

# Chapitre 10 : Structure et propriétés de la matière

## I) Cohésion des solides

On étudiera principalement deux types de solides :

- Les solides ioniques (formés à partir d'ions)
- Les solides moléculaires (formés à partir de molécules)

### 1) Rappel : loi de Coulomb

#### LOI DE COULOMB :

Deux charges électriques  $q_A$  et  $q_B$  exercent l'une sur l'autre des forces d'interaction électrique dont la valeur est proportionnelle à chacune des charges et inversement proportionnelle au carré de la distance  $AB$  qui les sépare.

La force électrique ou coulombienne exercée par une charge A sur une charge B est donnée par la

relation vectorielle :  $\vec{F}_{A/B} = k \frac{q_A \cdot q_B}{AB^2} \vec{u}_{A/B}$

Cette force peut être **attractrice** (charges de signes opposés) ou **répulsive** (charges de même signes)

La valeur de ces forces est

$$F_{A/B} = k \frac{|q_A| |q_B|}{AB^2} = F_{B/A}$$

$q_A$  étant la charge électrique portée par le corps A et exprimée en Coulomb (C).

$q_B$  étant la charge électrique portée par le corps B et exprimée en Coulomb (C).

$AB$  étant la distance entre les centres des objets A et B.

$\vec{u}_{A/B}$  est un vecteur unitaire (ou unité) de la droite passant par les points A et B.

$k$  est une constante de proportionnalité :  $k = 8,987 \times 10^9 \text{ m}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{C}^{-2} \cong 9 \times 10^9 \text{ SI}$ .

### 2) Le solide ionique

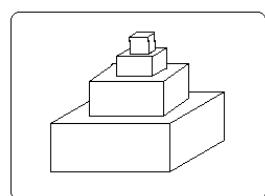
#### a) La structure cristalline

Exemple : le chlorure de sodium NaCl

Laissons évaporer lentement dans une soucoupe l'eau d'une solution saturée de NaCl.

Au bout de quelques jours apparaissent de gros cristaux appelés TRÉMIES, en forme de pyramides creuses. (figure 1)

Cette structure ordonnée **compacte macroscopique** est la conséquence de l'existence d'une structure, elle-même ordonnée, au niveau **microscopique** : le **solide critallin** (ou solide ionique)



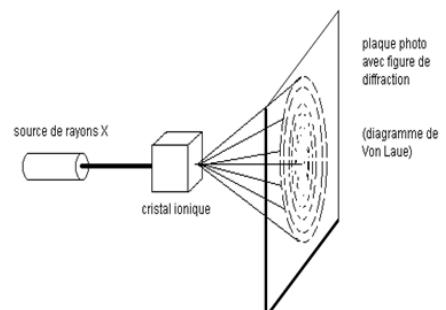
- figure 1 -

En bombardant un cristal ionique avec des rayons X, on observe sur une pellicule photographique placée derrière le cristal, (figure 2) des tâches dont la dispersion dépend de l'empilement des ions dans le cristal : figure de diffraction.

L'interprétation des figures de diffractions de rayons X par un cristal permet de déterminer le mode d'empilement des ions dans ce cristal.

La **cristallographie** étudie les différents systèmes cristallins : il en existe sept, dont le plus simple est le cube.

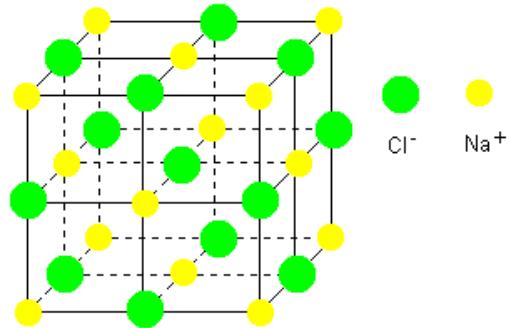
Le chlorure de sodium forme un réseau cubique à face centrées.



## b) Exemple d'une structure cristalline : $\text{NaCl}_{(s)}$

### \* Description

Le cristal de chlorure de sodium (sel de cuisine) est formé d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Chaque ion est entouré de six ions d'espèce différente disposés en octaèdre. Dans un tout petit grain de sel de cuisine cette disposition se répète des millions de fois. Il n'existe donc pas véritablement de molécule «  $\text{NaCl}$  ».



## c) Cohésion du cristal

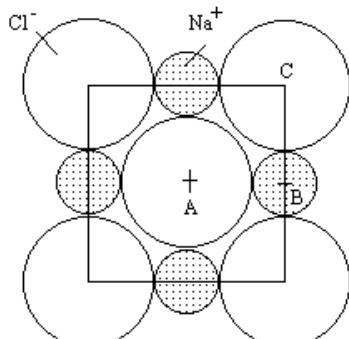


figure 4

Des interactions électrostatiques (coulombiennes) très complexes existent à l'intérieur du cristal :

- **attractives** entre tous les ions de signe opposé.
- **répulsives** entre tous les ions de même signe.

