

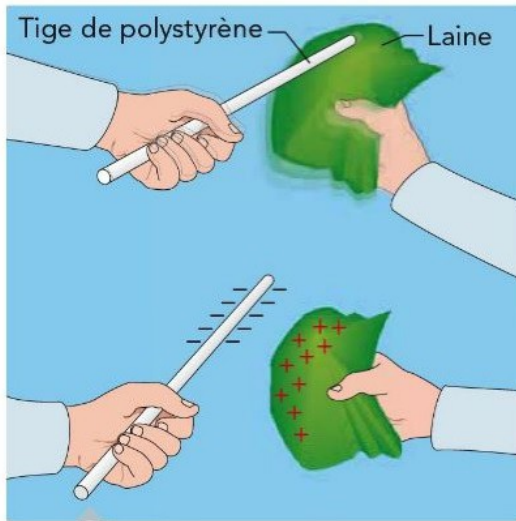
# Cohésion de la matière à l'état solide

Quelles interactions assurent la cohésion de la matière à l'état solide ?

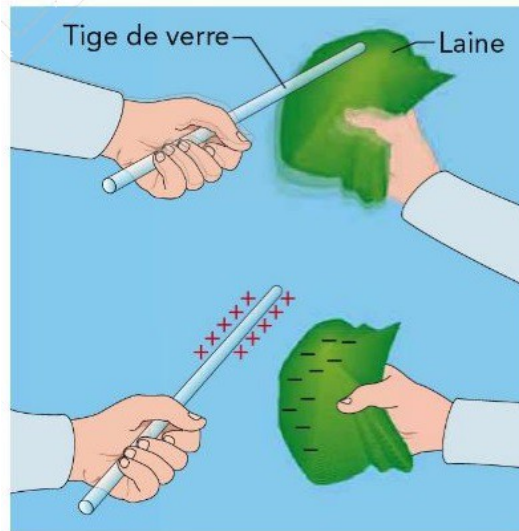
## 1) La cohésion des solides ioniques

### 1) Électrisation par frottement

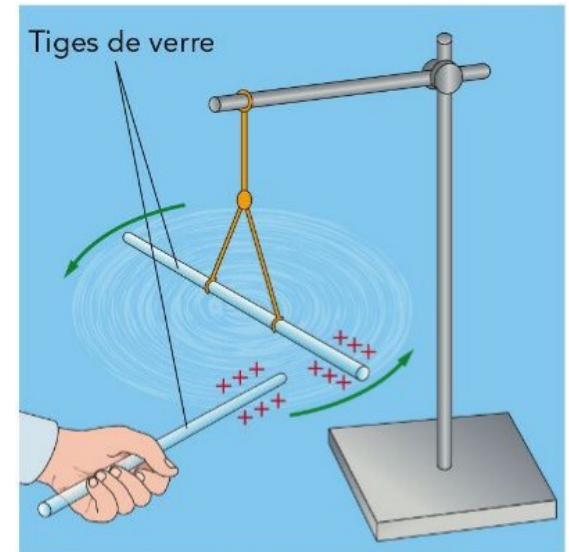
→ activité : « Comprendre l'électrisation de la matière »



**Doc. 1** Lors du frottement, des électrons sont transférés de la laine vers la tige en polystyrène qui se charge alors négativement.



**Doc. 2** Lors du frottement, des électrons sont transférés de la tige de verre vers la laine. La tige de verre se charge alors positivement.



**Doc. 3** Les deux tiges de verre, préalablement frottées avec de la laine, portent des charges de même signe; elles se repoussent.

## Conclusion :

Des corps portant des charges de même signe se repoussent, alors que des corps portant des charges de signes contraires s'attirent.

## 2) Loi de Coulomb

Deux corps ponctuels  $A$  et  $B$ , séparés d'une distance  $d$  et portant les charges électriques  $q_A$  et  $q_B$  exercent l'un sur l'autre des forces  $F_{B/A}$  et  $F_{A/B}$  telles que :

