$$F_g = G \times \frac{m(Cl^-) \times m(Na^+)}{d^2} = 6,67 \times 10^{-11} \times \frac{5,89 \times 10^{-26} \times 3,82 \times 10^{-26}}{(282 \times 10^{-12})^2} = 1,89 \times 10^{-42} \text{ N.}$$

2) Calculer l'intensité de la force électrostatique F_{e1} s'exerçant entre un ion chlorure et un ion sodium. Est-ce une force attractive ou répulsive ?

$$F_{e1} = k \times \frac{|q(Cl^-) \times q(Na^+)|}{d^2} = 8,99 \times 10^9 \times \frac{|-1,60 \times 10^{-19} \times 1,60 \times 10^{-19}|}{(282 \times 10^{-12})^2} = 2,89 \times 10^{-9} \text{ N.}$$

Il s'agit d'une force attractive car les ions chlorure et sodium ont des charges opposées.

3) Calculer l'intensité de la force électrostatique F_{e2} s'exerçant entre deux ions chlorure. Est-ce une force attractive ou répulsive ?

$$F_{e2} = k \times \frac{|q(Cl^-) \times q(Cl^-)|}{d^2} = 8,99 \times 10^9 \times \frac{|-1,60 \times 10^{-19} \times -1,60 \times 10^{-19}|}{(399 \times 10^{-12})^2} = 1,45 \times 10^{-9} \text{ N.}$$

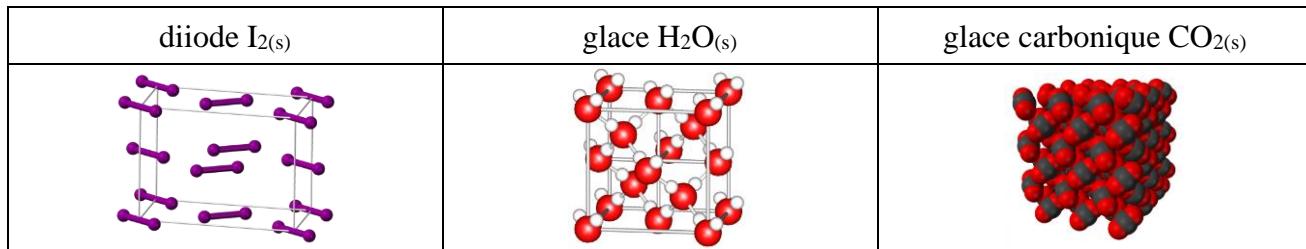
Il s'agit d'une force répulsive car les ions chlorure ont une même charge négative.

Dans un solide ionique, l'interaction gravitationnelle existe, mais est négligeable par rapport à l'interaction électrostatique entre les ions chargés.

La répulsion électrostatique entre deux ions de même charge est plus faible que l'attraction électrostatique entre deux ions de charges opposées.

La cohésion des solides ioniques est assurée par interaction électrostatique entre cations et anions.

II Les solides moléculaires et leur cohésion



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

La cohésion des solides (et des liquides) moléculaires est assurée par deux types d'interactions intermoléculaires (entre molécules) :

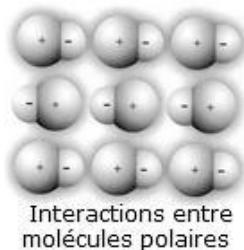
- les **interactions de Van der Waals** (pour tous les solides moléculaires),
- les **interactions par pont hydrogène** (pour quelques solides seulement).

1) Les interactions de Van der Waals

Molécules polaires

Les molécules polaires, qui ne portent pourtant pas de charges électriques, se présentent sous la forme de dipôles (« deux » pôles : le centre des charges positives G⁺ et le centre des charges négatives G⁻). Ces dipôles sont des **dipôles permanents**.

Les molécules sont orientées de manière que le pôle positif d'une molécule soit toujours voisin du pôle négatif d'une autre molécule.



Molécules apolaires

Dans les molécules apolaires, le centre des charges positives est confondu avec celui des charges négatives. Ces molécules ne sont pas des dipôles permanents.