Dans l'exemple de la figure 4 ci-contre, calculer :

- 1) la valeur de l'arête,  $a$ , du cube et les distances  $AB$  et  $AC$
- 2) la valeur des forces répulsives entre l'ion  $\text{Cl}^-$  central et un autre ion du même signe.
- 3) la valeur des forces attractives entre l'ion  $\text{Cl}^-$  central et l'ion  $\text{Na}^+$  centré sur B.
- 4) Vérifier que les attractions électriques surpassent les répulsions entre un ion et ses plus proches voisins. (*Voir cours sur Interactions Fondamentales*)

### Réponses aux questions :

En conséquence, l'ensemble de ces actions constitue l'interaction ionique ou LIAISON IONIQUE, responsable de la cohésion du cristal.

**Attention :** l'expression "liaison ionique" (cohésion de tous les ions du cristal) ne doit surtout pas être confondue avec une liaison covalente (de type simple ou multiple) entre deux atomes dans une molécule.  
Un cristal ionique solide est un isolant électrique : il n'y a pas d'électrons libres circulant entre les ions.  
La "liaison" ionique est très solide : un cristal est presque toujours très difficile à disloquer par chauffage :  $\theta_{\text{fusion}} = + 801 \text{ }^{\circ}\text{C}$  pour NaCl(s)

## CONCLUSION

- Un solide ionique (ou cristal ionique) est constitué d'un empilement compact régulier d'anions et de cations assimilés à des sphères dures.
- Un solide est électriquement neutre.
- Les solides ioniques ne conduisent pas le courant électrique car les ions ne sont pas mobiles.
- La formule d'un solide ionique est appelée formule statistique. Elle indique le nombre minimal de cations et d'anions permettant la neutralité électrique. Par convention, elle commence toujours par la formule du cation suivi de celle de l'anion. En revanche, pour le nom c'est l'inverse.
- Exemple : fluorure de calcium de formule CaF<sub>2</sub>
- Dans un cristal ionique, chaque ion s'entoure d'ions de signes opposés (interaction électrostatique attractive).
- La cohésion d'un solide ionique est assurée par des liaisons ioniques c'est-à-dire des forces électrostatiques respectant la loi de Coulomb.

## 3) Le solide moléculaire

Exemple : le sucre (saccharose)

Un solide moléculaire est un empilement régulier de molécules dans l'espace.

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

- Les interactions de Van der Waals
- Les liaisons (ou pont) hydrogène

L'énergie mise en jeu dans ces interactions est très inférieure à celle rencontrée dans les solides ioniques : la cohésion des cristaux moléculaires est beaucoup plus faible que celle des cristaux ioniques.

Remarque : Il suffit de comparer les températures de fusion de solides ioniques et de solides moléculaires pour mettre en évidence cette différence. Par exemple, à pression atmosphérique,  $T_{\text{fusion}}(\text{eau}) = 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  alors que  $T_{\text{fusion}}(\text{NaCl}) = 801 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### a) Les interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals sont des interactions entre dipôles électriques.

Ce sont des interactions attractives en général de type électrostatique. Elles ont une portée faible et une intensité plus faible que les interactions s'exerçant au sein des solides ioniques.

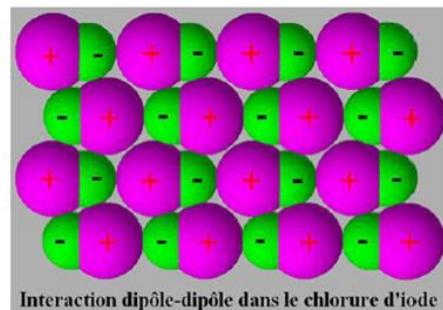
Elles sont d'autant plus grandes que les électrons sont nombreux et la molécule volumineuse.

Dans le cas de molécules polaires, ces dipôles électriques sont permanents et les interactions électrostatiques orientent les molécules de façon à ce que les dipôles soient toujours voisins ce qui assurent la cohésion du solide.

C'est le cas du chlorure d'iode. Le chlorure d'iode  $I-Cl$  se présente, à température ambiante, sous la forme d'un liquide rouge très foncé. Sa température de fusion est  $13,9^{\circ}C$ .

La liaison  $I-Cl$  est polarisée car le chlore est plus électronégatif que l'iode.

Dans le cristal moléculaire, les molécules s'orientent de telle manière que l'atome d'iode (pôle +) soit toujours voisin d'un atome de chlore (pôle -).



Interaction dipôle-dipôle dans le chlorure d'iode

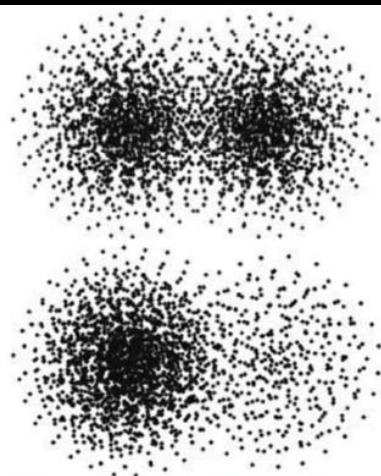
Dans le cas des molécules apolaires, ces dipôles électriques sont instantanés et changent à tout instant mais les interactions électrostatiques sont permanentes et assurent la cohésion du solide.

