

Cohésion de la matière à l'état solide

9.1 Interaction électrostatique

9.1.1 Loi de Coulomb

Deux objets ponctuels portent chacun une charge électrique q_A et q_B exprimée en *Coulomb* (C). Ils sont séparés d'une distance d exprimée en *mètre* (m). Les charges électriques vont être responsables d'une interaction entre les deux objets (une force) dont l'intensité est donnée par

$$F = \frac{k \times |q_A \times q_B|}{(d)^2}$$

avec $k = 9.0 \times 10^9 \text{ N.m}^2.\text{C}^{-2}$ et F en *Newton* (N). Si notre système étudié est l'objet A, alors A subit de la part de B la force $\vec{F}_{B/A}$, le long de l'axe AB dont le sens dépend des signes de q_A et q_B (figure 9.1)

- si q_A et q_B ont même signe alors la force est répulsive
- si q_A et q_B sont de signes opposés alors la force est attractive

Le système étudié est l'objet A
"B exerce une force sur A"

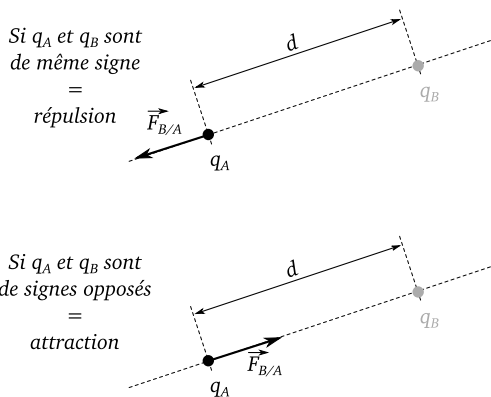


Figure 9.1 – Force électrostatique de Coulomb

9.1.2 Dipôle électrique

Un dipôle électrique est un objet dont la charge électrique totale est nulle mais où les charges ne sont pas uniformément réparties : une extrémité est positive $+q$ l'autre négative $-q$ et les deux charges sont séparées d'une distance d fixe (figure 9.2). On caractérise le dipôle par un vecteur \vec{p} , appelé "moment dipolaire" orienté de la charge $-q$ vers la charge $+q$. Les dipôles électriques peuvent interagir en eux à cause des forces d'attraction et de répulsion électrostatiques, ils peuvent s'attirer, se repousser, pivoter. Ces interactions dépendent de la distance et de l'orientation entre les dipôles (figure 9.2).

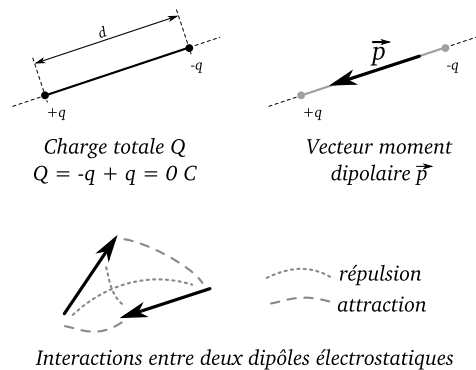


Figure 9.2 – Dipôle électrostatique

9.1.3 Électronégativité

Dans une liaison covalente, deux atomes partagent un doublet d'électrons. Les électrons sont négatifs et les noyaux des atomes positifs. On observe que certains atomes vont attirer à eux ces électrons dans une liaison covalente et cette liaison se polarise, elle forme un dipôle électrique. L'électronégativité d'un atome est sa capacité à attirer des électrons. Dans une liaison covalente, plus la différence d'électronégativité est grande, plus la liaison sera polarisée (figure 9.3).

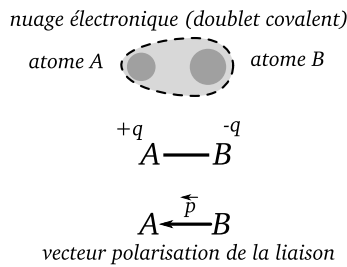


Figure 9.3 – Polarité d'une liaison covalente entre deux atomes d'électronégativités différentes

9.1.4 Polarité d'une molécule

Pour une molécule polyatomique, le moment dipolaire total est la somme vectorielle des vecteurs moments dipolaires associés à chacune des liaisons. En fonction de la géométrie de la molécule, la somme peut être nulle ou non (figure 9.4).