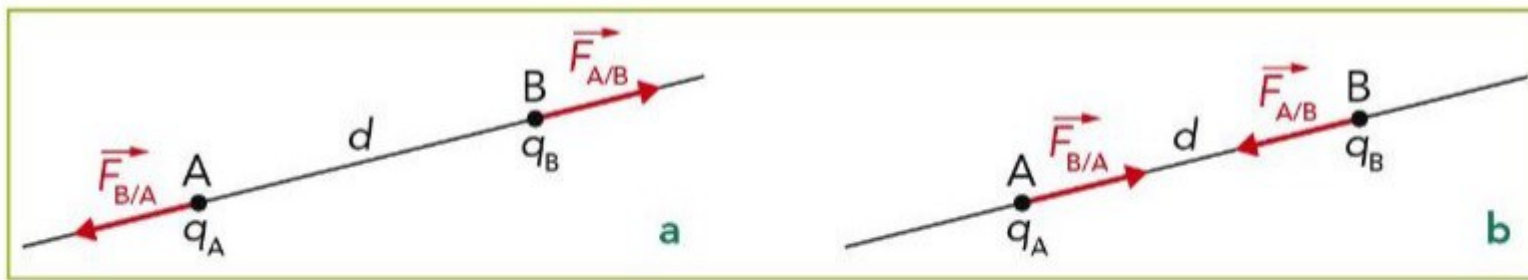
$$F_{B/A} = - F_{A/B}$$

Ces deux forces :

- ont la même direction : celle de la droite (AB) ;
- sont respectivement appliquées en  $A$  et en  $B$  ;
- sont répulsives si les charges sont de même signe et attractives si les charges ont des signes opposés ;
- ont la même valeur  $F$ , telle que :

$$F = \frac{k \cdot |q_A \cdot q_B|}{d^2}$$

Avec  $k = 9,0 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2\cdot\text{C}^{-2}$ ,  $F$  en newton (N),  $q_A$  et  $q_B$  en coulomb (C) et  $d$  en m.



**Doc. 4** Représentation des forces d'interaction électrique dans les cas où :

- a. les charges ont le même signe, A et B se repoussent ;
- b. les charges sont de signes opposés A et B s'attirent.

### 3) Le solide ionique

Un solide ou cristal ionique est constitué d'anions et de cations, assimilés à des sphères dures, régulièrement disposées dans l'espace. Un solide ionique est électriquement neutre.

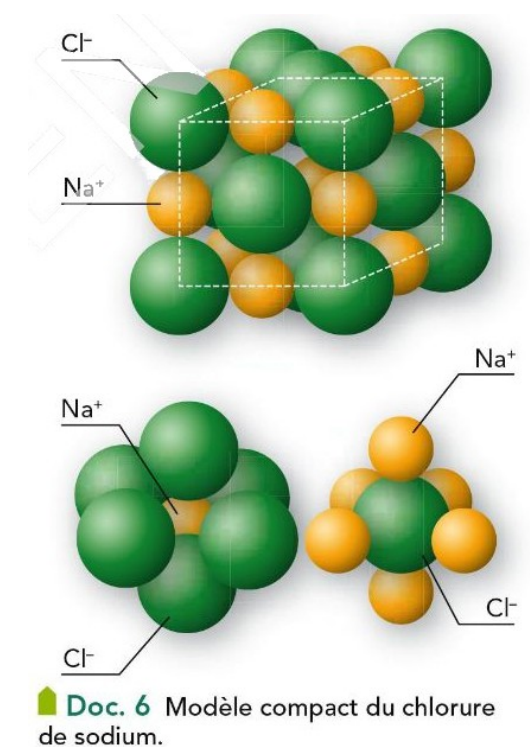
Exemple avec le fluorure de calcium :

Dans ce cristal, chaque ion calcium  $\text{Ca}^{2+}$  porte une charge  $+ 2 e$  ; il est donc accompagné de deux ions fluorures  $\text{F}^-$  portant chacun une charge  $-e$  ; sa formule est donc notée  $\text{CaF}_2$ .

La formule d'un cristal ionique, appelée formule statistique, indique la nature et la proportion des ions présents.

Dans un cristal ionique, chaque ion s'entoure d'ions de signes opposés.

L'interaction électrostatique existant entre ces ions de charges contraires assurent la cohésion du solide ionique. Les ions occupent des positions déterminées et sont immobiles.



## 2) Les molécules polaires

### 1) Polarité d'une liaison et moment dipolaire

Dans la molécule de chlorure d'hydrogène HCl, le doublet d'électrons qui lie les deux atomes n'est pas équitablement partagé entre les deux atomes.

Il est plus proche de l'atome de chlore, plus avide d'électrons que l'atome d'hydrogène.

Ce partage dissymétrique du doublet d'électrons provoque l'apparition d'une charge positive  $+q$  sur l'atome d'hydrogène et d'une charge négative  $-q$  sur l'atome de chlore.