Le diiode est constitué d'un empilement compact et ordonné de molécules de diiode  $I-I$ . Cette molécule est apolaire car elle est constituée de deux atomes identiques.

Mais les électrons n'ont pas de position définie. Ils ont une probabilité de présence dans le nuage électronique qui entoure les noyaux. Les électrons s'y déplacent à grande vitesse.

À un instant donné, il se peut que les électrons soient plus proches d'un des noyaux. Il apparaît alors un dipôle électrique instantané au sein de la molécule.

Ce dipôle instantané engendre la création d'autres dipôles instantanés et ceci de proche en proche.



Interactions entre dipôle instantané (A) et dipôles instantanés induits (B et C) à l'instant  $t$  (a) et à l'instant  $t'$  (b).

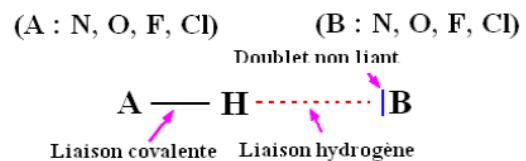
Ces interactions sont aussi présentes dans les liquides.

## b) Les « ponts » (liaison) hydrogène

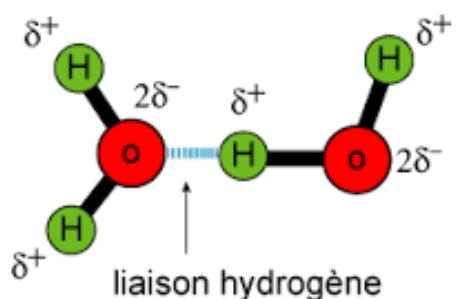
Ce sont des cas particuliers des interactions de Van der Waals. **Le pont hydrogène est la plus forte des liaisons intermoléculaires.**

Il se manifeste uniquement entre une molécule qui comporte un atome d'hydrogène H lié à un atome A très électronégatif (N, O, Cl, F) et un autre atome, B, également très électronégatif et qui possède un doublet non-liant (N, O, Cl ou F).

Les trois atomes qui participent à la liaison hydrogène sont généralement alignés et on la représente en général par des pointillés.

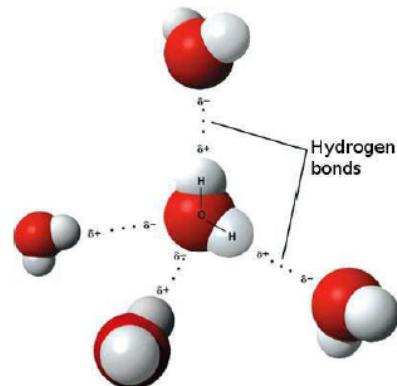
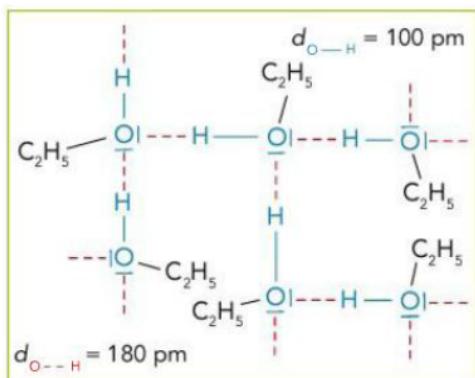


Exemple : Dans la glace (ou l'eau liquide), les molécules d'eau subissent entre elles des liaisons hydrogènes.



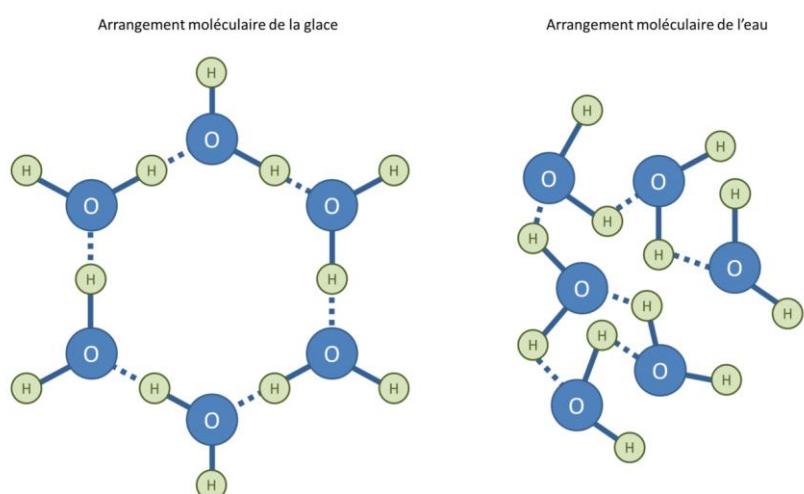
### Remarques :

- Toute molécule qui possède des groupes -O-H présente des liaisons hydrogène qui vont participer, en plus des liaisons de Van der Waals, à la cohésion du solide moléculaire.  
C'est le cas, par exemple, de l'éthanol  $C_2H_5-OH$  ou de la glace  $H_2O$ .