Cependant, lorsque des molécules apolaires s'approchent les unes des autres, leur nuage électronique se déforme et les molécules deviennent polaires (même si elles ne l'étaient pas au départ). Il y a alors apparition d'un **dipôle instantané**. Cependant, l'interaction entre ces dipôles est plus faible qu'entre dipôles permanents.

La cohésion des solides moléculaires est assurée par interaction de Van der Waals. Ce sont des interactions électrostatiques attractives entre molécules polaires ou apolaires.

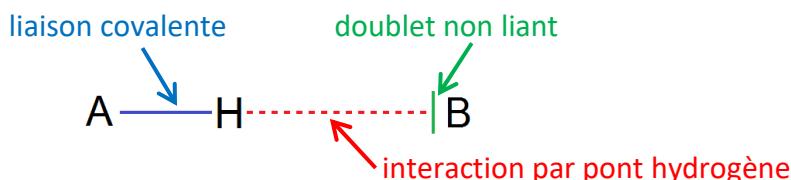
L'énergie mise en jeu dans ces interactions est très inférieure à celle rencontrée dans les cristaux ioniques. La cohésion des solides moléculaires est beaucoup moins forte que celle des solides ioniques. Leur température de changement d'état sera donc inférieure à celle des solides ioniques.

Exemples : $T_{\text{fusion}}(\text{NaCl}) = 801^\circ\text{C}$ $T_{\text{fusion}}(\text{I}_2) = 114^\circ\text{C}$

2) Les interactions par pont hydrogène

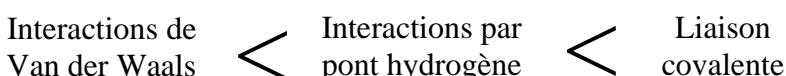
Dans certains solides moléculaires, des interactions attractives supplémentaires **s'ajoutent** aux interactions de Van der Waals : ce sont **les interactions par pont hydrogène**. Cela assure une plus grande cohésion du solide car elles sont dix fois plus solides que les interactions de Van der Waals.

Les interactions par pont hydrogène sont des interactions entre molécules de nature électrostatique. Elle se forme lorsqu'un atome d'hydrogène H (d'où son nom !) lié à un atome A très électronégatif (O, N ou F) par liaison covalente, interagit avec un atome B également très électronégatif et porteur de doublet non liant.

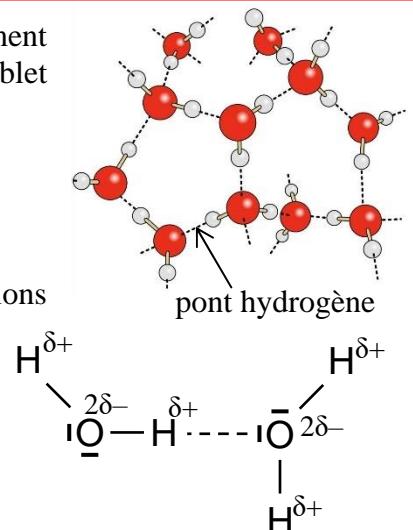


Les trois atomes participant à une interaction par pont hydrogène sont généralement alignés. On représente cette interaction par des pointillés entre l'atome et le doublet non liant impliqués.

Intensité relative des interactions :



Remarque : toute molécule qui possède le groupement OH présente des interactions par pont hydrogène (eau, éthanol).



III Dissolution d'un solide ionique dans l'eau

1) Le rôle du solvant

La dissolution d'un solide ionique se déroule en trois étapes :

• La dissociation :

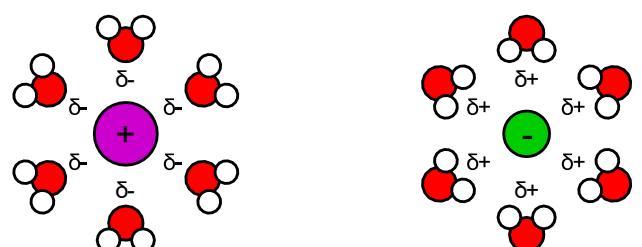
Quand le solide ionique est mis dans un solvant polaire comme l'eau, il y a apparition de forces d'attraction électrostatique entre les molécules d'eau et les ions du solide ionique.

