

Chap. III : Cohésion et dissolution des solides

I- Cohésion dans un solide

Un **solide ionique** (ou cristal ionique) est constitué d'un empilement compact régulier et ordonné de cations et d'anions en nombres tels que le cristal est globalement électriquement neutre.

Un **solide moléculaire** est constitué d'un empilement compact régulier et ordonné de molécules dans l'espace.

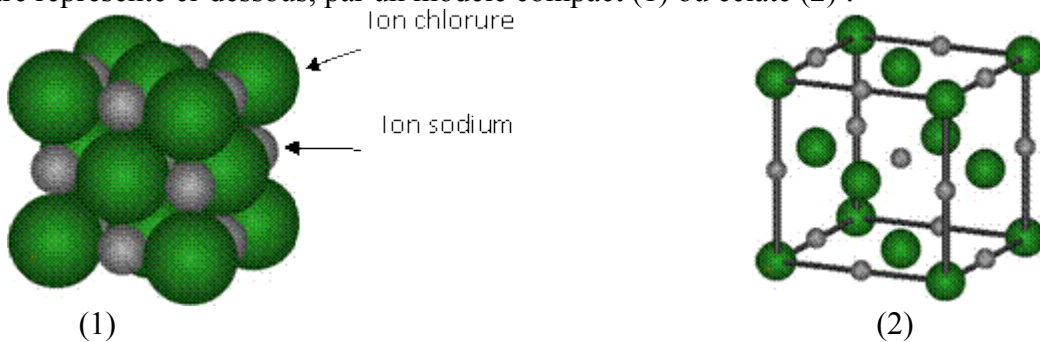
Pourquoi un composé est-il solide, c'est à dire pourquoi les entités (ions ou molécules) qui le constituent restent-elles accrochées les unes aux autres ? Pour répondre, il faut analyser les interactions qui les maintiennent solidement entre elles.

1- Cohésion d'un solide ionique

Dans un solide ionique les cations sont entourés d'anions, et les anions sont entourés de cations.

Exemple du chlorure de sodium NaCl :

Le sel de cuisine est constitué de NaCl solide. Sa structure est organisée (on parle de solide cristallisé) ; elle a pu être déterminée au début du XXème siècle grâce aux rayons X. L'empilement régulier d'ions Na^+ et Cl^- peut être représenté ci-dessous, par un modèle compact (1) ou éclaté (2) :



Deux charges électriques sont en **interaction électrostatique** : les charges de même signe se repoussent et les charges de signes opposés s'attirent. L'**intensité de cette interaction diminue lorsque la distance** entre les ions **augmente**.

Comme la distance anion/cation est inférieure aux distances anion/anion ou cation/cation, l'intensité de l'interaction attractive entre les cations et les anions est supérieure à l'intensité de l'interaction répulsive entre cations et entre anions : **l'attraction l'emporte sur la répulsion**.

Exemple : C'est l'attraction électrostatique entre les ions Na^+ et Cl^- qui est responsable de la cohésion de ce solide cristallisé.

La cohésion du solide ionique est assurée par des **interactions électrostatiques** attractives entre les ions de signes opposés.

Remarques :

- Les forces mises en œuvre sont des forces d'interaction électrostatique :

$$F_E = K \times \frac{|q_A \times q_B|}{r^2}$$

Où A est un cation de charge q_A et B un anion de charge q_B , séparés par une distance r .

- il existe plusieurs types d'empilements, et donc de cristaux, en fonction des espèces chimiques associées.
- **Même s'il contient des ions, le solide ionique n'est pas conducteur électrique, car ses porteurs de**

charges (les ions) ne sont pas mobiles.

Nom et formule du solide ionique :

La formule chimique du solide ionique, appelée formule statistique, rend compte de la **proportion** de cations et d'anions qu'elle contient.

La **formule** d'un solide ionique comporte le **nombre minimal de cations et d'anions** tel que le solide soit électriquement neutre . **Elle commence toujours par la formule du cation.**

Le nom du solide ionique commence par celui de l'anion, suivi de celui du cation. On intercale le déterminant « de » entre les deux.