- Les liaisons hydrogène peuvent aussi s'établir entre les molécules d'espèces liquides.
- Les liaisons hydrogènes sont plus intenses que les liaisons de Van der Walls mais beaucoup moins intense qu'une liaison covalente.

En raison des ponts hydrogène, l'édifice cristallin solide de la glace (les molécules vibrent peu car la température est basse) prend plus de place que les molécules disjointes et mobiles de l'état liquide, c'est pourquoi la glace occupe un volume plus grand que l'eau à l'état liquide.



## II) Solubilité d'une espèce dans un solvant

### 1) Définitions/vocabulaire

Un **solvant** est une substance, qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. C'est l'espèce majoritaire dans une solution.

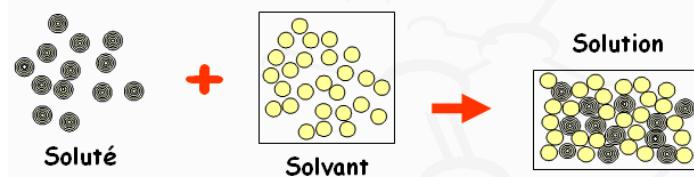
Exemple : L'eau est le solvant le plus courant, le cyclohexane...

Un **soluté** est une espèce chimique qui se fait dissoudre par le solvant. C'est l'espèce minoritaire dans la solution.

Exemples : le sucre, le sel...

Une **solution** est un mélange homogène résultant de la dissolution d'un ou plusieurs soluté dans un solvant.

En résumé :



La **solubilité** est la masse maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans un solvant. Elle s'exprime en g/L.

Il y a une limite maximale au-delà de laquelle le solvant n'arrive plus à dissoudre tout le soluté : on dit que la solution est alors **saturée** en soluté. La solubilité dépend aussi de la température.



La réaction inverse de la dissolution s'appelle la **précipitation**. Les réactions de précipitation sont utilisées dans les tests caractéristiques des ions.

**Attention : ne pas confondre solution et liquide. Une solution est à l'état liquide. Mais tous les liquides ne sont pas des solutions ! Ce sont parfois des corps purs.**

Exemples : solubilité du sel dans l'eau à 20°C : **358,5 g·L<sup>-1</sup>**

Miscibilité : deux espèces qui forment un mélange homogène sont dites miscibles. Inversement, elles sont non-miscibles lorsqu'elles forment un mélange hétérogène

Exemple : l'eau et l'huile forment deux phases, elles sont non miscibles.

## 2) Dissolution d'un solide moléculaire

### 1. Dissolution d'un soluté polaire dans solvant polaire

Les solutés moléculaires **polaires** sont solubles dans les solvants moléculaires **polaires**.

Remarque :

→ Cette solubilité s'explique par des liaisons de Van der Waals qui s'établissent entre les molécules de soluté et les molécules de solvant.

Exemple :

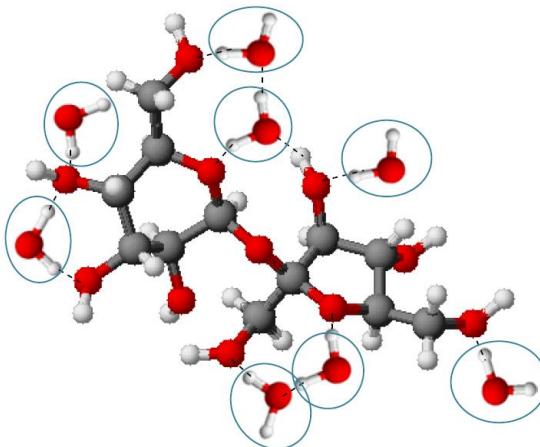
- La butanone (polaire) dans l'acétone (polaire).



Dans certains cas, en plus, la solubilité est favorisée par des **liaisons hydrogène** qui se créent entre les molécules de solutés et celles de solvant.

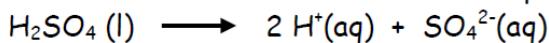
Exemple :

- Le sucre (saccharose) (polaire) dans l'eau (polaire).



Remarque :

→ Ces liaisons hydrogène soluté -solvant sont parfois si fortes qu'elles cassent certaines liaisons covalentes du soluté et on retrouve des ions en solution et non pas des molécules :



### 2. Dissolution d'un soluté apolaire dans solvant apolaire

Les solutés moléculaires **apolaires** ou **peu polaires** sont généralement solubles dans les solvants **apolaires**.

Exemple :

- La molécule de diiode  $\text{I}_2$ , peu soluble dans l'eau, est très soluble dans le cyclohexane  $\text{C}_6\text{H}_6$  qui est un solvant apolaire.

Remarque :

→ Un solvant apolaire ne peut pas donner lieu à des solutions électrolytiques car il ne permet pas la dissolution de solides ioniques.

## Conclusion :

Si un solide moléculaire est formé de molécules polaires, il est très soluble dans un solvant polaire. S'il est formé de molécules apolaires, il est très soluble dans un solvant apolaire.