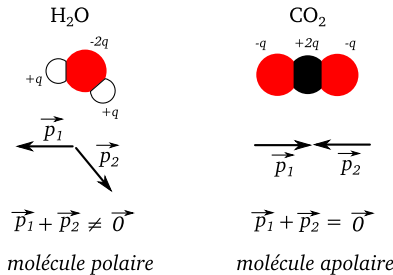


Figure 9.4 – Exemples de molécules polaire et apolaire

9.2 Solide ionique

Un solide ionique est constitué d'anions (ions négatifs) et de cations (ions positifs) régulièrement ordonnés dans l'espace pour former un cristal. Le cristal est globalement électriquement neutre. La formule d'un solide ionique (formule statistique) donne la nature et les proportions des ions formant le cristal. Dans un cristal ionique existe un équilibre entre les forces d'attractions et de répulsion électrostatiques qui assurent la cohésion du solide (figure 9.5).

9.3 Solide moléculaire

9.3.1 Cristal moléculaire

Un cristal moléculaire est constitué de molécules régulièrement disposées dans l'espace, dont la cohésion est assurée par des interactions entre les molécules

- les interactions de Van der Waals

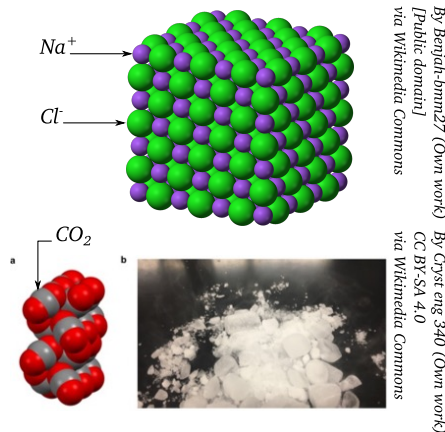


Figure 9.5 – Structure d'un cristal ionique NaCl et d'un cristal moléculaire CO₂ (glace carbonique)

— les liaisons hydrogènes
Voir la table 9.1 et figure 9.5.

9.3.2 Interaction de Van de Waals

Les interactions de Van de Waals sont des interactions entre dipôles électriques présent dans les molécules (Voir table 9.1 et table 9.2).

9.3.3 Liaison hydrogène

Une liaison hydrogène se forme entre un atome **b** très électronégatif et porteur d'un doublet non liant avec un atome d'hydrogène formant une liaison covalente avec un atome **a** très électronégatif (figure 9.6 et figure 9.11).

Les atomes **a** et **b** peut être F, O, N ou Cl.

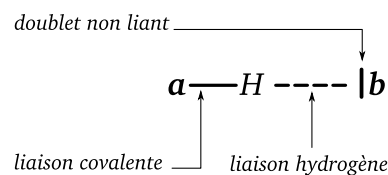


Figure 9.6 – Formation d'une liaison hydrogène entre deux molécules contenant l'atome **a** et l'atome **b**

9.4 Énergie de changement d'état

Il faut une certaine énergie pour briser l'ordre et les liaisons entre ions et molécules dans ces solides. Cette énergie est l'énergie de changement d'état du passage solide à liquide, appelée chaleur latente de fusion (table 9.2).

Dipôle permanent Il est dû à une différence d'électronégativité des deux atomes de la liaison covalente, un des deux atomes attire plus fortement les électrons.

Dipôle induit La liaison entre les deux atomes se polarise sous l'effet d'une charge électrique externe (un autre dipôle par exemple), les électrons de la liaison sont repoussés ou attirés et il apparaît un dipôle induit : il disparaîtra dès que la source extérieure s'éloignera.

Dipôle instantané Pendant un court intervalle de temps, le moment dipolaire d'un atome ou d'une molécule n'est pas nul : il a une certaine valeur dans une certaine direction, même si en moyenne, sur une durée plus longue ce moment dipolaire est nul. Pendant de brefs instants, on a donc une interaction entre atomes ou molécules avec des dipôles inducteurs et induits.

Table 9.1 – Forces d'interaction entre les molécules

Quand on apporte de l'énergie en chauffant un solide, sa température augmente car elle mesure l'augmentation de l'agitation des atomes ou molécules autour d'une position d'équilibre. Puis, l'énergie apportée permet de rompre progressivement les liaisons intermoléculaires, sans augmenter la température, on observe le palier de fusion (figure 9.7).

Enfin, une fois toutes les liaisons rompues, on obtient un liquide où l'ordre a disparu, les molécules sont pèle mèle et s'agitent.

