



TD CH10 Cohésion des solides

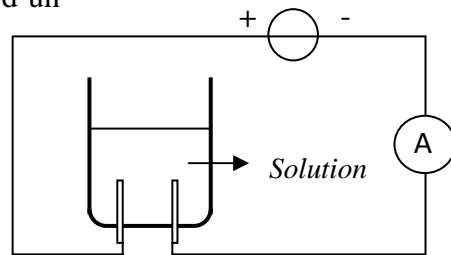
I. Le solide ionique

I.1. ACTIVITE EXPERIMENTALE : CONDUCTEUR OU PAS ?

☆ Expérience 1 : La circulation du courant dans les solutions

On dispose d'un générateur, de fils, d'un ampèremètre et d'un électrolyseur qui contient successivement :

- de l'eau distillée ;
- de l'eau minérale ;
- de l'eau salée ;
- de l'eau sucrée.



Indice : une étiquette de bouteille d'eau minérale.

Questions :

1. Observer les expériences et faire une croix dans la case qui convient :

	Eau distillée	Eau minérale	Eau salée	Eau sucrée
Conduit le courant				
Ne conduit pas le courant				

2. Analyser l'étiquette de la bouteille d'eau minérale. Que contient l'eau minérale ?

.....

3. Conclure. Quels sont les porteurs de charge qui assurent la circulation du courant dans les solutions conductrices ?

.....

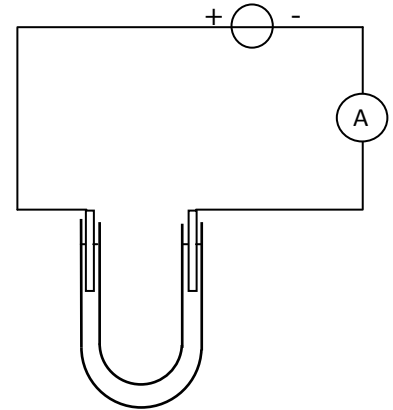
4. Que peut-on en conclure pour l'eau sucrée ?

.....



☆ **Expérience 2 : Que font les ions ?**

- Dans un tube en U, on verse 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre II de concentration $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et 80 mL d'une solution de permanganate de potassium de concentration $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- On mélange.
- On réalise le montage et on fait circuler le courant pendant $\frac{1}{4}$ heure environ.



Indice : Les ions permanganate de formule MnO_4^- sont violets et les ions cuivre II de formule Cu^{2+} sont bleus.

Questions :

1. Observer et décrire l'expérience.

.....

2. Quels sont les ions présents dans le mélange ?

.....

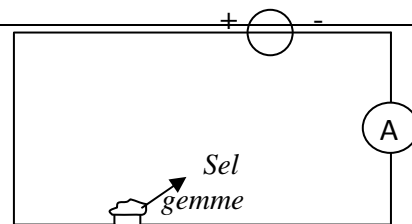
3. Proposer une explication du phénomène observé

.....

☆ **Expérience 3 : Le cas du sel**

On réalise l'expérience suivante :

Indice : le sel est un solide ionique de formule NaCl.



Questions :

1. Le sel conduit-il le courant ?

.....

2. Que contient le sel ?

.....

3. Proposer une hypothèse quant au fait que l'eau salée conduise le courant et pas le sel.

.....



I.2.ACT. DOC : LA STRUCTURE DU CRISTAL DE SEL



Cristallisation du sel

L'arrangement des ions dans le cristal de sel est à l'origine de la forme régulière des cristaux que nous pouvons observer à l'échelle (voir photos) : une organisation régulière en cubes. On peut en déduire que le cristal de chlorure de sodium est constitué de cations Na^+ et d'anions Cl^- régulièrement disposés dans l'espace selon un réseau cubique.



sel est
notre
que le
selon

Mais quelle est précisément la structure de la maille élémentaire du cristal (la plus petite partie de l'espace qui se reproduit identique à elle-même dans tout le cristal) ?



