Chapitre 7 : En quoi la structure explique-t-elle la cohésion et la miscibilité d'une espèce chimique ?

I. Expliquons la cohésion des solides.

- Expliquer la cohésion au sein de composés solides ioniques et moléculaires par l'analyse des interactions entre entités.

1. Le solide ionique

Un solide (ou cristal) ionique est un assemblage compact et ordonné d'anions et de cations assimilables à des sphères dures. Un solide ionique est électriquement neutre.

Sa formule, dite **formule statistique**, indique la nature et la proportion des ions présents.

Ex : le chlorure de sodium : NaCl.

Le chlorure de sodium est constitué d'un assemblage compact et ordonné d'ions sodium et d'ions chlorure. La formule statistique du cristal est NaCl. Le cristal est électriquement neutre : il contient autant d'ions sodium Na^+ (qui chacun porte une charge « +e ») que d'ions chlorure Cl^- (qui chacun porte une charge « -e »).

→ Attention, la proportion entre le nombre de cations et le nombre d'anions dépend de leurs charges : ils ne sont pas toujours en nombre égal.

→ Le solide ionique étant électriquement neutre, on n'écrit pas de charge électrique même s'il est constitué d'ions.

Hydroxyde de cuivre II : $Cu(OH)_2$
Nitrure d'aluminium : NH_4NO_3
Chlorure de cuivre II : $CuCl_2$

Nitrate d'argent : $Ag(NO_3)_2$
Sulfate de baryum : $BaSO_4$
Carbonate d'ammonium : $(NH_4)_2CO_3$

Carbonate de calcium: $Ca(NO_3)_2$
Sulfate d'ammonium: $(NH_4)_2SO_4$
Phosphate d'argent : Ag_3PO_4

Dans un cristal ionique, chaque ion s'entoure d'ions de charges opposées.

L'interaction électrostatique (interaction de Coulomb) existant entre ces ions de charges contraires assure la cohésion du solide ionique.

La force électrique modélise l'interaction électrique entre deux corps ponctuels chargés : **la loi de coulomb**.

- direction : la direction de la droite (AB)
- sens : répulsion si q_A et q_B sont de même signe / attraction si q_A et q_B sont de signe contraire
- valeur (en newton, N) :

$$\|\vec{F}_{A \rightarrow B}\| = \|\vec{F}_{B \rightarrow A}\| = k \frac{q_A q_B}{AB^2}$$

avec forces en N
charges en C (Coulomb)
distance en m
 $k = 9,0 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{m}^2$

Comment représenter le sens de la force en fonction du signe de la charge ?

Charges électriques différentes

Charges électriques de même signe

2. Le solide moléculaire.

Comme son nom peut le laisser deviner un solide moléculaire est un solide constitué uniquement de molécules. **Par définition une molécule est un ensemble neutre** qui ne porte pas de charge électrique donc la force électrostatique ne peut s'exercer directement entre deux molécules: c'est donc un autre type d'interaction qui assure la cohérence de ce type de solide.

Rappels

a) Electronégativité d'un élément chimique

La paire d'électron qui forme une **liaison covalente** entre 2 atomes A et B se **répartissent de manière symétrique** entre les 2 atomes. Il y a **electronégativité** si **un atome attire ces électrons à lui**.

Un atome A est plus électronégatif qu'un atome B si il attire à lui les électrons de la liaison covalente A-B

L'électronégativité change selon la position des éléments dans le tableau périodique :

- Elle augmente de gauche à droite dans une ligne (période)
- Elle augmente de bas en haut dans une colonne (famille)

Exemple :

la liaison covalente est également partagée entre 2

les électrons de la liaison de covalence sont attirés par l'atome de chlore qui est plus électronégatif.
 ${}^{+\delta}H - Cl^{-\delta}$ les atomes portent une charge partielle symbolisée par δ

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

b) Liaison polaire

Une liaison est polaire si une liaison covalente relie un atome plus électronégatif qu'un autre. Le doublet est plus proche de l'atome le plus électronégatif.

Exemple : fluorure d'hydrogène HF. Le fluor est plus électronégatif que l'hydrogène, le doublet est plus proche du fluor qui est donc plus négatif que l'hydrogène.

Exemple : La molécule de fluorure d'hydrogène HF:

c) Polarité d'une molécule.

La molécule composée de plusieurs liaisons polarisées, peut entraîner une polarité de la molécule.

Une molécule est polaire si les polarités de ses liaisons ne se compensent pas : la somme vectorielle des moments dipolaires est différente de 0. Dans ce cas, on dit que la molécule forme un dipôle.

la molécule d'eau est polarisée.

L'éthanol est une molécule polarisée.

Des molécules peuvent avoir des liaisons polarisées mais peuvent ne pas être polaire.