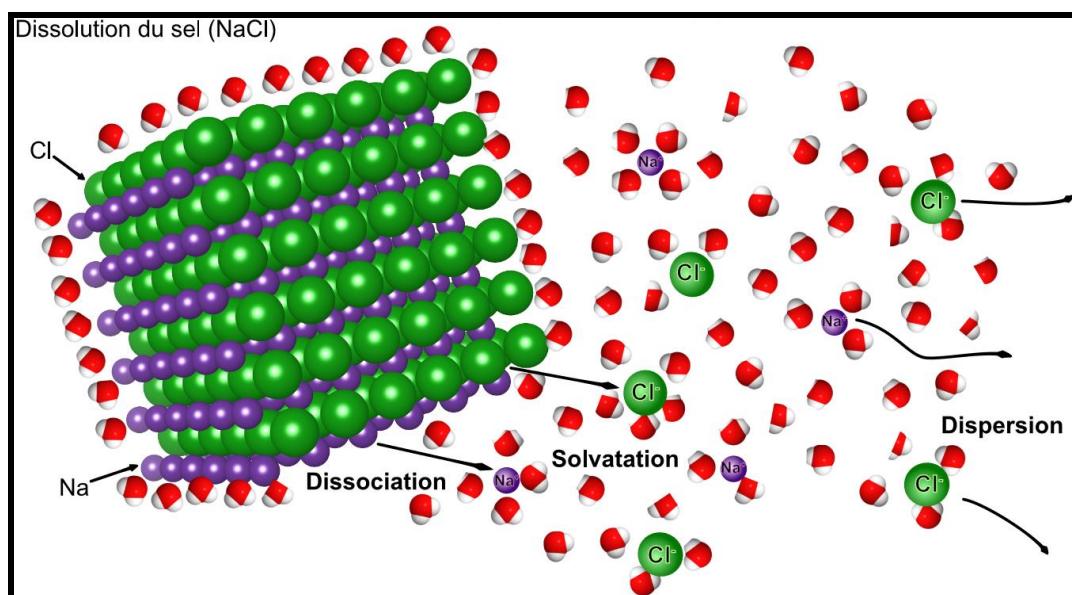
→ **QUI SE RESSEMBLE, S'ASSEMBLE !!**

La solubilité d'un soluté polaire dans un solvant polaire est favorisée lorsque des liaisons hydrogène s'établissent entre les molécules de soluté et de solvant.

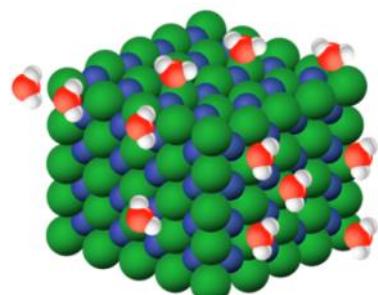
## 3) Dissolution d'un solide ionique

### 1) Un mécanisme en 3 étapes

Voir l'animation : [http://www.ostralo.net/3\\_animations/swf/dissolution.swf](http://www.ostralo.net/3_animations/swf/dissolution.swf)

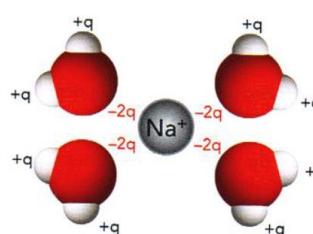


**Etape 1. Une dissociation** : Les forces électrostatiques qui s'exercent entre le solvant et les ions à la surface du cristal compensent les forces électrostatiques attractives internes du cristal sur ces ions : les ions se détachent du cristal.

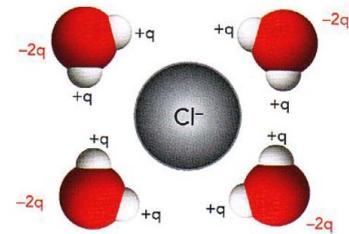


**Etape 2. Une solvation** : Les ions dissociés s'entourent de

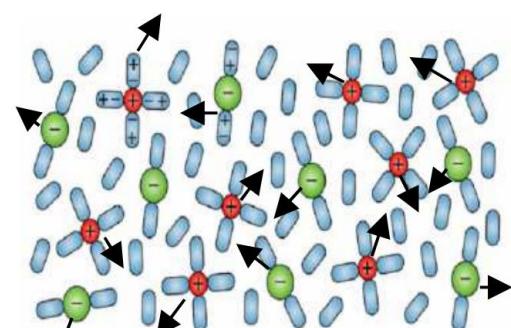
molécules de solvant attirées sous l'effet des forces électrostatiques. Les ions sont solvatés.



Lorsque le solvant est de l'eau, on parle d'hydratation. On ajoute l'indice (aq) pour aqueux à la formule de l'ion.



**Etape 3. Une dispersion** : Sous l'effet de l'agitation thermique (ou par une agitation mécanique réalisée par un agent extérieur), les ions solvatés se répartissent progressivement dans l'ensemble du solvant. On obtient un mélange homogène : la solution.



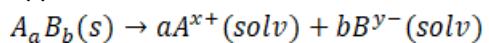
## 2) Importance du solvant

Les solides ioniques sont très solubles dans les solvants polaires. Les ions s'entourent de molécules du solvant : ils sont solvatés.