W. Röntgen

En 1895, le physicien allemand **Wilhelm Röntgen (1845-1923)** découvre un rayonnement possédant des propriétés inhabituelles qu'il nomme rayons X.

En 1912, un autre physicien allemand, **Max von Laue (1879-1960)**, reconnaît la nature électromagnétique de ce rayonnement et constate une étrange propriété des rayons X. Lorsqu'un faisceau de rayons X entre dans un solide cristallin, les rayons sont dispersés dans toutes les directions par la structure du cristal. Or, dans certaines directions, ces rayons dispersés interfèrent pour se détruire ce qui produit des minima d'intensité et dans d'autres directions, ils interfèrent pour « se renforcer » ce qui donne des maxima d'intensité.

Il reconnaît là un phénomène analogue à la diffraction de la lumière et en déduit que les rayons X sont diffractés par le solide cristallin qui forme un « réseau de diffraction en trois dimensions ». Von Laue parvient alors à mesurer la longueur d'onde de ce rayonnement grâce aux interférences obtenues par diffraction à travers un cristal de blende (Sulfure de zinc ZnS). Il obtient le prix Nobel en 1914 pour cette découverte qui va permettre le développement rapide d'une nouvelle discipline : la radiocristallographie. En effet, grâce à la diffraction des rayons X, on peut maintenant étudier la structure des cristaux.

Ainsi, dès 1912, la structure du cristal de chlorure de sodium est découverte par les australiens **William Henry Bragg (1862-1942)** et son fils **William Lawrence Bragg (1890-1971)** qui obtinrent le prix Nobel en 1915 pour leurs travaux. Les deux physiciens établissent que le chlorure de sodium est un assemblage d'ions sodium et chlorure basé sur une structure cubique à faces centrées (CFC) :



W. L. Bragg

- Les ions chlorures sont rangés suivant une structure cubique à faces centrées de côté a : les anions occupent les sommets du cube et les centres des faces.
- Les ions sodium sont aussi rangés suivant cette structure mais ils sont translatés suivant une arête de $\frac{a}{2}$ par rapport aux anions.



Le cristal de chlorure de sodium (rappel d'exercice déjà traité)

1. Dessinez en perspective un cube de côté $a = 10$ cm et placez-y les ions Cl^- de sorte qu'ils soient disposés suivant une structure CFC. On les représentera par de petites boules vertes de sorte à obtenir un modèle éclaté.
2. Disposez ensuite les ions Na^+ (en gris) pour représenter une maille du cristal de chlorure de sodium.
3. On donne $a = 556$ pm. Calculer la plus petite distance entre les centres de :
 - a) deux ions Cl^- ;
 - b) deux ions Na^+ ;
 - c) un ion Cl^- et un ion Na^+ .

Nous avons établi que le sel à l'état solide ne conduit pas le courant électrique. Nous avons émis l'hypothèse que les ions Na^+ et Cl^- devaient être fixe dans le cristal. Nous allons tenter de le vérifier et d'expliquer la cohésion de ce cristal.

La cohésion du cristal de chlorure de sodium

1. Quelles sont interactions qui s'exercent entre les ions ?
2. Représentez ces forces sur un schéma d'une des faces du cube (échelle : 1 cm pour 10^{-9} N).
3. Comment interpréter la cohésion du cristal ?
4. L'hypothèse proposée pour l'expérience 3 (act. 2) est-elle validée ? Précisez.

Données : Constante de la force de Coulomb : $\mathbf{k} = 9,0 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{m}^2$;
 Constante de gravitation : $\mathbf{G} = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{kg}^{-2} \cdot \text{m}^2$;
 Charge élémentaire : $\mathbf{e} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;
 1 pm (picomètre) = 10^{-12} m

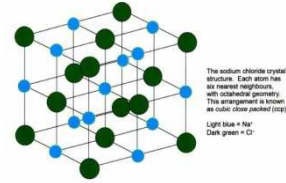


Correction de la partie 1:

1 et 2. En vert : ions chlorures

En bleu : ions sodium

Image : crédit = wikipedia



3. Chaque ion Cl^- disposé à chaque sommet appartient à 8 mailles (il y en a 8). Chaque ion Cl^- disposé à au centre de chaque face est partagé avec 2 mailles (il y en a 6). Ce qui fait 4 ions Cl^- par mailles ($\frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$).