Exemple : Voici ci-dessous le nom et la formule de tous les solides ioniques que l'on peut former à partir des ions suivants : hydroxyde, sodium, calcium, aluminium, phosphate et carbonate.

Hydroxyde de sodium : NaOH

Hydroxyde de calcium : Ca(OH)_2

Hydroxyde d'aluminium : Al(OH)_3

Carbonate de sodium : Na_2CO_3

Carbonate de calcium : CaCO_3

Carbonate d'aluminium : $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$

Phosphate de sodium : Na_3PO_4

Phosphate de calcium : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Phosphate d'aluminium : AlPO_4

Exercice application immédiate : n°4 p. 112

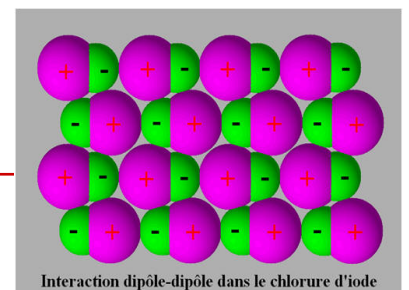
2- Cohésion d'un solide moléculaire

Les molécules sont électriquement neutres. Quelle est alors l'origine des interactions attractives qui leur permettent de former un solide ? Tout dépend de la nature des molécules.

Solide composé de molécules polaires :

La distance entre les charges partielles positives δ^+ et les charges partielles négatives δ^- est inférieure à la distance entre les charges partielles de même signe, donc l'attraction l'emporte sur la répulsion.

La cohésion d'un solide moléculaire constitué de molécules polaires est assurée par des **interactions attractives** qui existent entre les **charges partielles** de signes opposés.



Solide composé de molécules apolaires :

Dans une molécule, le doublet d'électrons qui lie deux atomes est équitablement partagé, c'est pour cela que la molécule est apolaire.

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 se déplacent à grande vitesse et ont un mouvement permanent. À un instant donné, il se peut que les électrons soient plus proches d'un atome que de l'autre, ce qui provoque l'apparition de charges partielles δ^+ et δ^- au sein d'une molécule. De proche en proche, des charges partielles induites δ^+ et δ^- apparaissent dans les molécules voisines.

La cohésion d'un solide moléculaire constitué de molécules apolaires est assurée par des **interactions attractives** qui existent entre les **charges partielles induites** de signes opposés au sein des molécules.

Ces interactions attractives inter-moléculaires sont appelées interactions de Van Der Waals

Remarques :

La cohésion des solides moléculaires est nettement moins forte que la cohésion des solides ioniques : l'interaction de Van Der Waals est moins forte que l'interaction électrostatique.

Il suffit de comparer les températures de fusion de solides ioniques et de solides moléculaires pour mettre en évidence cette différence.

La température de fusion de l'eau est égale à 0 °C alors que la température de fusion du chlorure de sodium est égale à 801 °C.

Ces forces sont d'autant plus intenses que les liaisons internes aux molécules sont polaires et que les molécules qui interagissent sont proches (on parle d'interactions à courte distance).

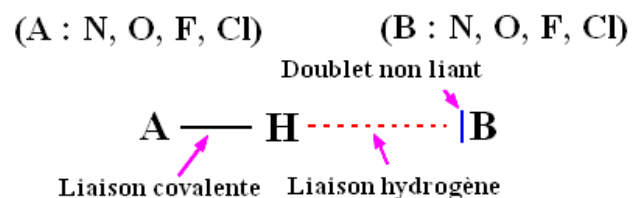
Application : l'adhésion des pattes du gecko

Solide composé de molécules polaires pouvant former des ponts hydrogène :

Un **pont hydrogène** est une **interaction intermoléculaire attractive** d'intensité beaucoup plus grande que l'interaction entre charges partielles de signes opposés.

Un pont hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène H d'une molécule portant une charge partielle δ^+ interagit avec un atome d'une autre molécule portant une charge partielle δ^- importante.