A l'inverse, les solides ioniques ne sont pas solubles dans les solvants apolaires.

## 3) Équation de dissolution

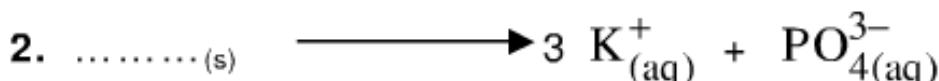
La dissolution est une transformation chimique, on peut donc la modéliser par une équation de réaction du type :



avec *solv* = *aq* si le solvant est de l'eau

Exemple :

Compléter les équations suivantes des réactions de dissolution dans l'eau :



Remarque :

- un solide ionique et une solution électrolytique (= qui contient des ions) sont toujours neutres électriquement.
- Pour nommer un solide ionique, on écrit en français le nom de l'anion (ion négatif) puis celui du cation (ion positif), mais pour la formule chimique c'est le contraire !!!

Exemple :

\*chlorure de sodium

$^*\text{CaF}_{2(\text{s})}$

- L'inverse d'une dissolution (= formation du solide), s'appelle une précipitation.

Exemple :

Dissolution du sulfate de cuivre dans l'eau :

Précipitation du sulfate de cuivre :

## 4) Concentrations

### 1) Concentration du soluté apporté

C'est la quantité de matière de soluté (=un solide dissout) apporté divisée par le volume de la solution obtenue.

$$c = \frac{n}{V_{\text{solution}}}, \text{ avec } c \text{ en mol/L, } n \text{ en mol et } V_{\text{solution}} \text{ en L.}$$

Exemple :  $C_{\text{Cu(OH)}_2} = 0.1 \text{ mol/L}$

### 2) Concentration des espèces présentes dans la solution

Lors de la dissolution d'espèces chimiques le soluté est souvent dissocié et donc ne se trouve plus présent dans la solution obtenue. Par contre des espèces chimiques "nouvelles" peuvent apparaître.

On emploie une notation différente pour la concentration des espèces chimiques réellement présentes (effectives) dans une solution : on place le symbole de l'espèce chimique entre crochets  $[X]$ .

Pour une espèce chimique  $X$  présente dans la solution, c'est la quantité de matière de  $X$  présente dans la solution divisée par le volume de la solution.

$$[X] = \frac{n(X)}{V_{\text{solution}}} \text{ avec les mêmes unités que pour le S précédent.}$$

Exemple :  $[Cu^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$

## 5) Préparation d'une solution de concentration donnée en ions par dissolution

### Objectif du TP

On souhaite préparer une solution aqueuse de chlorure de fer (III) de volume  $V_{\text{sol}} = 100,0 \text{ mL}$  et de concentration molaire en ions  $Fe^{3+}$  égale à  $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Comment préparer cette solution ?

### I - Relation entre concentration en soluté apporté et concentration en ions

Sur l'étiquette du flacon contenant du chlorure de fer (III) hexahydraté solide on peut lire ceci :

<b>Chlorure de fer (III) hexahydraté</b>	
Formule : $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$	
Masse molaire : $270,3 \text{ g.mol}^{-1}$	

1-

Que signifie le terme "hexahydraté" ?

2-

Retrouver, par le calcul, la masse molaire du chlorure de fer (III) hexahydraté.

3-

Quelle est la signification des pictogrammes et quelles précautions faut-il prendre ?

4-

Écrire l'équation de la dissolution du chlorure de fer (III) dans l'eau.

5-

Compléter le tableau d'avancement ci-dessous. Pour simplifier, la quantité de matière initiale de chlorure de fer (III) hexahydraté est notée  $n(S)$ . La solution est supposée non saturée, c'est-à-dire qu'on considère que tout le solide est dissout en fin de réaction.

Etat du système	Avancement (en mol)	$n(FeCl_3)$	$n(Fe^{3+})$	$n(Cl^-)$
Initial	$x = 0$			
Final	$x_{max}$			

6-

Exprimer la concentration molaire  $C(S)$  du chlorure de fer (III) hexahydraté apporté en fonction de  $n(S)$  et du volume  $V_{sol}$  de la solution à préparer.

La concentration d'une espèce ionique en solution est toujours notée entre crochets.

Par exemple, on note la concentration en ions  $Fe^{3+}$  dans la solution :  $[Fe^{3+}]$