Chaque ion Na^+ au milieu de chaque arête est partagé avec 4 mailles (il y en a 12). Il y a un ion Na^+ au centre de la maille. Ce qui fait 4 ions Na^+ par mailles ($\frac{12}{4} + 1 = 4$).

Il y a donc autant d'ions chlorure que d'ions sodium dans une maille d'où la formule NaCl.

4. a) $d_{\text{Cl}^-/\text{Cl}^-} = \frac{1}{2}$ diagonale D d'une face du cube d'arête a
 $D^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$ (Pythagore) donc $D = a \times \sqrt{2}$.

$$d_{\text{Cl}^-/\text{Cl}^-} = \frac{a \times \sqrt{2}}{2} = \mathbf{393 \text{ pm}}$$

b) De même : $d_{\text{Na}^+/\text{Na}^+} = \frac{a \times \sqrt{2}}{2} = \mathbf{393 \text{ pm}}$

c) $d_{\text{Na}^+/\text{Cl}^-} = \frac{a}{2} = \mathbf{278 \text{ pm}}$

Correction de la partie 2:

1. Les interactions électrostatiques et gravitationnelles s'exercent entre les ions.

2. a) $q_{\text{Cl}^-} = -e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \Rightarrow F_{\text{Cl}^-/\text{Cl}^-} = k \times \frac{q_{\text{Cl}^-} \times q_{\text{Cl}^-}}{(d_{\text{Cl}^-/\text{Cl}^-})^2} = 9 \cdot 10^9 \times \frac{(-1,6 \cdot 10^{-19})^2}{(393 \cdot 10^{-12})^2} = \mathbf{1,5 \cdot 10^{-9} \text{ N}}$

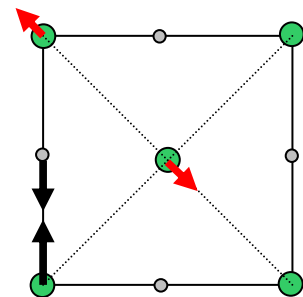
b) $q_{\text{Na}^+} = e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \Rightarrow F_{\text{Na}^+/\text{Na}^+} = k \times \frac{q_{\text{Na}^+} \times q_{\text{Na}^+}}{(d_{\text{Na}^+/\text{Na}^+})^2} = 9 \cdot 10^9 \times \frac{(1,6 \cdot 10^{-19})^2}{(393 \cdot 10^{-12})^2} = \mathbf{1,5 \cdot 10^{-9} \text{ N}}$

$$\Rightarrow F_{\text{Na}^+/\text{Cl}^-} = k \times \frac{q_{\text{Na}^+} \times q_{\text{Cl}^-}}{(d_{\text{Na}^+/\text{Cl}^-})^2} = 9 \cdot 10^9 \times \frac{(1,6 \cdot 10^{-19})^2}{(278 \cdot 10^{-12})^2} = \mathbf{3,0 \cdot 10^{-9} \text{ N}}$$

3. En rouge : forces répulsives entre 2 ions Cl^-
En noir : forces attractives entre les ions Cl^- et Na^+

4. $F_g = G \times \frac{m_{\text{Na}^+} \times m_{\text{Cl}^-}}{(d_{\text{Na}^+/\text{Cl}^-})^2} = 6,67 \cdot 10^{-11} \times \frac{5,85 \cdot 10^{-26} \times 3,84 \cdot 10^{-26}}{(278 \cdot 10^{-12})^2}$

$F_g = \mathbf{1,94 \cdot 10^{-42} \text{ N}}$
(négligeable devant les forces électrostatiques)



5. Dans un cristal ionique, il existe des forces d'interaction électrostatique répulsives et attractives entre les ions. Les ions sont répartis de telle façon que les attractions l'emportent sur les répulsions. L'ensemble des interactions électrostatiques assure la cohésion du cristal ionique.

