

Chapitre 12 : Cohésion et dissolution des solides

Cours

A. Structure et cohésion d'un solide

1. Solide ionique

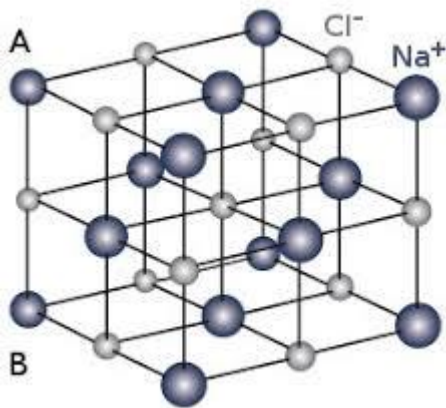


Figure 1

Le chlorure de sodium, de formule statistique NaCl, est constitué des cations Na^+ et des anions Cl^- disposés périodiquement dans l'espace comme l'indique la figure 1. Ces ions attirent ou repoussent leurs plus proches voisins. L'attraction l'emporte sur la répulsion car le chlorure de sodium reste solide.

Généralisons : La cohésion est assurée par les interactions électrostatiques entre ions de charge opposée. On dit que cette interaction ionique est forte car il faut dépenser beaucoup d'énergie pour rompre le cristal.

2. Solide moléculaire

Interactions de van der Waals

Le chlorure d'iode de formule brute ICl est un composé moléculaire. La représentation de Lewis est donnée ci-dessous (figure 2).

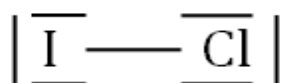


Figure 2

Le composé est fait de molécules électriquement neutres et pourtant il doit y avoir des interactions attractives car le composé est solide.

Sachant que le chlore est plus électronégatif que l'iode et que $\chi(\text{Cl}) \geq \chi(\text{I}) + 0,4$, la liaison covalente est polarisée. La molécule est polaire : Le chlore porte la charge partielle δ^- alors que l'iode porte la charge δ^+ (figure 3 ci-dessous).



Figure 3

L'empilement des molécules se fait comme sur la figure 5. Dans une rangée il y a alternance de charges positives et négatives, ce qui favorise l'attraction. Entre une molécule d'une rangée et la molécule qui se trouve juste en dessous les charges électriques sont permutées (voir figure 4).



Figure 4

Comme la distance entre deux charges de même signe est plus grande que la distance entre deux charges opposées, l'attraction l'emporte sur la répulsion.

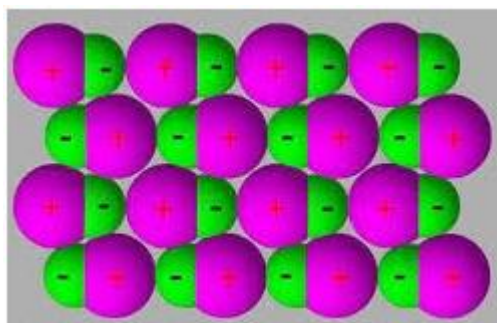


Figure 5

Le diiode de formule brute I_2 est un composé moléculaire. La représentation de Lewis est donnée ci-dessous (figure 6).

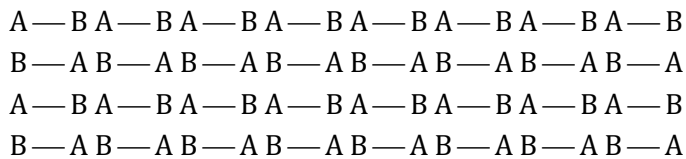


Figure 6

Le composé est fait de molécules électriquement neutres et pourtant il doit y avoir des interactions attractives car le composé est solide. Ce que nous avons vu avec le chlorure d'iode n'est pas totalement transposable car la molécule est apolaire (deux atomes identiques).

Si le doublet liant (deux électrons mis en commun) se trouve à un instant t donné plus près de l'atome B situé à droite alors la molécule est polarisée à cet instant t : L'atome B possède une charge négative (celle des deux électrons) tandis que l'atome A possède une charge positive opposée (la molécule reste neutre).