L'atome d'hydrogène H porte une charge partielle positive δ^+ si l'atome A est très électronégatif. A peut être un atome d'oxygène O, de fluor F ou d'azote N.

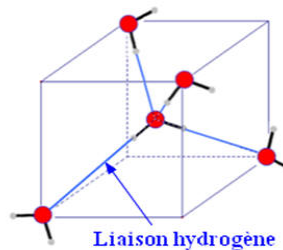


L'atome B porte une charge partielle négative δ^- importante s'il est riche en électrons (donc électronégatif). Cet atome doit porter au moins un doublet non liant. B peut être un atome d'oxygène O, de fluor F ou d'azote N.

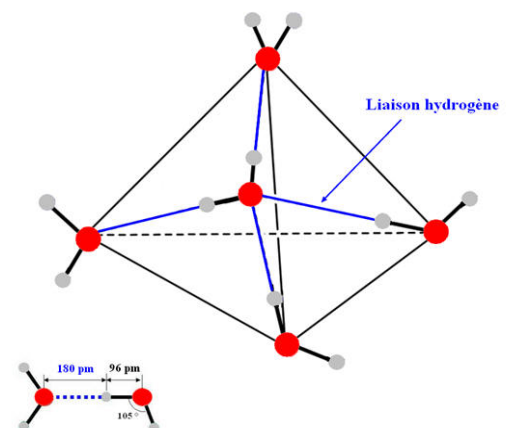
Dans ce cas, la cohésion d'un solide moléculaire est assurée essentiellement par la formation de **ponts hydrogène** entre les molécules polaires.

Exemples :

- Structure de la molécule d'eau à l'état solide :



- autre molécule :



II- Dissolution des solides ioniques dans l'eau :

Rappels de vocabulaire :

- Lorsqu'on dissout une espèce chimique dans un liquide on obtient **une solution**.

L'espèce chimique dissoute est appelée **le soluté**.

Le liquide dans lequel on dissout l'espèce chimique est appelé **le solvant**.

Si le solvant utilisé est l'eau, on obtient une solution aqueuse.

1- L'eau, un solvant particulier

L'eau étant composée de molécules polaires, on dit que c'est un **solvant polaire**.

Les solides ioniques sont très solubles dans les solvants polaires.

En effet, si on introduit un solide ionique dans l'eau, des **interactions électrostatique attractives** entre les charges des ions du soluté et les charges partielles des molécules d'eau apparaissent.

- La dissolution d'un cristal ionique dans un solvant polaire se déroule en 3 étapes :

Première étape : Dissociation des ions du solide ionique.

Les cations sont attirés par les pôles négatifs des molécules d'eau et les anions sont attirés par les pôles positifs des molécules d'eau.

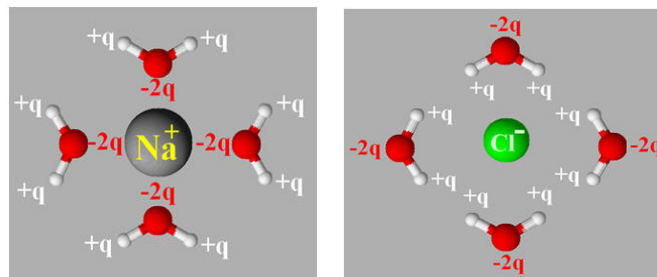
Ce phénomène entraîne la diminution des interactions entre les cations et les anions du cristal.

Les anions et les cations se dissocient du cristal ionique.

Deuxième étape : Solvatation (Hydratation) des ions.

Les ions s'entourent de molécules de solvant. On dit qu'ils sont solvatés.

Exemple : Les ions sodium Na^+ et les ions chlorure Cl^- s'entourent d'un cortège de molécules d'eau. Ils sont hydratés.



Troisième étape : La dispersion des ions dans le solvant.

Les ions hydratés se déplacent dans le solvant et s'éloignent sous l'effet de l'agitation thermique.

Ils se dispersent dans l'eau avec leur cortège respectif de molécules d'eau.