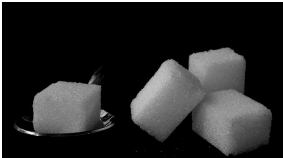
6. Chaque ion est fixe car les forces électrostatiques qui s'exercent sur lui se compensent deux à deux : le chlorure de sodium est donc un isolant électrique.



II. Solide moléculaire. Interaction de Van der Waals, liaison hydrogène

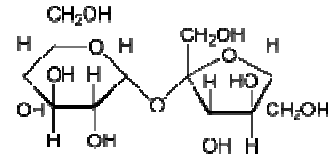
ACTIVITÉ 1 : LE SOLIDE MOLECULAIRE 30minutes « De l'eau et du sucre »

Observations expérimentales :



<http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Sugarcubes.jpg>

1) le sucre est un solide moléculaire. Il est constitué de molécules de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$. C'est un état dense de la matière : les molécules sont proches les unes des autres et cohérentes entre-elles.



2) L'eau liquide est constituée de molécules d' H_2O . C'est un état dense de la matière : les molécules sont proches les unes des autres et cohérentes entre-elles. Il faut apporter beaucoup d'énergie pour les séparer les unes des autres ($T_{eb} = 100\text{ °C}$).

- 3) L'eau pure ne laisse pas passer le courant électrique.
- 4) Le sucre se dissout dans l'eau.
- 5) L'eau sucrée ne laisse pas passer le courant électrique.
- 6) Le filet d'eau est dévié à l'approche du bâton d'ébonite chargé.



<http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/perso/maussion/elecstat/PagesFr/03Filet.html>

Questions :

- a) En utilisant vos connaissances sur les solide ioniques, peut-on dire que le sucre est un solide ionique. Justifier.
- b) L'eau pure est-elle un électrolyte ? Justifier.
- c) L'interaction coulombienne entre des particules chargées peut-elle expliquer la cohésion d'un morceau de sucre ou d'un peu d'eau liquide ? Justifier.
- d) L'interaction coulombienne entre des particules chargées peut-elle expliquer l'expérience du filet d'eau ? Justifier.
- e) Peut-on expliquer la dissolution du sucre à l'aide de l'interaction coulombienne entre des particules chargées ?

ACTIVITÉ 2 : LE MODELE : LES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS 30 minutes PARTIE 1 : INTERACTIONS ENTRE MOLECULES POLAIRES

Doc 1 : Introduction :

Le fait que les molécules ne se déplacent pas toujours librement comme elles le font à l'état gazeux mais qu'elles forment aussi des liquides et des solides, signifie qu'il existe des interactions entre elles. Ainsi, le fait que l'eau soit liquide à la température ambiante est la manifestation que les molécules d'eau adhèrent les unes aux autres. Pour faire bouillir l'eau nous devons apporter suffisamment d'énergie pour écarter les molécules les unes des autres. Les forces responsables de l'adhérence des molécules sont appelées forces de van der Waals en référence au scientifique hollandais du dix-neuvième siècle qui les étudia pour la première fois.

« Le parfum de la fraise », Peter Atkins, Dunod



Doc 2 : Électronégativité d'un atome

Il s'agit de l'aptitude d'un atome, ou d'un groupe d'atomes, d'une entité moléculaire à attirer des électrons de liaison.