Ces forces sont plus fortes que celles qui assurent la cohésion du solide ionique, et les ions qui composent le solide, attirés par les molécules d'eau, commencent à se séparer.

• La solvatation :

Toujours sous l'effet de ces forces d'attraction électrostatique, les molécules d'eau entourent les ions dissociés. Elles s'orientent afin de présenter le pôle de signe opposé à la charge de l'ion.

On dit que les ions sont solvatés (ou hydratés si le solvant est l'eau).



- **La dispersion :**

Sous l'effet de l'agitation thermique, les ions solvatés se dispersent progressivement dans la solution et ne sont plus en interaction entre eux.

Remarque : Un solide ionique ne se dissout pas dans un solvant apolaire puisqu'il n'y a pas d'interaction électrostatique possible.

2) Equation de la réaction de dissolution dans l'eau

L'équation de dissolution d'un solide ionique s'écrit :



aq signifie « aqueux ». On écrit *aq* en indice de l'ion hydraté pour indiquer qu'il est entouré de molécules d'eau.

Au cours d'une dissolution, il y a conservation de la matière et des charges électriques.

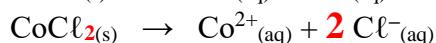
Une solution ionique est donc électriquement neutre : la quantité de charges positives est égale à la quantité de charges négatives.

Exemples :

Dissolution du chlorure de sodium :



Dissolution du chlorure de cobalt :



Dissolution du sulfate d'aluminium :



3) Concentration d'un ion en solution

Concentration en soluté

La concentration en soluté est notée $c_{\text{soluté}}$. Elle est égale au rapport de la quantité de matière de soluté $n_{\text{soluté}}$ mise en solution par le volume V de solution :

$$c_{\text{soluté}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{V}$$

$n_{\text{soluté}}$ en mol V en litre $c_{\text{soluté}}$ en mole par litre (mol.L^{-1})

Concentration des ions en solution

La concentration d'un ion de formule X en solution est notée $[X]$. Elle est égale au rapport de la quantité n_X présente dans la solution par le volume V de solution :

$$[X] = \frac{n_X}{V}$$

n_X : quantité de matière d'ions X, en mol V en litre $[X]$ en mole par litre (mol.L^{-1})

Les concentrations des ions en solution peuvent être différentes de celle du soluté. En effet, il faut tenir compte des coefficients stœchiométriques intervenant dans l'équation de dissolution.

Exemple : On dissout 0,65 g de chlorure de fer III pour préparer 100 mL de solution.

⊕ Equation de la réaction : $\text{FeCl}_3{}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3\text{Cl}^{-}_{(aq)}$

⊕ Masse molaire du chlorure de fer III : $M_{\text{FeCl}_3} = 55,8 + 3 \times 35,5 = 162,3 \text{ g.mol}^{-1}$.

$M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

⊕ Calcul de la quantité de matière en soluté initiale $n_{\text{soluté}}$ mise en solution :

$$n_{\text{soluté}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}} = \frac{0,65}{162,3} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

⊕ Calcul de la concentration en soluté : $c_{\text{soluté}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{V} = \frac{4,0 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Equation de la transformation		$\text{FeCl}_{3(s)} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{Cl}^{-}_{(aq)}$			
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantité de matière (en mol)			
Etat initial	$x = 0$	$4,0 \times 10^{-3}$	0	0	
En cours	x	$4,0 \times 10^{-3} - x$	x	$3x$	
Etat final	x_{\max}	$4,0 \times 10^{-3} - x_{\max} = 0$	x_{\max}	$3x_{\max}$	

A l'état final :

- * Tout le soluté est dissous, sa quantité de matière est donc nulle : $n_{\text{FeCl}_3} = 0$. On a donc : $x_{\max} = 4,0 \times 10^{-3}$ mol
- * On obtient les quantités de matière des ions en solution :

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = x_{\max} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad n_{\text{Cl}^{-}} = 3x_{\max} = 3 \times 4,0 \times 10^{-3} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

On note $[\text{Fe}^{3+}]$ et $[\text{Cl}^{-}]$ les concentrations des ions Fe^{3+} et des ions Cl^{-} en solution.

