

Différents types de solides

Rappels : Évolution des propriétés au sein de la classification périodique

Metals Metalloids Nonmetals

1A 1 2A 2

1 H 1s¹ 2 He 1s²

2 3 Li 2s¹ 4 Be 2s²

3 11 Na 3s¹ 12 Mg 3s² 13 Al 3p¹ 14 Si 3p² 15 P 3p³ 16 S 3p⁴ 17 Cl 3p⁵ 18 Ar 3p⁶

4 19 K 4s¹ 20 Ca 4s² 21 Sc 3d¹ 4s² 22 Ti 3d² 4s² 23 V 3d³ 4s² 24 Cr 3d⁵ 4s¹ 25 Mn 3d⁵ 4s² 26 Fe 3d⁶ 4s² 27 Co 3d⁷ 4s² 28 Ni 3d⁸ 4s² 29 Cu 3d¹⁰ 4s¹ 30 Zn 3d¹⁰ 4s² 31 Ga 4p¹ 32 Ge 4p² 33 As 4p³ 34 Se 4p⁴ 35 Br 4p⁵ 36 Kr 4p⁶

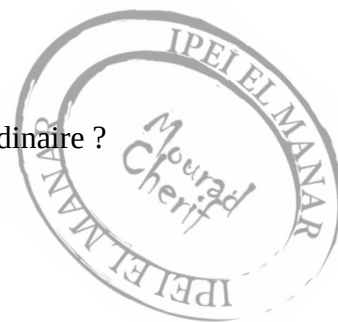
5 37 Rb 5s¹ 38 Sr 5s² 39 Y 4d¹ 5s² 40 Zr 4d² 5s² 41 Nb 4d⁴ 5s¹ 42 Mo 4d⁵ 5s¹ 43 Tc 4d⁵ 5s² 44 Ru 4d⁷ 5s¹ 45 Rh 4d⁸ 5s¹ 46 Pd 4d¹⁰ 5s⁰ 47 Ag 4d¹⁰ 5s¹ 48 Cd 4d¹⁰ 5s² 49 In 5p¹ 50 Sn 5p² 51 Sb 5p³ 52 Te 5p⁴ 53 I 5p⁵ 54 Xe 5p⁶

6 55 Cs 6s¹ 56 Ba 6s² 57 La 5d¹ 6s² 58 Ce 5d¹ 6s² 59 Pr 5d² 6s² 60 Nd 5d² 6s² 61 Pm 5d³ 6s² 62 Sm 5d³ 6s² 63 Eu 5d⁴ 6s² 64 Gd 5d⁴ 6s² 65 Tb 5d⁵ 6s² 66 Dy 5d⁵ 6s² 67 Ho 5d⁶ 6s² 68 Er 5d⁶ 6s² 69 Tm 5d⁶ 6s² 70 Yb 5d⁷ 6s² 71 Lu 5d⁷ 6s²

7 87 Fr 7s¹ 88 Ra 7s² 89 Ac 7s² 90 Th 7s² 91 Pa 7s² 92 U 7s² 93 Np 7s² 94 Pu 7s² 95 Am 7s² 96 Cm 7s² 97 Bk 7s² 98 Cf 7s² 99 Es 7s² 100 Fm 7s² 101 Md 7s² 102 No 7s² 103 Lr 7s²

Lanthanides Actinides

Propriété	Définition	Évolution dans la classification
Rayon atomique noté : r	Il est assez difficile de définir le rayon d'un atome isolé. On parle plutôt de : - Rayon des O.A. de valence : distance entre le noyau et les électrons les plus externes. - Rayon covalent : demi-distance entre deux noyaux d'atomes identiques associés par une liaison covalente.	- Le rayon atomique augmente dans une période de la droite vers la gauche. - Le rayon atomique augmente dans une colonne du haut vers le bas.
Électronégativité notée : χ	L'électronégativité représente l'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons lorsqu'il est engagé dans une liaison covalente. Dans l'échelle de Pauling, le fluor est par convention l'élément le plus électronégatif, avec $\chi(\text{F}) = 4,0$. L'élément le moins électronégatif est le francium $\chi(\text{Fr}) = 0,7$.	L'électronégativité augmente dans une ligne de la gauche vers la droite. L'électronégativité augmente dans une colonne du bas vers le haut.