La molécule de dioxyde de carbone n'est pas polarisée : on a deux liaisons polarisées de part et d'autres du carbone qui s'annulent.

La molécule de tétrachlorure de carbone CCl_4 n'est pas polarisée : le moment dipolaire est nul.

Les interactions qui permettent la cohésion du solide.

➤ Les interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals sont des interactions entre dipôles électriques. Ce sont des interactions électrostatiques entre les nuages électroniques des molécules (ensemble des électrons périphériques des atomes constituant la molécule).

Thème 1 : Constitution et transformations de la matière.

Elles sont d'autant plus intenses que les liaisons internes aux molécules sont polaires et que les molécules qui interagissent sont proches.

Ces interactions assurent donc la cohésion des solides mais aussi des liquides (elles interviennent dans une moindre mesure dans les gaz car les molécules sont très éloignées les unes des autres).

➤ Liaisons hydrogènes.

Les liaisons hydrogènes s'ajoutent aux interactions de Van der Waals, elles se créent quand un atome d'hydrogène lié à un atome A très électronégatif interagit avec un atome B très électronégatif et porteur d'un doublet non liant. Les atomes A et B sont essentiellement des atomes de fluor (F), oxygène (O), azote (N).

Toutes molécules qui possèdent un groupe -O-H: a des liaisons hydrogènes qui participent à la cohésion du solide.

Les molécules qui ont des liaisons hydrogènes ont une cohésion plus forte, leur température d'ébullition est plus élevée.

II. Dissolution des solides ioniques dans l'eau.

1. Explication de la dissolution.

- Expliquer la capacité de l'eau à dissocier une espèce ionique et à solvater les ions.

D'une part le chlorure de sodium est un solide ionique. C'est un empilement compact et ordonné d'ions sodium et d'ions chlorure. D'autre part, l'eau est un solvant polaire.

► Première étape : Dissociation du solide ionique.

- Les ions sodium sont attirés par les pôles négatifs des molécules d'eau et les ions chlorure 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. Des interactions coulombiennes apparaissent entre les molécules d'eau et le cristal ionique. Sous l'effet de ces interactions les ions du solide ionique se séparent.

► Deuxième étape : Hydratation des ions.

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

2. L'équation de dissolution.

- Modéliser, au niveau macroscopique, la dissolution d'un composé ionique dans l'eau par une équation de réaction, en utilisant les notations (s) et (aq).
- Calculer la concentration des ions dans la solution obtenue.

Après avoir dissous un solide ionique dans l'eau, on obtient une solution aqueuse ionique constituée d'anions et de cations.

C'est une **solution ionique** ou **électrolytes**.

Bien qu'elle soit **électriquement neutre**, celle-ci **conduit le courant**.

Equation de la dissolution : $\text{NaCl (s)} \rightarrow \text{Na}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$

La concentration molaire d'une espèce dissoute X :

$$[X] = \frac{n_X}{V} \begin{cases} [X] : \text{concentration molaire (mol.L}^{-1}\text{)} \\ n_X : \text{quantité de matière de soluté (mol)} \\ V : \text{volume de la solution (L)} \end{cases}$$

Pas de malentendu

→ L'équation de dissolution et l'équation de formation du solide ionique traduisent deux sens inverses d'une transformation. Par exemple : l'équation de dissolution du chlorure d'argent s'écrit :

$$\text{AgCl(s)} \xrightarrow{\text{eau}} \text{Ag}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$$

L'équation de la formation du précipité de chlorure d'argent s'écrit :

$$\text{Ag}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)} \rightarrow \text{AgCl(s)}$$

Thème 1 : Constitution et transformations de la matière.

Exemple d'une solution de Chlorure de cuivre (II) :

On note c la concentration molaire de la solution.

D'après l'équation de dissolution du solide : $\text{CuCl}_2 (s) \rightarrow 1 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$

On a pour **une mole** de solide dissocié, une mole de $\text{Cu}^{2+}(aq)$ qui apparaît et **deux moles** de $\text{Cl}^-(aq)$ qui apparaît.

Pour le calcul des concentrations, le volume V est identique : $[\text{Cu}^{2+}(aq)] = 1c$ $[\text{Cl}^-(aq)] = 2c$

III. Extraction par un solvant.

1. Solubilité dans un solvant.

- Expliquer ou prévoir la solubilité d'une espèce chimique dans un solvant par l'analyse des interactions entre les entités.
- Comparer la solubilité d'une espèce solide dans différents solvants (purs ou en mélange).

La solubilité d'un soluté dans un solvant traduit sa capacité à se dissoudre dans ce solvant.

La solubilité, notée s (exprimée en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), d'une espèce chimique (solide, liquide ou gaz) correspond à la masse maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant, généralement de l'eau.