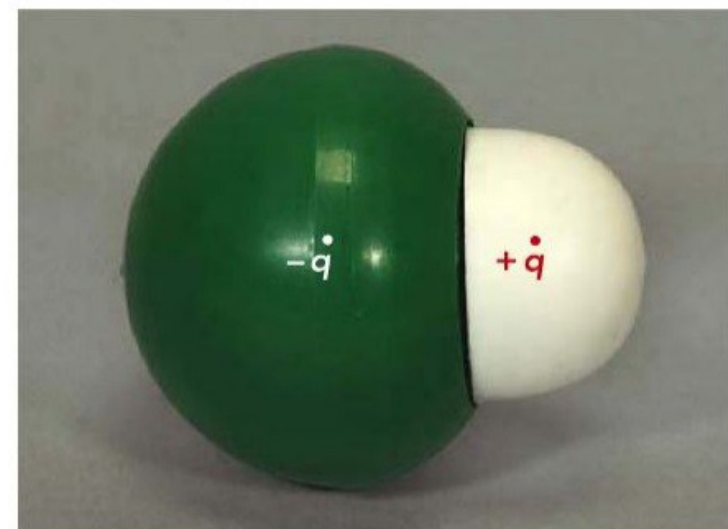
La molécule de chlorure d'hydrogène constitue un **dipôle électrique (doc. 7)** : la liaison H-Cl est **polarisée**.

La molécule de chlorure d'hydrogène est une **molécule polaire**.

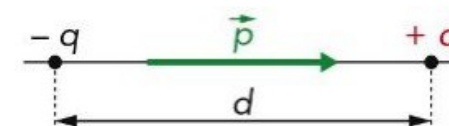
Un **dipôle électrique** est l'ensemble constitué de deux charges ponctuelles opposées  $-q$  et  $+q$  séparées par une distance  $d$ .

Un **dipôle électrique** est caractérisé par son **moment dipolaire  $\vec{p}$** , colinéaire à la liaison et orienté du pôle  $-$  vers le pôle  $+$  du dipôle.

Le moment dipolaire (doc. 8) est une grandeur mesurable qui s'exprime en debye de symbole D ; ainsi  $p(\text{H}-\text{Cl}) = 1,1 \text{ D}$ .



**Doc. 7** La molécule de chlorure d'hydrogène est une molécule polaire ; elle peut être représentée par un dipôle portant les charges  $-q$  et  $+q$ .



**Doc. 8** Moment dipolaire associé à une molécule diatomique polaire. La valeur du moment dipolaire est d'autant plus grande que la charge  $q$  est élevée et que la distance  $d$  est grande.

## 2) Électronégativité

Pour savoir si une liaison A – B est polaire, les chimistes comparent l'électronégativité des atomes A et B.

L'électronégativité est une grandeur relative qui traduit l'aptitude d'un atome A à attirer vers lui le doublet d'électrons qui l'associe à l'atome B dans une liaison covalente.

Plus l'électronégativité d'un atome est élevée, plus celui-ci attire à lui les électrons.

Hormis les gaz nobles, les éléments les plus électronégatifs se situent en haut à droite de la classification périodique.

Une liaison entre deux atomes A et B est polarisée si ces deux atomes ont des électronégativités différentes.

Plus la différence d'électronégativité des atomes A et B est importante, plus la liaison est polarisée et plus le moment dipolaire  $p(A - B)$  est élevé

Ainsi comme le fluor est plus électronégatif que l'iode :

$$p(\text{H} - \text{F}) = 1,8 \text{ D} \text{ alors que } p(\text{H} - \text{I}) = 0,44 \text{ D}$$

### 3) Polarité d'une molécule

Une molécule diatomique constituée de 2 atomes identiques ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  et  $I_2$ ) est apolaire.

Une molécule diatomique constituée de 2 atomes différents est généralement polaire. C'est le cas des molécules HF, HCl, HBr, HI, CO, NO et ICl.