Les états physiques de la matière

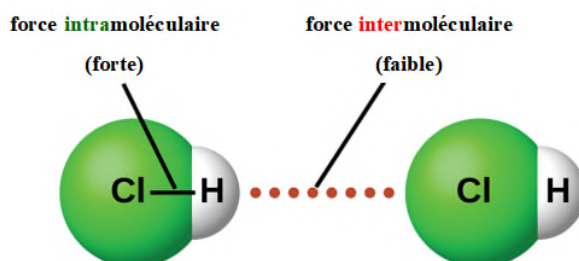
- Qu'est-ce qui conditionne l'état physique d'une substance à la température ordinaire ?
- Pourquoi cet état diffère-t-il d'une substance à une autre ?
 - o L'eau et l'éthanol sont à l'état liquide,
 - o Le dioxygène et le diazote à l'état gazeux,
 - o Le fer et le chlorure de sodium à l'état solide.
- Pourquoi cet état physique change-t-il avec la température ?

Rappel : Forces entre les molécules

Dans des conditions appropriées, les attractions entre toutes les molécules de gaz provoqueront leur transformation en liquides ou en solides. Cela est dû aux forces **inter**moléculaires et non aux forces **intra**moléculaires.

Les forces **intra**moléculaires sont celles qui maintiennent la molécule ensemble, par exemple les liaisons entre les atomes.

Les forces **inter**moléculaires sont les attractions entre les molécules, qui déterminent de nombreuses **propriétés physiques** d'une substance. La Figure ci-dessous illustre ces différentes forces moléculaires.



La magnitude de ces forces d'attractions varie beaucoup, bien que les **FIM** entre les petites molécules soient généralement faibles comparés aux forces **intra**moléculaires qui lient les atomes entre eux au sein d'une molécule.

Par exemple, pour vaincre le **FIM** dans une mole de HCl liquide et le convertir en HCl gazeux, il ne faut que 17 kJ environ. Cependant, pour briser les liaisons covalentes entre les atomes d'hydrogène et de chlore dans une mole de HCl, il faut environ 25 fois plus d'énergie, soit 430 kJ.

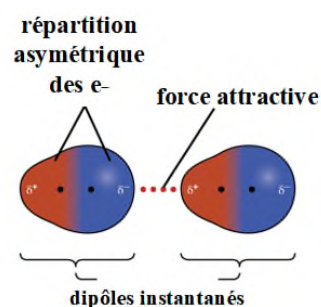
Toutes les forces d'attraction entre les atomes neutres et les molécules sont connues sous le nom de **forces de van der Waals**, bien qu'elles soient généralement désignées de manière plus informelle comme attraction intermoléculaire.

Les différents types de FIM

Forces de dispersion de London (FDL)

L'une des trois forces de van der Waals est présente dans toutes les phases condensées, quelle que soit la nature des atomes ou des molécules composant la substance. Cette force d'attraction s'appelle la force de dispersion de Londres (FDL) en l'honneur du physicien américain d'origine allemande Fritz London qui, en 1928, l'a expliqué pour la première fois. Cette force est souvent appelée simplement la force de dispersion.

Parce que les électrons d'un atome ou d'une molécule sont **en mouvement constant**, à tout moment, un atome ou une molécule **peut développer un dipôle temporaire et instantané si ses électrons sont répartis asymétriquement**. La présence de ce dipôle peut à son tour déformer les électrons d'un atome ou d'une molécule voisine, produisant **un dipôle induit**. Ces deux dipôles temporaires à fluctuation rapide entraînent donc une attraction électrostatique relativement faible entre les espèces - une force de dispersion telle que celle illustrée à la figure ci-dessous



Thème 1 : Cristallographie

Les forces de dispersion qui se développent entre les atomes dans différentes molécules peuvent attirer les deux molécules l'une vers l'autre.