Ce cortège masque en partie la charge portée par les ions et empêche l'agrégation des ions.

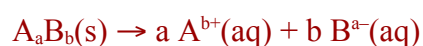
Remarques :

- On obtient une solution électrolytique c'est à dire une solution qui conduit le courant électrique car elle contient des cations et anions. Cependant une solution électrolytique est électriquement neutre. Elle contient autant de charges positives que de charges négatives.

2- Équation de réaction de dissolution :

On peut modéliser, à l'échelle macroscopique, cette dissolution par **une équation de réaction**.

L'équation de dissolution dans l'eau d'un solide ionique de formule $\text{A}_a\text{B}_b(\text{s})$, constitué de cations A^{b+} et d'anions B^{a-} s'écrit :



Règles de conservation :

L'équation de dissolution doit respecter la conservation des éléments chimiques et la conservation de

la charge.

Exemples :

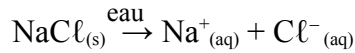
- Cas de la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau.

La formule du cristal : NaCl (s)

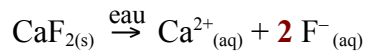
Formule des ions hydratés : on utilise la notation simplifiée suivante : $\text{Na}^+ \text{(aq)}$ et $\text{Cl}^- \text{(aq)}$

On ne précise pas le nombre de molécules d'eau qui entoure chaque ion.

Équation de dissolution :



- On dissout de la fluorine (fluorure de calcium CaF_2) dans l'eau. Écrire l'équation de dissolution. Formule de l'ion fluorure : F^- :



Exercices application immédiate : n° 8 et 9 p. 113

3- Concentration en quantité de matière d'ions en solution.

Soit un volume V de solution contenant un soluté $\text{A}_a\text{B}_b\text{(s)}$ dissous :

a- Concentration en quantité de matière de soluté apporté.

La concentration en quantité de matière $C \text{ (s)}$ de soluté apporté est égale au quotient de la quantité de matière $n\text{(s)}$ en soluté apporté par le volume V de la solution :

$$C\text{(s)} = \frac{n\text{(s)}}{V} \quad \left\{ \begin{array}{l} C \text{ (s) concentration en soluté apporté en mol / L} \\ n \text{ (s) quantité de matière de soluté apporté en mol} \\ V \text{ volume de la solution aqueuse obtenue en L.} \end{array} \right.$$

Exemple : On prépare une solution aqueuse de sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (s)}$.

Pour ce faire, on dissout une masse $m = 14,2 \text{ g}$ de soluté dans l'eau.

Le volume de la solution obtenue est $V = 0,500 \text{ L}$.

Déterminer la concentration en soluté apporté de cette solution.

$$\text{Concentration de la solution en soluté apporté : } C\text{(s)} = \frac{n\text{(s)}}{V} \quad \text{et} \quad n\text{(s)} = \frac{m\text{(s)}}{M\text{(s)}}$$

$$\text{En combinant 1 et 2, il vient : } C\text{(s)} = \frac{m\text{(s)}}{V \cdot M\text{(s)}}$$

$$\text{Masse molaire du soluté : } M\text{(s)} = 2M\text{(Na)} + M\text{(S)} + 4 M\text{(O)} = 2 \cdot 23,0 + 32,1 + 4 \cdot 16,0 = 142 \text{ g/mol}$$

$$\text{Concentration en soluté apporté : } C\text{(s)} = \frac{m\text{(s)}}{V \cdot M\text{(s)}} \approx \frac{14,2}{0,5000 \times 142} \approx 0,200 \text{ mol/L}$$

b- Concentration en quantité de matière d'ions en solution :

Les concentration en quantité de matière des ions $\text{A}^{b+}\text{(aq)}$ et $\text{B}^{a-}\text{(aq)}$ notées $[\text{A}^{b+}\text{(aq)}]$ et $[\text{B}^{a-}\text{(aq)}]$ sont :

$$[\text{A}^{b+}] = \frac{n(\text{A}^{b+})}{V} \quad \text{et} \quad [\text{B}^{a-}] = \frac{n(\text{B}^{a-})}{V}$$

Exemple : Déterminer la concentration en ions sodium et en ions sulfate de la solution précédente.