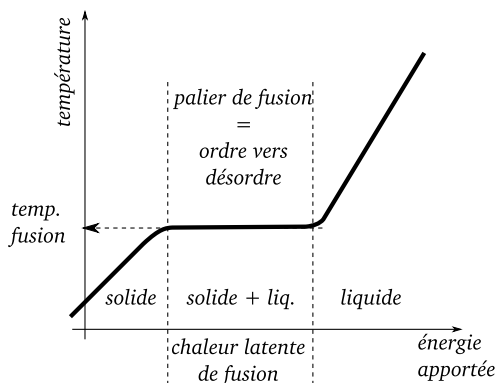


Figure 9.7 – Schéma du palier de fusion d'un solide

9.5 Autres solides

En plus des solides ioniques et moléculaires, il existe des solides où la cohésion est assurée par des liaisons covalentes (diamant), un partage d'électrons par tous les atomes du solide (métaux). Il existe également des solides où il n'y a pas d'ordre au niveau microscopique, on les appelle des solides amorphes, c'est le cas du verre par exemple.

9.6 Exercices

Ex.7 p.164	Ex.8 p.164	Ex.9 p.164
Ex.10 p.164	Ex.13 p.164	Ex.14 p.165
Ex.16 p.165	Ex.17 p.165	Ex.18 p.165
Ex.21 p.166	Ex.22 p.166	Ex.26 p.167

9.7 Corrections

Exercice 7 p.164 1.a T_3 est repoussé par T_1 donc elles portent des charges identiques et donc T_3 porte des charges positives. 1.b T_3 et T_2 portent des charges opposées donc les deux tiges vont s'attirer. 2. T_4 a des charges opposées à T_1 donc elle porte des charges négatives. Comme T_2 est chargée négativement T_2 et T_4 se repoussent.

Exercice 8 p.164 Voir figure 9.8.

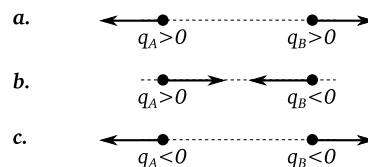


Figure 9.8 – Exercice 8 p.164

Exercice 9 p.164 1. F est en Newton (N), q_A et q_B en Coulomb(C), d en mètre (m). 2. $d = 53 \text{ pm} = 53 \times 10^{-12} \text{ m}$. L'intensité de la force d'interaction coulombienne est

$$F = \frac{9.0 \times 10^9 \times 1.6 \times 10^{-19} \times 1.6 \times 10^{-19}}{(53 \times 10^{-12})^2} = 82 \text{ nN}$$

Exercice 10 p.164 Le cristal est globalement neutre donc les charges électriques doivent se compenser.

Force	Type	Énergie ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Exemple
ionique	cation-anion	400 à 4000	NaCl
dipôle-dipôle	Keesom	5 à 25	$\text{HCl}\cdots\text{HCl}$
dipôle-dipôle induit	Debye	2 à 10	$\text{HCl}\cdots\text{Cl}_2$
dipôle instantané -dipôle induit	London	0.05 à 40	$\text{F}_2\cdots\text{F}_2$
dipôle - dipôle	liaison hydrogène	2 à 40	$\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}$

Table 9.2 – Ordre de grandeur des énergies des forces intermoléculaires

	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
F^-	NaF	MgF_2	AlF_3
S^{2-}	Na_2S	MgS	Al_2S_3
NO_3^-	NaNO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$	MgC_2O_4	$\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

Table 9.3 – Exercice 10 p.164

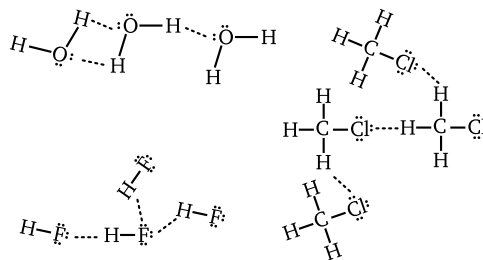


Figure 9.11 – Exercice 16 p.165

Exercice 13 p.164 1.a Comme l'oxygène est plus électronégatif que l'azote, la liaison NO est polarisée (moment dipolaire de O vers N). 1.b Le carbone est plus électronégatif que le béryllium donc les liaisons CBe sont polarisées (de C vers Be). 1.c Comme le fluor est plus électronégatif que l'oxygène, les liaisons FO sont polarisées de F vers O . 2. On dessine les moments dipolaires pour chaque liaisons et on calcule leur somme vectorielle. 2. Voir figure 9.9. a) Molécule polaire, b) Molécule apolaire et c) Molécule polaire.