- Les forces sont relativement faibles et ne deviennent significatives que lorsque les molécules sont très proches.
- Les atomes et les molécules **plus grands** et **plus lourds** présentent des forces de dispersion **plus fortes** que les atomes et les molécules **plus petits** et **plus légers**.

F₂ et Cl₂ sont des gaz à **température ambiante** (reflétant des forces d'attraction plus faibles) ; Br₂ est un liquide et I₂ est un solide (reflétant des forces d'attraction plus fortes).

Les tendances des points de fusion et d'ébullition observés pour les halogènes démontrent clairement cet effet, comme le montre le tableau ci-dessous.

Halogène	Masse molaire	Rayon atomique	Point de fusion	Point d'ébullition
fluor, F ₂	38 g.mol ⁻¹	72 pm	53 K	85 K
chlore, Cl ₂	71 g.mol ⁻¹	99 pm	172 K	238 K
brome, Br ₂	160 g.mol ⁻¹	114 pm	266 K	332 K
iode, I ₂	254 g.mol ⁻¹	133 pm	387 K	457 K

Tableau. Points de fusion et d'ébullition des halogènes

L'augmentation des points de fusion et d'ébullition avec une taille atomique / moléculaire croissante peut être rationalisée en considérant comment les forces de dispersion sont affectées par la structure électronique des atomes ou des molécules de la substance.

Dans un atome **plus grand**, les **électrons de valence** sont, en moyenne, **plus éloignés** des noyaux que dans un atome plus petit. Ainsi, ils sont moins serrés et peuvent **plus facilement former les dipôles temporaires** qui produisent l'attraction.

La mesure de la facilité ou de la difficulté pour une autre charge électrostatique (par exemple, un ion proche ou une molécule polaire) de fausser la distribution de charge d'une molécule (son nuage d'électrons) est appelée **polarisabilité**.

Une molécule qui a un nuage de charge facilement distordu est dite **très polarisable** et aura de **grandes forces de dispersion** ; celui avec un nuage de charge difficile à déformer n'est pas très polarisable et aura de faibles forces de dispersion.

Application 1 : Forces de London et leurs effets

Classer les composés suivants des éléments du groupe 14 et de l'hydrogène du point d'ébullition le plus bas au plus élevé : CH₄, SiH₄, GeH₄ et SnH₄. Explique le raisonnement.

Réponse

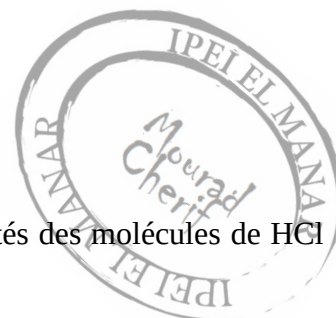
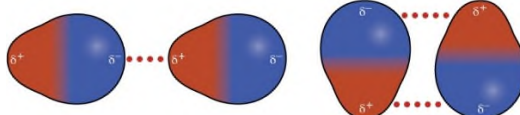
En appliquant les compétences acquises dans le chapitre sur la liaison chimique et la géométrie moléculaire, (1^{ère} année) tous ces composés devraient être **non polaires**, de sorte qu'ils ne peuvent contenir que **des forces de dispersion**. Plus la molécule est grande, plus les forces de dispersion sont importantes.