H 2,1							He 0
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne 0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar 0

Echelle d'électronégativité de PAULING pour quelques éléments chimiques
(en unité atomique de moment dipolaire : 1 u.a.m.d = 2,54 Debye)

Doc 3 : Polarité d'une liaison ou d'une molécule

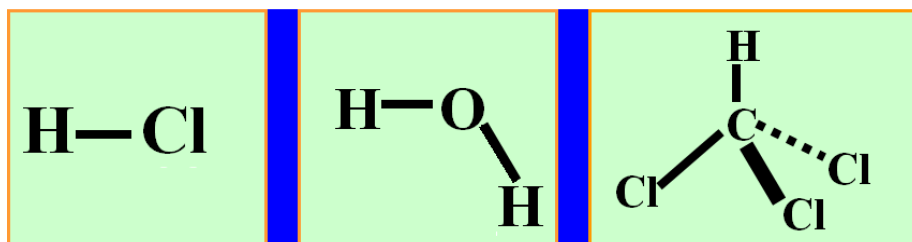
Si deux atomes impliqués dans une liaison de covalence sont d'électronégativités différentes, la répartition des charges est dissymétrique : les électrons de la liaison sont délocalisés vers l'atome le plus électronégatif, qui porte alors une charge partielle négative notée δ^- . L'autre atome de la liaison porte, quant à lui, une charge partielle positive notée δ^+ .

Plus les charges sont réparties de façon asymétrique, plus une liaison ou molécule sera **polaire** (elle peut être assimilée à un **dipôle électrostatique**), et *a contrario*, si les charges sont réparties de façon totalement symétrique, elle sera **apolaire**, c'est-à-dire non polaire.

La polarité des molécules influe sur un certain nombre de caractéristiques physiques (températures de fusion et d'ébullition, solubilité, tension superficielle) ou chimiques (réactivité).

Questions :

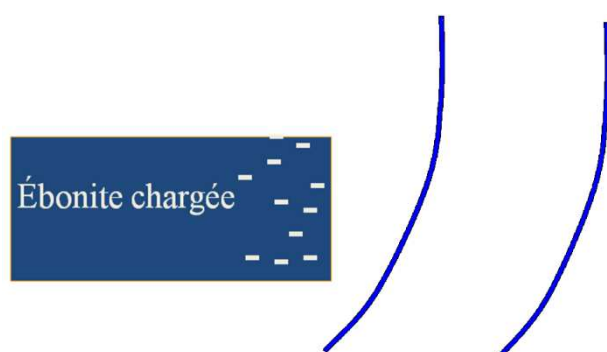
Question 1 : En s'appuyant sur les documents 2 et 3, expliquer pourquoi les molécules ci-dessous sont polaires : retrouver les charges partielles à l'aide de l'échelle d'électronégativité.



Question 2 : En déduire pourquoi, comme dit Peter Atkins, « les molécules d'eau adhèrent les unes aux autres ».

Question 3 : Retour sur l'activité 1 (Déviation d'un filet d'eau par un bâton d'ébonite électrisé).

Compléter le schéma ci-contre en représentant les molécules d'eau dans le filet d'eau dévié.





PARTIE 2 : INTERACTIONS ENTRE MOLECULES APOLAIRES

Document 1 :

[...] Les molécules sont composées d'atomes eux-mêmes constitués d'un minuscule noyau central chargé positivement, entouré d'un nuage d'électrons chargé négativement. Nous devons nous imaginer que ce nuage n'est pas figé dans le temps. Au contraire, il est comme un brouillard mouvant, épais à un endroit donné à un certain instant et léger au même endroit l'instant suivant. Là où brièvement le nuage s'éclaircit, la charge positive du noyau arrive à percer. Là où brièvement le nuage s'épaissit, la charge négative des électrons surpasse la charge positive du noyau. Lorsque deux molécules sont proches, les charges résultant des fluctuations du nuage électronique interagissent ; la charge positive du noyau qui pointe par endroit est attirée par la charge négative partiellement accumulée dans la partie dense du nuage électronique. De ce fait les deux molécules adhèrent. Toutes les molécules interagissent de cette façon, toutefois la force de l'interaction est plus grande entre les molécules contenant des atomes possédant beaucoup d'électrons comme le chlore et le soufre.