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{V} = \frac{4,0 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On constate que $[\text{Fe}^{3+}] = c_{\text{soluté}}$

$$[\text{Cl}^{-}] = \frac{n_{\text{Cl}^{-}}}{V} = \frac{1,2 \times 10^{-2}}{100 \times 10^{-3}} = 1,2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On constate que $[\text{Cl}^{-}] = 3 c_{\text{soluté}}$

La concentration d'un ion [X] est égale à la concentration en soluté $c_{\text{soluté}}$ multipliée par le coefficient stoechiométrique de l'ion X dans l'équation de dissolution.

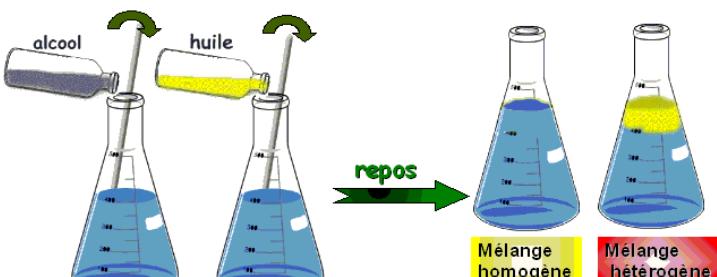
IV Miscibilité et solubilité d'une espèce chimique

1) Miscibilité

Deux liquides sont miscibles s'ils forment un mélange homogène.

Deux liquides sont non miscibles s'ils forment un mélange hétérogène.

Remarque : Dans un mélange hétérogène, l'eau et toutes les espèces solubles dans l'eau constituent la phase aqueuse. L'autre phase est la phase organique.



2) Prévision de la solubilité d'une espèce chimique

Une solide n'est soluble dans un solvant que si ses entités (ions ou molécules) peuvent s'entourer de molécules de solvant. Il doit donc exister des interactions entre les molécules du solvant et les entités du soluté.

Un soluté est d'autant plus soluble dans un solvant que sa structure est proche de celle du solvant (« qui se ressemble s'assemble »).

- **Un solide ionique est davantage soluble dans un solvant polaire.**

Exemples : le sel ou le sulfate de cuivre dans l'eau.

- **Les solides moléculaires polaires sont davantage solubles dans les solvants polaires.**

Cette solubilité s'explique par des interactions de Van der Waals ou par pont hydrogène qui s'établissent entre les molécules de soluté et les molécules de solvant.

Exemple : La saccharose (polaire) dans l'eau (polaire).

- **Les solides moléculaires apolaires sont davantage solubles dans les solvants apolaires.**

Exemple : La molécule de diiode I₂, peu soluble dans l'eau, est très soluble dans le cyclohexane C₆H₆ qui est un solvant apolaire.

3) Principe de l'extraction liquide-liquide

Une extraction liquide-liquide consiste à faire passer une espèce chimique d'une phase de départ liquide vers un solvant extracteur, liquide également et non miscible avec la phase de départ.

Le choix du solvant extracteur doit répondre à deux critères :

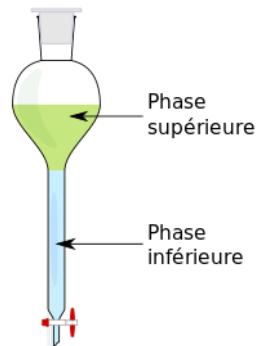
- l'espèce à extraire doit être plus soluble dans le solvant extracteur que dans la phase de départ.
- le solvant extracteur et la phase de départ ne doivent pas être miscibles.