Les masses molaires de CH₄, SiH₄, GeH₄ et SnH₄ sont d'environ 16 g.mol⁻¹, 32 g.mol⁻¹, 77 g.mol⁻¹, et 123 g.mol⁻¹, respectivement. Par conséquent, le CH₄ devrait avoir le plus bas point d'ébullition et SnH₄ le plus haut point d'ébullition. Le classement du point d'ébullition le plus bas au plus élevé devrait être :



Force d'attraction dipôle-dipôle

Rappelez-vous du chapitre sur la liaison chimique et la géométrie moléculaire que les molécules polaires ont une charge positive partielle d'un côté et une charge partielle négative de l'autre côté de la molécule - une séparation de charge appelée dipôle. Considérons une molécule polaire telle que le chlorure d'hydrogène, HCl. Dans la molécule d'HCl, l'atome de Cl plus **électronégatif** porte la charge négative partielle, tandis que l'atome d'hydrogène moins électronégatif porte la charge positive partielle. Une force d'attraction entre les molécules d'HCl résulte de l'attraction entre l'extrémité positive d'une molécule d'HCl et l'extrémité négative d'une autre. Cette force d'attraction s'appelle une **attraction dipôle-dipôle**. La force électrostatique entre l'extrémité partiellement positive d'une molécule polaire et l'extrémité partiellement négative d'une autre, comme illustré à la figure ci-dessous.



L'effet d'une attraction dipôle-dipôle est apparent lorsque l'on compare les propriétés des molécules de HCl aux molécules F₂ **non polaires**.

HCl et F₂ contiennent tous deux le même nombre d'atomes et ont approximativement la même masse moléculaire. À une température de 150K, les molécules des deux substances auraient la même énergie cinétique moyenne. Cependant, les attractions dipolaires-dipolaires entre les molécules de HCl sont suffisantes pour les amener à se "coller" pour former un liquide, tandis que les forces de dispersion relativement faibles entre les molécules F₂ non polaires ne le sont pas et cette substance est donc gazeuse.

Le point d'ébullition normal le plus élevé de HCl (188 K) par rapport au F₂ (85 K) est le reflet de la plus grande force d'attraction dipolaire-dipolaire entre les molécules d'HCl, par rapport aux attractions entre les molécules F₂ non polaires.

Nous utiliserons souvent des valeurs telles que les points d'ébullition ou de congélation, ou les enthalpies de vaporisation ou de fusion, en tant **qu'indicateurs** des forces relatives des forces intermoléculaires d'attraction présents dans différentes substances.

Application 2 : Forces dipolaires-dipolaires et leurs effets

Prévoir quel sera le point d'ébullition le plus élevé : N₂ ou CO ? Expliquer le raisonnement.

Réponse

CO et N₂ sont tous deux des molécules diatomiques avec des masses d'environ 28 uma, ils subissent donc des forces de dispersion londoniennes similaires.

Parce que le CO est une molécule **polaire**, il présente l'attraction dipôle-dipôle.

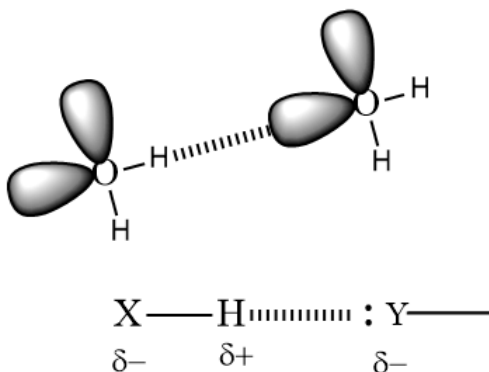
Parce que N₂ est **non polaire**, ses molécules ne peuvent pas présenter d'attraction dipôle-dipôle.

L'attraction dipôle-dipôle entre les molécules de CO est comparativement plus forte que les forces de dispersion entre les molécules N₂ **non polaires**, de sorte que le CO devrait avoir un point d'ébullition plus élevé.

Interaction dipôle-dipôle « Liaison hydrogène »

Un cas particulier d'interaction dipôle-dipôle, est celui de la « liaison hydrogène ». C'est la plus forte des liaisons intermoléculaires.