« Le parfum de la fraise », Peter Atkins, Dunod

Document 2 : Température d'ébullition des alcanes et masse molaire

Les alcanes sont des hydrocarbures (molécules constituées uniquement d'atomes de C et de H) ne présentant que des liaisons C-C simples. Leur formule brute est C_nH_{2n+2} . Voici quelques alcanes linéaires (alcanes dont la chaîne carbonée ne comporte pas de ramification (chaque atome de C n'est lié qu'à 2 autres atomes de C) :

Formule brute	Alcane	θ_{eb} (°C)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
CH ₄	Méthane	- 161,7	
C ₂ H ₆	Ethane	- 88,6	
C ₃ H ₈	Propane	- 42,1	
C ₄ H ₁₀	Butane	- 0,5	

Questions :

- a. D'après le document 1, les molécules apolaires interagissent quand même : pourquoi ?
- b. Calculer la différence d'électronégativité entre l'hydrogène et le carbone grâce au tableau de la partie 1. Comparer avec la différence d'électronégativité entre l'hydrogène et l'oxygène. Les alcanes sont-ils polaires ou apolaires ?
- c. Compléter la dernière colonne du tableau du document 2 en calculant les masses molaires des alcanes.
- d. Tracer la courbe donnant la température d'ébullition en fonction de la masse molaire.
- e. Qu'observez-vous ?
- f. Comment expliquer ce constat à l'aide de l'interaction décrite précédemment ?
- g. Le décane est un alcane linéaire de formule brute C₁₀H₂₂. À votre avis, quel est son état physique à température ambiante ? Pourquoi ?



ACTIVITÉ 3 : LIMITES DU MODELE : LA LIAISON HYDROGÈNE 15 minutes

A- TEMPERATURES D'EBULLITION DE QUELQUES MOLECULES

	Groupe 4A				Groupe 5A			
Espèce chimique	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
T° ébullition (°C)	-161,5	-112	-88,5	-52	-33,4	-87,7	-62	-18

	Groupe 6A				Groupe 7A			
Espèce chimique	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	HF	HCl	HBr	HI
T° ébullition (°C)	100	-60,7	-41,4	-1	20	-85,1	-67	-35,5

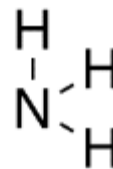
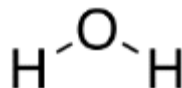
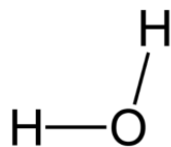
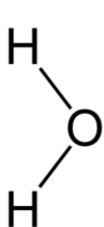
Questions :

- 1) A quoi correspondent les indications « Groupe 4A », « Groupe 5A », etc. ?
- 2) De quoi la température d'ébullition des molécules du groupe 4A dépend-elle ?
- 3) Cette propriété est-elle vérifiée pour les autres groupes ? Y a-t-il des exceptions ?
- 4) Que peut-on en déduire ?

B- LA LIAISON HYDROGENE

La liaison hydrogène est la plus forte des liaisons intermoléculaires (10 à 235 kJ/mol). C'est un cas particulier des interactions de Van der Waals.

Elle se manifeste uniquement entre une molécule qui comporte un atome d'hydrogène lié à un atome X petit et très électronégatif (N, O ou F) et un autre atome, Y, possédant un doublet non liant (F, O ou N) :



Question :

Représenter les charges partielles sur les molécules ci-dessus. Faire figurer les doublets non liants sur les atomes d'oxygène et d'azote. Enfin, à l'aide de la définition de la liaison hydrogène, la représenter symboliquement par des pointillés entre les atomes concernés.



ACTIVITÉ 4 : LA LIAISON HYDROGÈNE : EXEMPLES D'ILLUSTRATIONS 30 minutes

ACTIVITÉ 4.1. : Le Kevlar®

Le poly-para-phénylène téréphtalamide (ou PPD-T), plus connu sous le nom déposé de Kevlar®, est une fibre d'aramide découverte en 1965 et fabriquée par la firme Dupont de Nemours. Commercialisée depuis les années 1970 sous le nom de Kevlar®, elle possède des propriétés très intéressantes pour l'industrie.