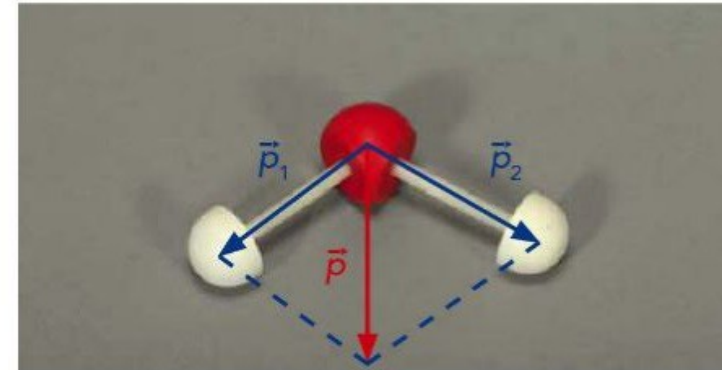
Pour une molécule polyatomique, le moment dipolaire est la somme géométrique des moments dipolaires associés à chacune des liaisons. Il est donc essentiel de connaître la géométrie de la molécule pour savoir si celle-ci est polaire ou non.

► Dans la molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , il existe deux liaisons covalentes  $\text{O}-\text{H}$  qui sont polarisées ( $p(\text{O}-\text{H}) = 1,5 \text{ D}$ ), l'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène.

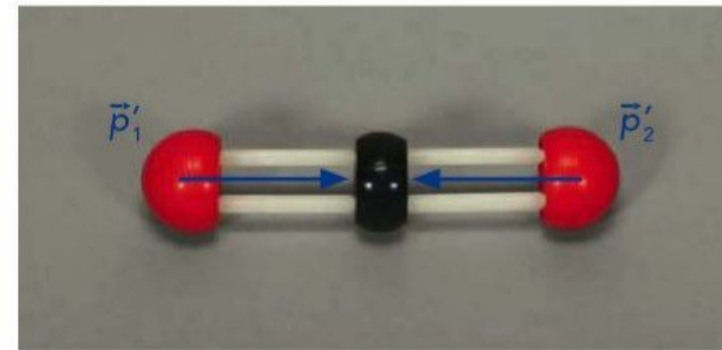
Comme la molécule d'eau est coudée, le moment dipolaire résultant n'est pas nul (**doc. 10 a**) et la molécule d'eau est polaire :  $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \text{ D}$ .

► Dans la molécule de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , il existe deux liaisons covalentes  $\text{C}=\text{O}$ , qui sont polarisées ( $p(\text{C}=\text{O}) = 2,3 \text{ D}$ ), l'oxygène étant plus électronégatif que le carbone.

Comme la molécule de dioxyde de carbone est linéaire, le moment dipolaire résultant est nul (**doc. 10 b**) et la molécule de dioxyde de carbone est apolaire.



a.  $\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p} \neq \vec{0}$



b.  $\vec{p}'_1 + \vec{p}'_2 = \vec{0}$

► **Doc. 10 a.** La molécule d'eau est polaire.  
**b.** La molécule de dioxyde de carbone est apolaire.



# 3) La cohésion des solides moléculaires

## 1) Les solides moléculaires

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

La cohésion des solides moléculaires est assurée par 2 types **d'interactions intermoléculaires** :

- les interactions de Van der Waals
- les liaisons hydrogène.

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 cristaux ioniques.**

C'est la raison pour laquelle les  $T^{\circ}$  de fusion des solides moléculaires sont nettement inférieures à celles des composés ioniques.

## 2) Les interactions de Van der Waals

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

\* Cas des molécules polaires :

L'élément chlore étant plus électronégatif que l'élément iode, le chlorure d'iode I – Cl est polaire :  $p(\text{I} - \text{Cl}) = 1,5 \text{ D}$ .

Dans le chlorure d'iode solide, les molécules I – Cl sont orientées de manière à ce que l'atome d'iode (pôle positif) d'une molécule soit toujours voisin de l'atome de chlore (pôle négatif) d'une autre molécule.

Les interactions électrostatiques entre ces dipôles permanents assurent la cohésion du solide I – Cl.

## \* Cas des molécules non polaires :

À température ordinaire, le diiode est un solide moléculaire constitué de molécules apolaires de diiode  $I_2$ .

Dans la molécule de diiode, les électrons n'ont pas de position définie et sont en mouvement permanent autour des noyaux au sein du nuage électronique (**doc. 12**).

► Dans cette molécule, les électrons du doublet de liaison se situent **statistiquement** aussi souvent près d'un noyau que de l'autre, c'est la raison pour laquelle **la molécule de diiode  $I_2$  est apolaire**.

► En revanche, à un instant donné, ces électrons peuvent être plus proches de l'un des deux noyaux. Un **dipôle électrique instantané** apparaît alors au sein de la molécule

Il en est de même pour toutes les molécules du solide. Les **dipôles instantanés** ainsi créés interagissent, ce qui assure la cohésion du cristal de diiode. Ces interactions changent à tout instant, mais leurs effets sont permanents (**doc. 14**).