7-

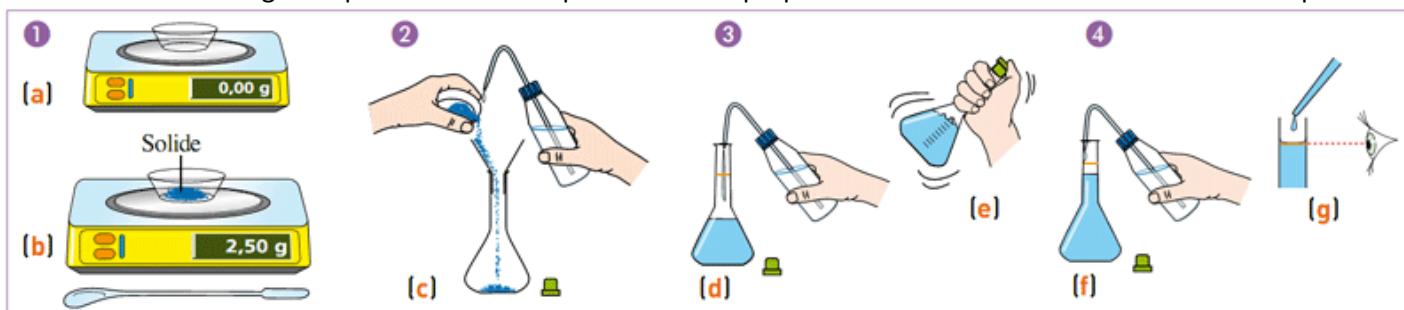
Exprimer les concentrations molaires  $[Fe^{3+}]$  et  $[Cl^-]$ , en fonction de  $x_{max}$  et du volume  $V_{sol}$  de la solution, puis en fonction de  $n(S)$  et de  $V_{sol}$ .

8- Établir une relation entre les concentrations  $C(S)$  et  $[Cl^-]$ , puis une autre relation entre les concentrations  $C(S)$  et  $[Fe^{3+}]$ .

9- On souhaite préparer une solution aqueuse de chlorure de fer (III) de volume  $V_{sol} = 100,0 \text{ mL}$  et de concentration molaire en ions  $Fe^{3+}$  égale à  $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . En déduire la concentration  $C(S)$  de la solution et calculer la masse de chlorure de fer (III) hexahydraté nécessaire à la préparation de cette solution

## II- Élaboration et mise en œuvre d'un protocole de dissolution

10- Rédiger un protocole détaillé permettant de préparer cette solution et mettre en œuvre ce protocole



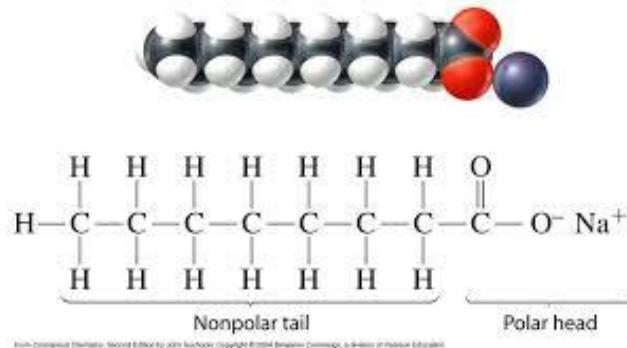
## 6) Le savon, un solide ionique particulier

Un savon est un mélange de carboxylate de sodium ou de potassium. On peut donner la formule générale suivante :  $(R-COO^- + Na^+)$  ou  $(R-COO^- + K^+)$

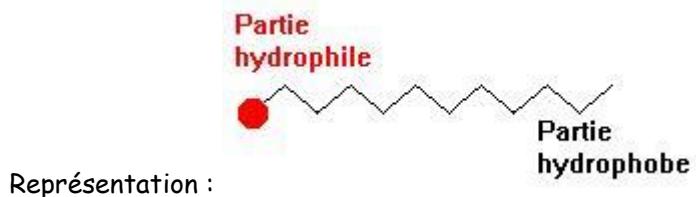
Dans les savons, on trouve l'ion carboxylate du type  $R-COO^-$ ,  $R$  est une chaîne carbonée constituée de plus de 10 atomes de carbone et  $-COO^-$  le groupe carboxylate.

Le groupe carboxylate est **hydrophile** (il s'entoure de molécules d'eau polaire), il est **lipophile** car il n'a pas d'affinité pour les chaînes carbonées présentes dans les graisses.

La chaîne carbonée  $R$  est **hydrophobe** car elle n'est pas polaire, mais elle est **lipophile** car elle a beaucoup d'affinité pour les chaînes carbonées.



que l'on simplifie avec le schéma suivant :



### Solubilité des savons

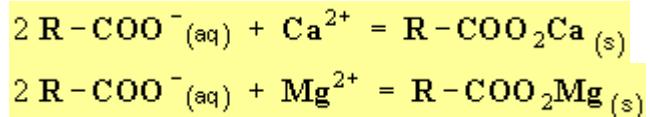
Les savons sont peu solubles dans l'eau :  $(R-COONa) = R-COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$

Une solution aqueuse de savon est basique du fait de la présence de l'ion carboxylate  $R-COO^-_{(aq)}$ .

En milieu acide, l'acide carboxylique :  $R-COOH$  précipite. Un milieu acide est défavorable à l'action d'un savon.

D'autre part une solution aqueuse de chlorure de sodium fait précipiter le savon contenu dans une solution aqueuse, elle permet le relargage (= la précipitation, le rendre solide) du savon.

En présence d'ions calcium et magnésium, il y a précipitation de carboxylate de calcium et de magnésium.



Les eaux dures qui contiennent des ions calcium et magnésium sont défavorables à l'action d'un savon.