➤ La solubilité dépend de la température et de la nature du solvant, car elle est liée aux interactions, au niveau microscopique entre le soluté (molécule, ion, atome) et le solvant : plus les interactions sont nombreuses et plus le soluté est soluble dans le solvant.

Une espèce chimique peut être insoluble dans un solvant : dans ce cas, le soluté ne se dissout pas.

- Un solvant constitué de molécules polaires est un solvant polaire.
- Un solvant constitué de molécules apolaires est un solvant apolaire.

- Les solides ioniques sont solubles dans les solvants polaires ; ils sont donc solubles dans l'eau. Cette dissolution s'explique par l'établissement d'interactions électrostatiques entre les ions du solide et les molécules du solvant.

> La molécule de cyclohexane de formule C_6H_{12} est une molécule apolaire car les liaisons C-H sont très peu polarisées.

2. Miscibilité de deux liquides.

Lorsqu'un soluté est liquide, il peut être soluble dans un solvant, en toutes proportions. Dans ce cas, on dit que les deux liquides sont miscibles.

Des liquides sont miscibles lorsqu'ils se mélangent l'un avec l'autre pour former un mélange homogène.

Deux solvants sont solubles si entre les 2 types de molécules il y a des interactions attractives de type Van der Waals qui se créent. De plus, il se crée des liaisons hydrogènes importantes.

Exemple 1: l'eau et le propan-1-ol soient miscibles en toute proportion : les liaisons hydrogène agissent entre un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome électronégatif d'une molécule, et un doublet non liant d'un atome d'une autre molécule.

Exemple 2 : l'huile et l'eau ne se mélange pas. L'huile est une molécule apolaire ne comportant pas d'atome d'oxygène, azote ou fluor. La molécule ne peut pas former d'interaction de type Van der Waals et ne peut pas former de liaisons hydrogène. Elle est donc insoluble à l'eau.

- Les solutés moléculaires polaires sont généralement solubles dans les solvants polaires.
- Inversement, les solutés moléculaires apolaires sont solubles dans les solvants apolaires.

3. Extraction liquide-liquide.

- Interpréter un protocole d'extraction liquide-liquide à partir des valeurs de solubilités de l'espèce chimique dans les deux solvants.
- Choisir un solvant et mettre en œuvre un protocole d'extraction liquide-liquide d'un soluté moléculaire.

Thème 1 : Constitution et transformations de la matière.

Pour extraire une espèce chimique d'un mélange, il faut ajouter un solvant non miscible et dont la solubilité de l'espèce chimique à extraire soit plus importante que le solvant de départ.

On utilise une ampoule à décanter pour récupérer la solution.

Lorsque deux liquides non miscibles sont introduits dans le même récipient, celui dont la densité d est la plus petite constituera la phase supérieure (elle sera en haut)

La densité d d'un corps liquide ou solide est égale au quotient de la masse m d'un volume V de ce

corps par la masse du même volume d'eau : $d = \frac{m}{m_0}$ La densité s'exprime sans unité.

➤ L'extraction par un solvant (extraction liquide-liquide) est une technique expérimentale qui permet d'extraire une espèce dissoute dans une solution.

Le choix du solvant extracteur est lié à ses propriétés physiques :

- le soluté doit être plus soluble dans le solvant extracteur que dans le solvant initial ;
- le solvant extracteur ne doit pas être miscible avec le solvant initial.

➤ Pour réaliser l'extraction par solvant, on utilise une ampoule à décanter.

IV. Hydrophilie/lipophilie/amphiphilie d'une espèce chimique organique.

- Expliquer le caractère amphiphile et les propriétés lavantes d'un savon à partir de la formule semi-développée de ses entités. Citer des applications usuelles de tensioactifs.
- Illustrer les propriétés des savons.

Certains solvants présentent à la fois une partie polaire et une partie apolaire dans leur molécule. Ce sont des solvants amphiphiles ou tensio-actifs. Ils sont très fréquemment utilisés lorsqu'il faut dissoudre dans un milieu donné des produits incompatibles avec ce milieu (produits apolaires dans l'eau, produits polaires dans un solvant apolaire, tels que peintures ...).

• Les ions carboxylate présents dans les savons possèdent une extrémité **hydrophile** (et lipophobe) et une extrémité **lipophile** (hydrophobe) : ce sont des espèces **amphiphiles**. Ce sont des **tensioactifs**.

• Les **savons** sont faiblement solubles dans l'eau. L'équation de la réaction de dissolution s'écrit :

En présence d'alcool, leur solubilité croît.

Vocabulaire

- **Hydrophile** (du grec *hudor* : eau, et *philos* : ami).
- **Lipophobe** (du grec *lipos* : graisses, et *phobos* : peur).