Pour pouvoir résoudre cet exercice, il faut utiliser l'équation de dissolution. Le mieux maintenant est de travailler avec un tableau d'avancement pour déterminer l'état final et avoir le bilan de quantité de matière.

Équation bilan		eau		
		$\text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$		
État du système	Avancement	$n (\text{Na}_2\text{SO}_4)$	$n (\text{Na}^+)$	$n (\text{SO}_4^{2-})$
État initial	$x = 0$	$n (\text{s}) \approx$	0	0
État final	$x = x_{\text{max}}$	$n (\text{s}) - x_{\text{max}} = 0$	$2 x_{\text{max}} = 2 n (\text{s})$	$x_{\text{max}} = n (\text{s})$

Concentration des ions sulfate : $[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n(\text{s})}{V}$ donc $[\text{SO}_4^{2-}] = C(\text{s}) = 0,20 \text{ mol/L}$

Concentration des ions sodium : $[\text{Na}^+] = \frac{2n(\text{s})}{V}$ donc $[\text{Na}^+] = 2C(\text{s}) = 0,40 \text{ mol/L}$

Remarque 1 : La concentration effective d'un ion dans la solution peut être différente de la concentration en soluté apporté.

Remarque 2 : L'écriture $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ n'a pas de sens car l'espèce Na_2SO_4 n'existe pas en solution.

La formule Na_2SO_4 est une formule statistique, d'un cristal ionique. Elle indique que le cristal est formé d'ions sodium et d'ions sulfate et qu'il y a 2 ions sodium pour un ion sulfate.

Exercices application immédiate : n° 10, 11, 12, 13 p. 113

Exercices : 23 (2 nv, calcul m) et 24 (Résolution pb,) p. 116

III- miscibilité et Solubilité

1- miscibilité (rappel) :

On dit que deux liquides sont miscibles lorsqu'ils se mélangent, ils ne forment alors qu'une seule phase.

On dit que deux liquides sont non miscibles lorsqu'ils ne se mélangent pas, ils forment alors deux phases observables à l'œil nu.

2- prévision de la solubilité d'une espèce chimique

Une espèce chimique ne peut **se dissoudre** dans un solvant que si elle peut s'y **solvater**. Autrement dit une espèce n'est soluble que si les entités la constituant peuvent s'entourer de molécules de solvant.

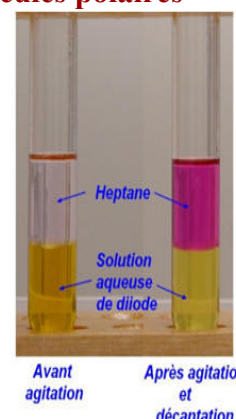
Une espèce est donc soluble s'il existe de interactions entre les entités constituant le soluté et les molécules de solvant. Ces **interactions soluté-solvant** expliquent que les entités constituant le soluté ne s'attirent plus suffisamment pour en assurer sa cohésion.

Un soluté est d'autant **plus soluble** dans un solvant que sa structure est proche de celle du solvant. Pour prévoir la solubilité d'une espèce on peut utiliser la règle du « qui se ressemble s'assemble » :

- les espèces chimiques **ioniques** et les espèces chimiques moléculaires constituées de **molécules polaires** sont davantage solubles dans des **solvants polaires** que dans des solvants apolaires.
- les espèces chimiques **apolaires** sont davantage solubles dans des **solvants apolaires** que dans des solvants polaires.