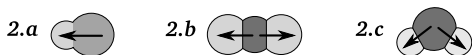


Figure 9.9 – Exercice 13 p.164

Exercice 14 p.165 Voir figure 9.10.

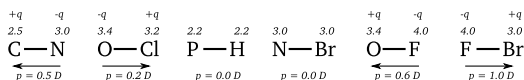


Figure 9.10 – Exercice 14 p.165

Exercice 16 p.165 Il faut la présence des éléments F , O , N et Cl pour avoir des liaisons hydrogène. 1. Les molécules HI , H_2S et CH_4 ne forment pas de liaisons hydrogène, car il n'est pas possible de former des chaînes $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ avec A et B étant N , Cl , O ou I . 2. Voir figure 9.11 .

Exercice 17 p.165 1. et 2. De 0°C à 6°C , on augmente l'agitation des molécules de CHI qui sont rangées, ordonnées dans un «réseau cristallin». À partir de 6°C , l'énergie apportée par le chauffage va

rompre les liaisons entre les molécules qui les maintenaient en position dans une structure ordonnée, elle vont donc progressivement glisser les unes par rapport aux autres, à l'échelle macroscopique on voit une fusion, le passage d'un solide au liquide. Puis ensuite, quand tout le solide à fondu, l'énergie apportée par le chauffage continue à augmenter l'agitation des molécules, on observe que la température augmente. 3. Comme il n'y a pas de groupes $-\text{O}-\text{H}$, il ne peut y avoir de liaisons hydrogènes.

Exercice 18 p.165 1. 20°C à 26°C , on augmente la température d'un solide. À 26°C , fusion du solide, la température reste constante pendant la fusion. Puis quand tout le solide a fondu, augmentation de la température du liquide de 26°C à 83°C . À 83°C début de l'ébullition, qui se fera à température constante. Puis à partir de 83°C jusqu'à 90°C , on chauffe un gaz (vapeurs d'alcool). 2. On a des liaisons hydrogènes entre les molécules, à cause de la présence du groupe $-\text{O}-\text{H}$. Ce sont des interaction électrostatiques. 3. De 20°C à 26°C , augmentation de l'agitation des molécules autour de leur position d'équilibre dans le cristal. À 26°C , rupture des liaisons entre les molécules, la maille cristalline se disloque. De 26°C à 83°C , augmentation du mouvement désordonné des molécules dans le liquide. Elles restent cependant très proches les unes des autres. À 83°C rupture des liaisons entre les molécules, les distances entre elles augmentent, on a l'évaporation. Au delà de 83°C , augmentation de l'agitation moléculaire dans le gaz.

Exercice 21 p.166 1. F est plus électronégatif que B et N , donc il existera un moment dipolaire. 2. Voir figure 9.12. 3. BF_3 est plane et symétrique (triangulaire), la somme des trois dipôles est donc nulle, la molécule est apolaire. NF_3 n'est pas plane, la somme des trois moments dipolaires n'est pas nulle, donc NF_3 est polaire.



Figure 9.12 – Exercice 21 p.166

Exercice 22 p.166 1. On a deux liaisons covalentes et deux doublets non liants, donc la molécule est coudée. 2. On calcule la différence d'électronégativité $p = 3.4 - 2.2 = 1.2 D$. 3.a et 3.b On trace la somme vectorielle en respectant l'échelle puis on mesure la valeur du résultat graphiquement (figure 9.13).

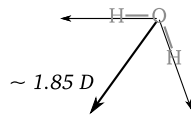


Figure 9.13 – Exercice 22 p.166

Exercice 26 p.167 1.a Forces de Van der Waals. 1.b D'après les indications de l'énoncé, en descendant une colonne du tableau, la taille de l'atome augmente et donc l'interaction de Van der Waals aussi. En descendant la colonne des halogènes, on a dans l'ordre F , Cl , Br et I . Donc à cause des forces de Van der Waals, I_2 possède des liaisons plus fortes entre les molécules que Br_2 , Cl_2 et F_2 . Et donc pour une même température, I_2 est encore solide alors que Cl_2 et F_2 sont gazeux. 2.a Quand on descend dans le tableau, les forces de Van der Waals augmentent, donc les températures de fusion aussi, car il faut plus d'énergie pour briser les liaisons intermoléculaires. 2.b Très forte différence d'électronégativité entre H et O , H et N , et H et F , apparition de liaisons hydrogènes qui s'ajoutent aux liaisons Van der Waals, l'énergie nécessaire pour les briser est plus grande.