Elle se manifeste uniquement entre une molécule qui comporte un atome d'hydrogène lié à un atome X très électro-négatif (N, O ou F) et un autre atome, Y, possédant un doublet libre (F, O ou N) :



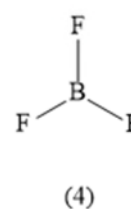
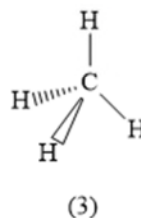
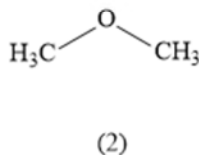
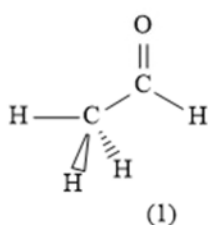
Thème 1 : Cristallographie

L'existence de ces liaisons explique que le méthanol soit à l'état liquide à 25°C alors que l'éthane, de masse molaire identique, est gazeux

	Dipôles instantanés Attraction électrostatique entre deux dipôles instantanés	Dipôles permanents Attraction électrostatique entre deux dipôles permanents
Nom de la liaison intermoléculaire	FDL	DD
Type de molécule	Toutes	Polaires seulement
Leur intensité dépend de	La polarisabilité de la molécule (taille de la molécule) Plus une molécule est grosse, plus elle fait des FDL intenses.	La grandeur du moment dipolaire (taille du vecteur résultant) Plus une molécule est polaire, plus elle fait des DD intenses.

Application 3 :

Classer en ordre croissant d'intensité des forces **inter**moléculaires que font les composés suivants :

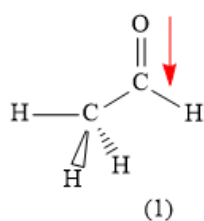


On donne :

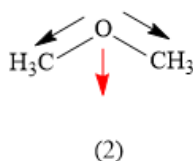
Masses molaires (g.mol^{-1}) : $\text{CH}_4 = 16$; $\text{BF}_3 = 68$.

Moments dipolaires (D) : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = 2,75 \text{ D}$; $\text{CH}_3\text{OCH}_3 = 1,3 \text{ D}$.

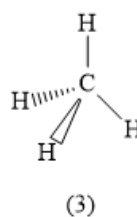
Réponse :



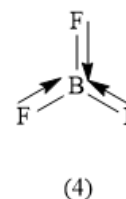
FDL
polaire
DD + forte
taille du vecteur



FDL
polaire
DD



FDL
non polaire



FDL
non polaire

pour comparer les
tailles, on utilise
comme raccourcis la
masse molaire

$$M = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M = 68 \text{ g.mol}^{-1}$$

FDL + forte

Classement (3) < (4) < (2) < (1)



Les états physiques de la matière

La matière est constituée d'atomes, de molécules ou d'ions, maintenus par des interactions de cohésion (forces d'attraction entre les molécules, ions ou atomes).

Ces entités, constituant la matière, sont soumises en permanence à une agitation thermique qui se manifeste par la température. Dans un gaz par exemple, la température est directement liée à la vitesse moyenne des molécules (**énergies cinétiques : E_c**).

La température est la manifestation macroscopique de l'agitation thermique microscopique.

C'est l'importance relative de ces deux facteurs (interaction et agitation) qui permet aux entités de se regrouper (phases condensées liquides et solides) ou de rester isolées (gaz).

Les états physiques de la matière résultent d'un bras de fer entre agitation thermique et forces de cohésion.

- Si les forces de cohésion sont très importantes par rapport à l'agitation thermique, les entités s'immobilisent et se structurent en réseaux solides.
- Si la cohésion est un peu moins forte, les entités restent en contact mais se meuvent les unes par rapport aux autres : la matière est à l'état liquide.
- Si la cohésion est très faible, l'agitation maintient les entités à distance : la matière est à l'état gazeux.



Application 4 :

Comment expliquer que le dichlore soit gazeux, le dibrome liquide et le diiode solide à la température ambiante ?