Le choix se portera également sur le solvant le moins toxique.

Exemple : extraction du diiode présent dans l'eau par le cyclohexane. Le diiode est bien plus soluble dans le cyclohexane que dans l'eau. De plus, le cyclohexane n'est pas miscible avec l'eau.

L'extraction est réalisée dans une ampoule à décanter.

Les deux phases sont disposées l'une sur l'autre en fonction de leur densité. L'ampoule à décanter permet de séparer les deux phases facilement après extraction.



V Les espèces amphiphiles comme le savon

Lipo- : préfixe ayant un rapport avec la graisse, les lipides.

Hydro- : préfixe ayant un rapport avec l'eau.

-Phile : suffixe qui signifie « qui aime »

Amphi- : préfixe signifiant « des deux côtés ».

-Phobe : suffixe qui signifie « qui craint »

Certaines espèces ont des entités constituées de deux parties avec des propriétés distinctes :

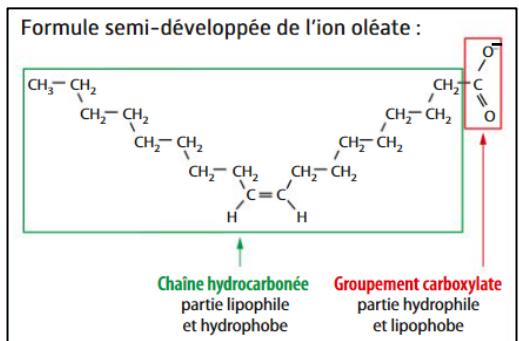
- Une partie polaire et donc hydrophile (soluble dans l'eau). Cette partie est aussi lipophile.
- Une partie apolaire et donc lipophile (soluble dans les graisses). Cette partie est aussi hydrophobe.

Ces espèces ont un caractère amphiphile. Ces molécules sont appelées des tensioactifs.

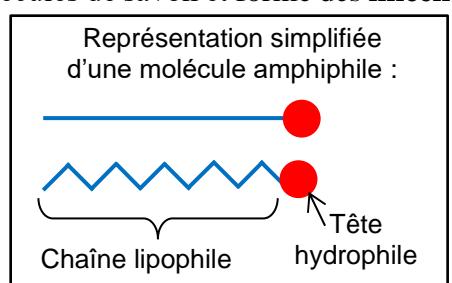
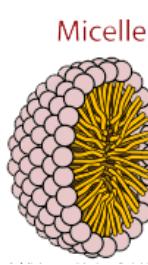
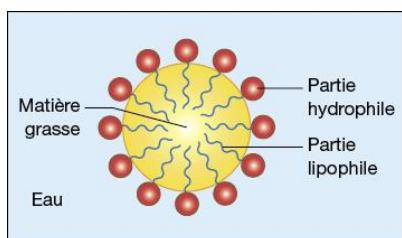
Le savon est un exemple de composé amphiphile.

Le principal constituant d'un savon est un ion appelé ion carboxylate, comme par exemple l'ion oléate dans le savon de Marseille. L'ion carboxylate possède :

- Une longue chaîne carbonée apolaire et lipophile, les liaisons C – C et C – H étant apolaires. La chaîne carbonée est insoluble dans l'eau.
- Une tête ionique polaire et hydrophile, soluble dans l'eau.



Le savon a de bonnes **propriétés lavantes**. En effet, sa partie lipophile se fixe dans les salissures grasses et sa partie hydrophile reste dans l'eau. La graisse se retrouve entourée de molécules de savon et forme des **micelles** qui sont éliminées au moment du rinçage.



D'autres tensioactifs sont utilisés dans le domaine alimentaire car ils permettent de réaliser des émulsions entre deux liquides non miscibles. Par exemple, l'huile prend la forme de gouttelettes qui s'entourent de tensioactifs et se mélange à l'eau.

Exemple : la mayonnaise : émulsion d'huile et de vinaigre réalisée grâce à la lécitine de l'œuf qui joue le rôle de tensioactif.