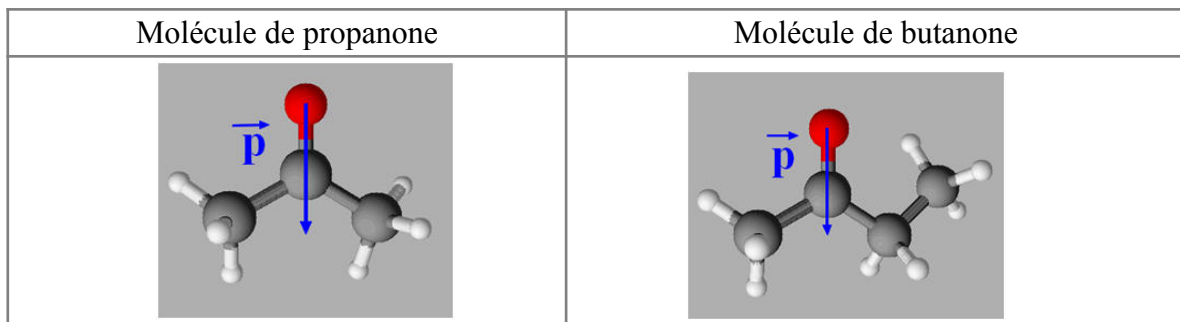
Exemples :

- Le diiode I_2 , soluté apolaire, est très peu soluble dans l'eau, solvant polaire. En revanche, il est très soluble dans le cyclohexane ou l'heptane qui sont des solvants apolaires.



- On verse quelques gouttes de butanone dans de la propanone (acétone : solvant industriel). On agite. On obtient une solution homogène.

La butanone = soluté polaire ; la propanone = solvant polaire.



La solubilité est liée au fait que des interactions de Van Der Waals s'établissent entre les molécules polaires de soluté et les molécules polaires de solvant.

Remarques :

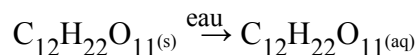
- **La solubilité d'un soluté polaire dans un solvant polaire est favorisée lorsque des liaisons hydrogène se forment entre les molécules de soluté et les molécules de solvant.**

Par exemple : La molécule de saccharose est une molécule polaire du fait de la présence de plusieurs liaisons polarisées C – O et O – H. La grande solubilité du saccharose dans l'eau résulte :

Des interactions de Van Der Waals qui interviennent entre les molécules de soluté (le saccharose) et les molécules de solvant (eau) ;

Et de la formation de nombreuses liaisons hydrogène qui s'établissent entre les molécules de soluté (le saccharose) et les molécules de solvant (eau).

Équation de dissolution :



autre exemple : On verse délicatement quelques gouttes d'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4 (\ell)$ dans une fiole jaugée contenant de l'eau. On agite. On obtient une solution homogène. C'est une solution aqueuse d'acide sulfurique. La solution obtenue conduit le courant électrique.

Dans le cas présent l'interaction entre le soluté et le solvant est tellement importante que certaines liaisons covalentes du soluté sont rompues. On obtient des ions hydrogène hydratés $\text{H}^+ (\text{aq})$ (autre notation H_3O^+) et des ions sulfate $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$ dans la solution.

Équation de dissolution :



Exercices application immédiate : n° 6 et 7 p. 112

Exercices : 20 (Anglais, ion =hydroplile) et 21 (observation, interprétation) p. 115

3- principe de l'extraction liquide-liquide

Une **extraction liquide-liquide** consiste en un transfert d'une espèce chimique entre deux phases liquides non miscibles.

Le solvant peut être mis en contact du soluté à extraire par agitation.

Exemple : Le diiode passe de la phase aqueuse à la phase organique (paragraphe précédent).

Pour extraire une espèce chimique d'une phase liquide on choisit un **solvant extracteur** selon plusieurs critères :

- l'espèce à extraire doit être **plus soluble** dans le solvant extracteur que dans la phase liquide d'origine ;
- le solvant extracteur doit être **non miscible** avec la phase liquide d'origine ;
- le solvant doit pouvoir permettre de respecter **les règles de sécurité et l'environnement**.

Exercices application immédiate : n° 16, 17, 18, 19 p. 114

Exercice : 25 (solubilité, phase) p. 116

IV- Caractère amphiphile

Une espèce chimique est dite **hydrophile** si elle est soluble dans l'eau. Une telle espèce est le plus souvent polaire (comme l'eau), voire capable d'établir des ponts hydrogène avec les molécules d'eau.