## Mode d'action des savons

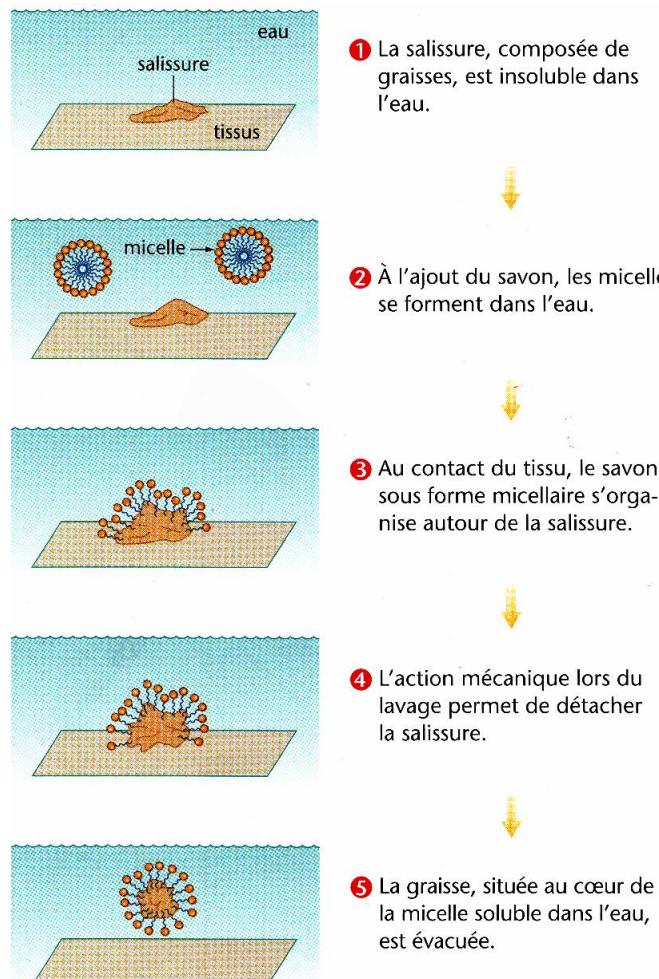
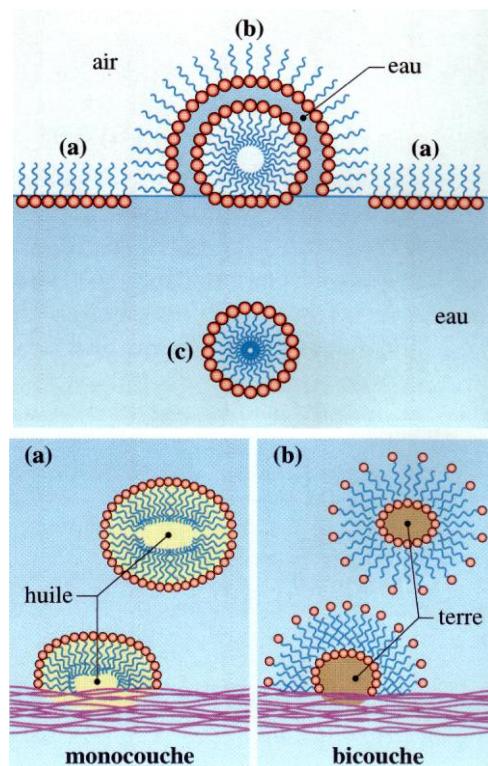
L'ion carboxylate présent dans les savons présente une partie **hydrophile**, le groupe carboxylate  $-\text{COO}^-$  et une partie **lipophile**, la chaîne carbonée  $\text{R} \Rightarrow$  on dit que l'ion carboxylate est **amphiphile**.  
Ce sont des tensioactifs.

C'est le caractère **amphiphile** de ces ions carboxylate présents dans les savons qui explique pourquoi les savons forment une monocouche à l'interface eau-air (a), ce qui conduit à l'existence des bulles de savons (b).

C'est également ce caractère **amphiphile** qui justifie la formation des structures appelées **micelles** (c) (qui apparaissent lorsque la concentration en savon augmente) dans lesquelles les chaînes carbonées se regroupent à l'abri de l'eau.

C'est ce caractère **amphiphile** qui est à l'origine du pouvoir détergent des savons. Suivant la nature de la salissure (moléculaire pour les graisses, ionique pour la terre, les poussières...), l'ion carboxylate agit par son extrémité lipophile (et forme une monocouche) ou hydrophile (et forme une bicouche).

Ces structures (monocouche = micelle (a), ou bicouche (b)) s'entourent d'ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$ , qui se repoussent, et sont donc dispersées dans l'eau avant d'être évacuées au rinçage.



Exemple d'action du savon sur une salissure.

## 7) Extraction liquide-liquide

Une extraction consiste à prélever une espèce chimique du milieu qui la contient.

Cette technique nécessite deux solvant S1 et S2 non miscibles de densité différente.

L'espèce A doit être très soluble dans le solvant S2 et peu soluble dans le solvant S1

L'espèce B doit être très soluble dans le solvant S1 et peu soluble dans le solvant S2

Elle s'effectue dans une **ampoule à décanter**