Son exceptionnelle résistance à la traction et à l'élongation, aux chocs et à l'usure est notamment exploitée pour la fabrication de gilets pare-balles mais aussi dans l'industrie aéronautique.

Ce **polymère** est constitué de noyaux de **benzène** séparés par des groupements amides. Parmi l'ensemble des matériaux connus, seuls la toile d'araignée (qui est trois fois plus résistante) et les nanotubes le surpassent. Il a pour autres qualités sa faible densité, sa capacité d'absorption des vibrations et son excellente résistance aux chocs. Sa rigidité est supérieure à celle de l'acier. Par ailleurs, ce matériau se caractérise par une **dilatation thermique** nulle et un bon comportement chimique vis-à-vis des carburants.

En contrepartie, le Kevlar® résiste mal aux rayons UV et aux fortes températures (il se décompose à 400°C) et est difficile à usiner.

Applications :

- industrie textile : renfort de vêtements et voiles de bateau
- industrie aéronautique et aérospatiale
- nautisme : câbles, renforcement des coques de bateaux.
- fabrication de casques et de gilets pare-balle.
- Automobile de compétition (renforcement des pneus et d'autres caoutchoucs, doublure de freins)
- matériel sportif : snowboard, ski, escrime, raquettes ou cordage, cadres de vélos

- 1) Chercher la définition des mots en gras.
- 2) Le maillon de base de la chaîne de kevlar est indiqué figure 1. Justifiez l'organisation spatiale des chaînes de PPD-T (figure 2) ainsi que ses propriétés mécaniques.

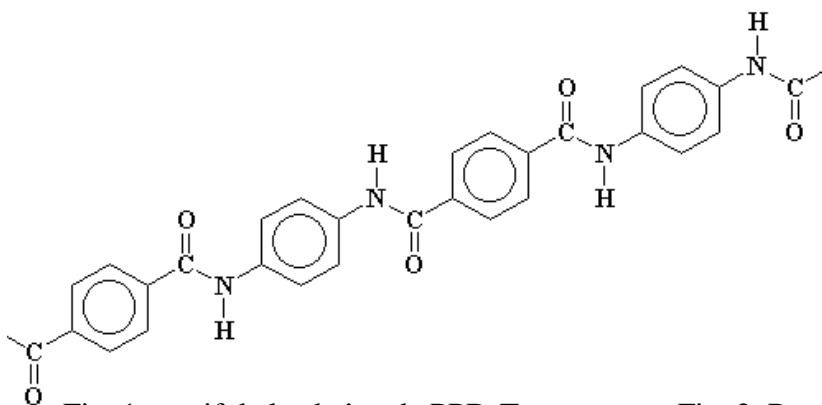


Fig. 1. motif de la chaîne de PPD-T

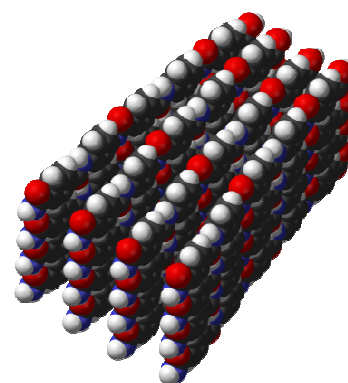


Fig. 2. Représentation schématique du PPD-T



ACTIVITÉ 4.3 : Polymères superabsorbants (polyacrylates de sodium)

Les polymères absorbants (polyacrylates de sodium) sont des polymères réticulés qui se transforment en gel dès qu'ils absorbent un liquide. Le superabsorbant retient plusieurs centaines de fois son poids en eau. Ils sont utilisés entre autres dans les couches pour bébés.

La structure moléculaire du polyacrylate de sodium a des groupes carboxylate accroché à la chaîne principale. Quand il entre en contact avec de l'eau, le sodium se détache, laissant seuls les ions carboxylates.

Question : Complétez ce morceau de chaîne de polyacrylate pour indiquer comment les molécules d'eau peuvent se fixer sur ce polymère.