Réponse :

Le solide possède les forces intermoléculaires les plus fortes.

Les molécules Cl_2 , Br_2 , I_2 sont des molécules apolaires → Les seules forces d'interactions : FDL

Taille $\text{I}_2 > \text{Br}_2 > \text{Cl}_2$

Par l'accroissement de la taille, du nombre des électrons et de la polarisabilité des molécules de Cl_2 à I_2 .

D'où l'accroissement de l'interaction de London, du dichlore au diiode.



Passage d'une phase à une autre

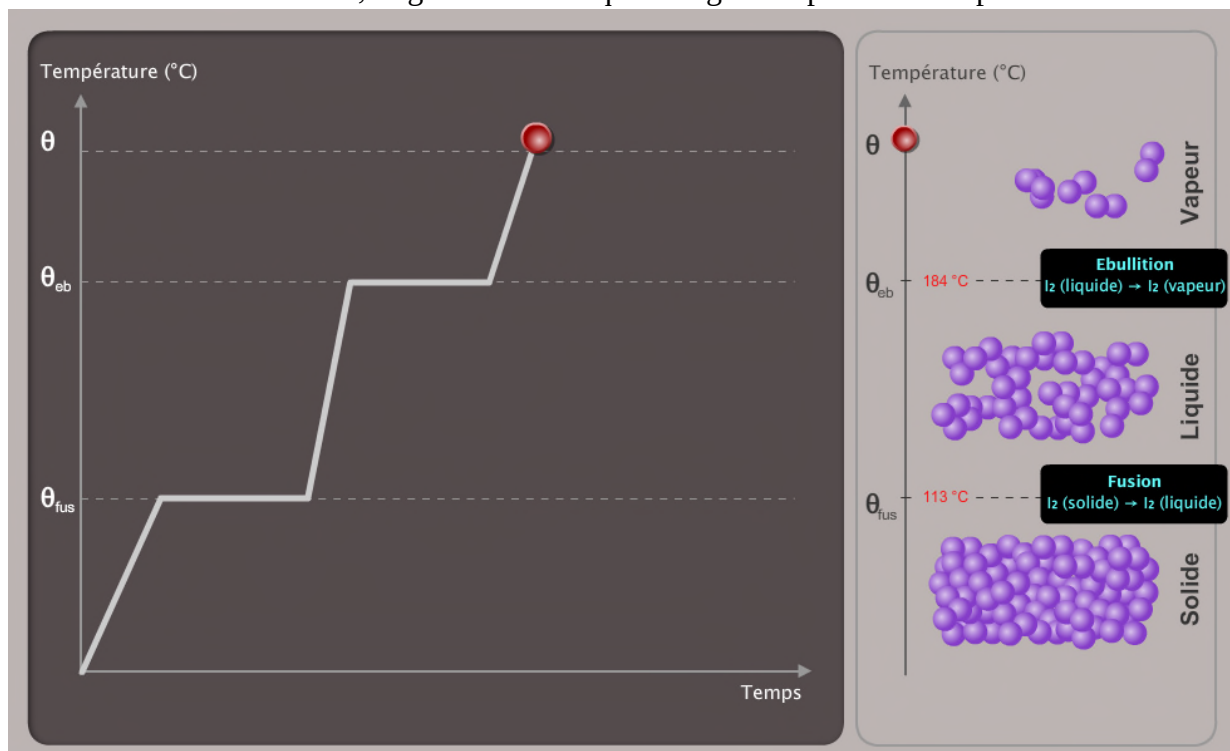
À l'état solide, les molécules sont régulièrement disposées dans l'espace et vibrent autour de leurs positions moyenne.

Lorsqu'on fournit de l'énergie thermique ou chaleur au solide, celle-ci est transformée en énergie cinétique, l'agitation des molécules croît, la température s'élève et les forces intermoléculaires s'affaiblit.