Considérons l'empilement ci-dessous



A cet instant t nous avons la même situation que le chlorure d'iode; A savoir les attractions l'emportent sur les répulsions. Il faut noter que la cohésion entre molécules polarisées spontanément est beaucoup moins importante que la cohésion entre molécules polarisées en permanence.

Les interactions qui ont lieu entre molécules sont dites de van der Waals, elles sont :

- de type électrostatique,
- attractives,
- de courte portée ($\sim 10^{-9}$ m)

Liaison hydrogène

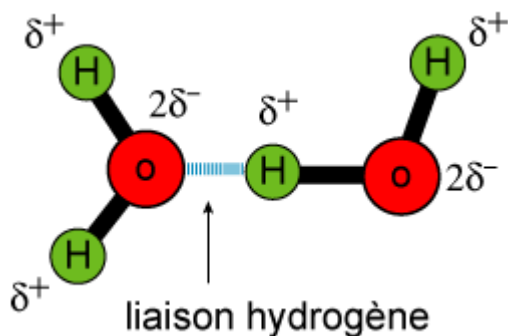


Figure 7

Dans l'eau solide ou liquide il y a attraction entre un atome d'hydrogène et un atome d'oxygène d'une molécule voisine (voir figure 7). Dans le contexte des molécules la seule possibilité est l'interaction électrostatique mais quelles sont les charges en présence ?

L'atome d'hydrogène porte la charge δ^+ car la liaison H — O est polarisée. L'atome d'oxygène possède un doublet non liant fait de deux électrons (négatifs).

Généralisons : La liaison (pont) hydrogène correspond à une interaction entre une molécule possédant un atome d'hydrogène fortement polarisé ($|\Delta\chi| \geq 0,8$) et une autre molécule comportant un atome électronégatif possédant au moins un doublet non liant (exemple sur la figure 8).

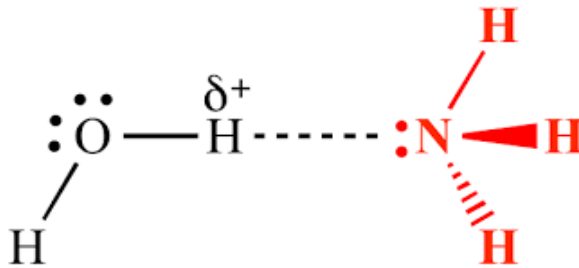


Figure 8

Remarque

Le pont hydrogène est une interaction plus importante qu'une interaction de van der Waals.

Voici un lien vers une vidéo sur le pont hydrogène :

<https://youtu.be/mJaUmXkgNcM>

Lien entre interactions intermoléculaires et propriétés physico-chimiques

- Plus les interactions intermoléculaires sont nombreuses et intenses, plus les températures de fusion et d'ébullition sont élevées. En effet la chaleur apportée au composé sert à rompre des liaisons.
- Plus les molécules d'un soluté peuvent établir d'interactions avec les molécules du solvant, plus grande sera la solubilité.
- Les températures de fusion et d'ébullition d'un composé ionique sont en général plus importantes que celles des corps purs moléculaires. En effet les charges partielles δ sont des fractions de charges élémentaires positives ($\delta < e$).

B. Dissolution d'un composé ionique

1. Mécanisme de la dissolution

Considérons la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau (figure 9).

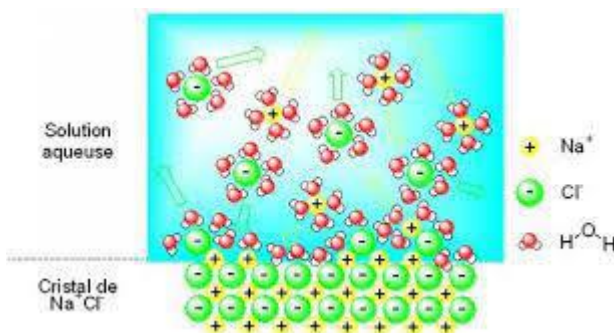


Figure 9

La dissolution fait intervenir trois étapes :