Les interactions électriques qui découlent de ces polarisations instantanées assurent la cohésion du cristal de diiode.

Ces interactions instantanées permettent également d'expliquer que le dioxyde de carbone  $CO_2$  apolaire (voir § 2.3) est solide à  $-78\text{ °C}$ .

Conclusion : La cohésion d'un solide moléculaire peut-être assurée par des interactions entre dipôles électriques permanents ou instantanés appelées « interactions de Van der Waals ».

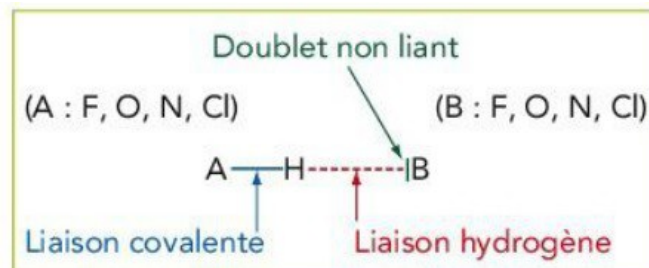
### 3) La liaison hydrogène

Les molécules d'éthanol et de méthoxyméthane sont isomères ; elles ont des moments dipolaires  $p$  voisins.

En se limitant aux interactions de Van der Waals, on pourrait penser que ces 2 espèces ont à l'état solide, des énergies de cohésion du même ordre de grandeur et donc des températures de fusion voisines.

Mais les molécules d'éthanol sont plus fortement liées entre elles que les molécules de méthoxyméthane. Dans l'éthanol, des interactions supp. s'ajoutent : ce sont les **liaisons hydrogène**.

Une **liaison hydrogène** se forme lorsqu'un atome d'hydrogène lié à un atome A, très électronégatif, interagit avec un atome B, également très électronégatif et porteur d'un doublet non liant.



Formation d'une liaison hydrogène. On représente généralement cette liaison par des pointillés.

A et B sont essentiellement des atomes de fluor F, d'oxygène O, d'azote N et de chlore Cl.

Les 3 atomes participant à une liaison hydrogène sont généralement alignés.

Toute molécule qui possède des groupes – OH présente des liaisons hydrogène qui vont participer, en plus des interactions de Van der Waals, à la cohésion du solide moléculaire.

## 4) Que se passe-t-il lorsque l'on chauffe un solide ?

Dans le diiode solide, les molécules de diiode sont régulièrement disposées dans l'espace. Cependant elles ne sont pas parfaitement immobiles, elles vibrent autour de leurs positions moyennes.

Que se passe-t-il lorsque l'on chauffe progressivement des cristaux de diiode de 25 °C jusqu'à 190 °C ?

► **L'énergie thermique**, ou chaleur, que reçoit le solide I<sub>2</sub> est transformée en **énergie cinétique\***, l'agitation des molécules croît et la température s'élève.

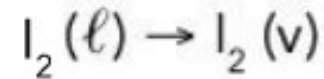
Quand cette agitation est suffisante, certaines interactions de Van der Waals cessent et l'édifice cristallin se **disloque\*\***; c'est la **fusion** :



**Au cours de la fusion**, toute l'énergie thermique fournie au cristal est utilisée pour rompre des interactions de Van der Waals, donc l'agitation des molécules n'augmente pas; **la température reste ainsi constante** et égale à 113 °C sous la pression atmosphérique.

► Une fois le diiode entièrement **liquide**, l'agitation thermique croît à nouveau et la température augmente.

Les interactions de Van der Waals existant entre les molécules de diiode sont de moins en moins nombreuses et disparaissent **totalément** lorsque, à 184 °C, se produit la **vaporisation** qui a lieu à **température constante** :



Une fois le diiode entièrement vapeur, l'agitation thermique croît à nouveau. Les molécules de gaz n'interagissant plus, l'énergie thermique reçue est entièrement transformée en énergie cinétique et leur vitesse augmente/

## Conclusion :

Lors d'un **chauffage**, l'**énergie thermique** apportée à un corps pur moléculaire peut :

- conduire à une **élévation de  $T^\circ$**  avec **rupture d'interactions intermoléculaires** et **accroissement de l'agitation des molécules** ;
- provoquer un **changement d'état** avec seulement **rupture d'interactions intermoléculaires**, la  $T^\circ$  reste alors constante.