Une espèce chimique est dite **lipophile** si elle est soluble dans les graisses. Une telle espèce est apolaire (comme les entités constituant les graisses).

Remarque : une espèce lipophile est souvent hydrophobe, c'est à dire insoluble dans l'eau.

Certaines espèces, comme les savons, sont amphiphiles : elles ont une partie hydrophile et une partie lipophile.

Cette double affinité est à l'origine de leurs propriétés moussantes et lavantes.

Les savons appartiennent à la catégorie des tensioactifs, qui ont tous des propriétés amphiphiles. Les tensioactifs sont utilisés en cuisine pour stabiliser les mayonnaises ou des sauces, dans l'industrie cosmétique ou pharmaceutique pour stabiliser des médicaments ou des crèmes lavantes, ou encore dans les loisirs, pour produire des mousses ou des bulles.

Fonctionnement des savons :

L'ion carboxylate des savons est constitué (fig. 12) :

- d'une **longue chaîne carbonée apolaire** ; en effet les liaisons C-C et C-H sont apolaires, donc la chaîne carbonée est insoluble dans l'eau ;
- d'un **groupe COO^- polaire** ; il attire les molécules d'eau, et il est donc soluble dans l'eau.

Lorsque du savon entre en contact avec de l'eau (fig. 13), la **partie polaire** d'un ion carboxylate comment par s'orienter vers l'eau, tandis que sa **partie apolaire** se positionne hors de l'eau (A). Ensuite, les ions carboxylate s'assemblent pour former des **micelles** dans la solution (B).

Dans le cas d'une tache d'huile (salissure moléculaire), l'ion carboxylate interagit avec sa **partie apolaire**, qui est soluble dans l'huile (**solvant apolaire**) (C). Une couche se forme autour de la salissure, qui se retrouve à l'intérieur des micelles (D).

Dans le cas d'une tache de terre (salissure ionique), l'ion carboxylate interagit avec sa **partie polaire** (E). Une première couche se forme autour de la salissure, puis apparaît une deuxième couche qui isole de la phase aqueuse les parties apolaires de la première. Il y a donc une double couche autour de la salissure (F).

Dans les deux cas, les salissures sont « solubilisées » dans l'eau par l'intermédiaire des micelles, qui sont ensuite éliminées par rinçage.

Définition : une micelle est un assemblage sphérique d'espèces amphiphiles dans lequel les parties hydrophiles se dirigent vers l'eau et les parties lipophiles se mettent à l'abri de l'eau.

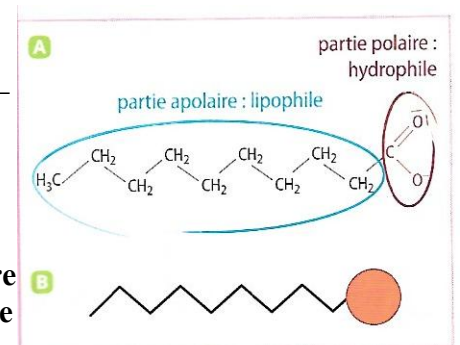


FIG. 12 Structure d'un ion carboxylate :
A formule semi-développée ;
B représentation schématique.

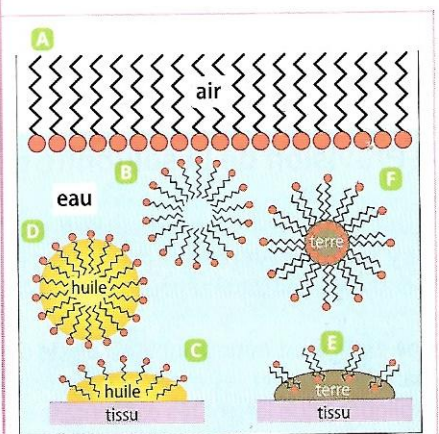


FIG. 13 Action d'un savon.

Exercices application immédiate : n° 14 et 15 p. 112

Exercice : 22 (résol pb, schématiser) p. 115