- Les molécules d'eau viennent heurter la surface du cristal. Les ions de la surface sont moins attirés vers l'intérieur car ils ont moins de voisins que les ions de l'intérieur. Par conséquent ils seront plus faciles à arracher au reste du cristal. Les ions arrachés se retrouvent en solution aqueuse. Ce mécanisme est appelé dissociation.
Ce mécanisme refroidit l'eau car les molécules d'eau sont ralenties après avoir heurté les cristaux.
- Il y a attraction entre l'ion en solution aqueuse et les molécules d'eau. Les cations attirent la partie négative de la molécule d'eau (l'atome d'oxygène) et repoussent les parties positives de la molécule d'eau (les deux atomes d'hydrogène). Les anions attirent les parties positives de la molécule d'eau (les deux atomes d'hydrogène) et repoussent la partie négative de la molécule d'eau (l'atome d'oxygène). Les ions se retrouvent entourés de quelques molécules d'eau (symbole aq). Ce mécanisme est appelé solvation.
Ce mécanisme réchauffe l'eau car les ions accélèrent les molécules d'eau.
- Les ions solvatés sont dispersés dans tout le volume de la solution. Ce mécanisme est appelé dispersion.
Ce mécanisme refroidit l'eau car les molécules d'eau sont ralenties après avoir heurté les ions solvatés.

Ci-dessous un lien vers une vidéo portant sur la dissolution :

<https://youtu.be/Gz5fCqsH0d8>

2. Lien entre concentration introduite et la concentration ionique

Introduction

On dissout la quantité n_0 de sulfate de sodium dans de l'eau, le volume de la solution obtenue est noté V_{sol} . La solution finale n'est pas saturée donc l'unique réactif va être entièrement consommé.

Tableau d'avancement

Equation chimique	$\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)} \rightarrow 2 \text{Na}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$		
Quantités initiales	n_0	0	0
Quantités en cours	$n_0 - x$	$2x$	x
Quantités finales	$n_0 - x_{\max}$	$2x_{\max}$	$x_{\max}$

Calcul de l'avancement maximal

Le sulfate de sodium est entièrement consommé :

$$n_0 - x_{\max} = 0 \text{ donc } x_{\max} = n_0 . \quad (1)$$

Définition de la concentration introduite en soluté

Il s'agit de la quantité de matière introduite divisée par le volume de la solution, soit

$$c = \frac{n_0}{V_{\text{sol}}} . \quad (2)$$

Définition des concentrations ioniques

Ce sont les quantités en quantité de matière d'ions formés divisées par le volume de la solution, soit

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_f(\text{Na}^+)}{V_{\text{sol}}} = \frac{2 x_{\max}}{V_{\text{sol}}} \quad (3)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n_f(\text{SO}_4^{2-})}{V_{\text{sol}}} = \frac{x_{\max}}{V_{\text{sol}}} \quad (4)$$

Lien entre les deux types de concentration

Les relations (1) et (2) impliquent

$$x_{\max} = c V_{\text{sol}} . \quad (5)$$

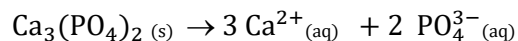
Remplaçons (5) dans les relations (3) et (4) :

$$[\text{Na}^+] = \frac{2 c V_{\text{sol}}}{V_{\text{sol}}} = 2 c$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{c V_{\text{sol}}}{V_{\text{sol}}} = c$$

Application 1

Ecrire l'équation de la dissolution du phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dans l'eau.



Application 2

Dans l'exemple de la dissolution du sulfate de sodium dans l'eau on peut en déduire

$[\text{Na}^+] - 2 [\text{SO}_4^{2-}] = 0$ ($2 c - 2 c = 0$). Quelle est la signification de cette relation ?

Le premier terme $[\text{Na}^+]$ est la concentration ionique des ions sodium, c'est aussi la concentration des charges élémentaires positives car chaque cation Na^+ apporte une charge élémentaire positive.

Le deuxième terme $[\text{SO}_4^{2-}]$ est la concentration ionique des ions sulfate, en multipliant par 2 on obtient la concentration des charges élémentaires négatives car chaque ion sulfate apporte 2 charges élémentaires négatives.

La relation traduit donc la neutralité électrique de la solution aqueuse.

Exercices

N°	19	page	111
N°	21	page	111
N°	24	page	111
N°	26	page	111
N°	27	page	111
N°	28	page	112
N°	32	page	112
N°	35	page	113
N°	37	page	113
N°	41	page	114
N°	43	page	115