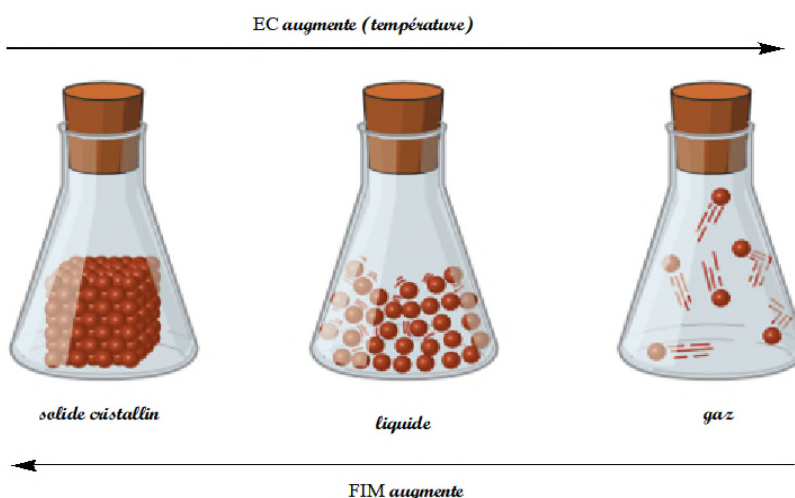
Lorsque la température de fusion est atteinte, toute l'énergie thermique fournie est utilisée pour vaincre les forces intermoléculaires, l'agitation thermique n'augmente plus et la température reste constante.

Une fois le solide se transforme entièrement en liquide l'agitation des molécules augmente et la température s'élève. Les forces intermoléculaires sont de moins au moins nombreuses.

Lorsque la température d'ébullition est atteinte, toute l'énergie thermique fournie est utilisée pour rompre les dernières forces intermoléculaires, l'agitation thermique n'augmente plus et la température reste constante

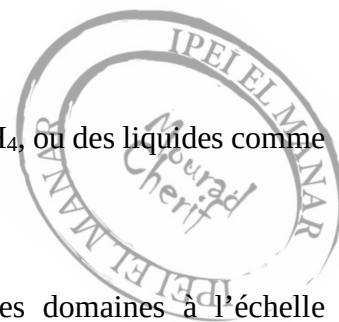


La Figure ci-dessous illustre comment des changements d'état physique peuvent être induits en changeant la température, donc la EC moyenne, d'une substance donnée.



Les différents types de solides

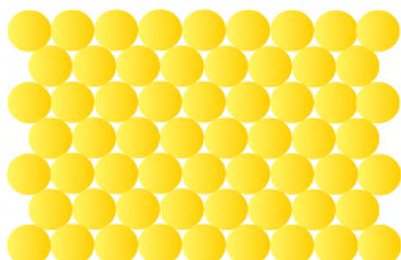
Dans les mêmes conditions, beaucoup de composés sont des gaz, tels que CO_2 et CH_4 , ou des liquides comme H_2O , mais la grande majorité se présente à l'état solide comme dans les éléments.



Distinction entre les divers états solides

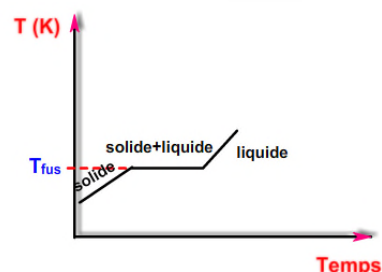
Tous les solides n'ont pas les mêmes propriétés. Il nous faut distinguer :

Solide cristallins : ils correspondent à un assemblage régulier sur de larges domaines à l'échelle microscopiques (on parle de microcristaux de 10 nm et plus).



Ils se caractérisent par une température de fusion nette (palier de changement d'état sous pression fixée).

Ils ont des propriétés **anisotropes**¹ liées à leur structure (par exemple conduction électrique ou facilité de **clivage**² dans une direction bien précise).



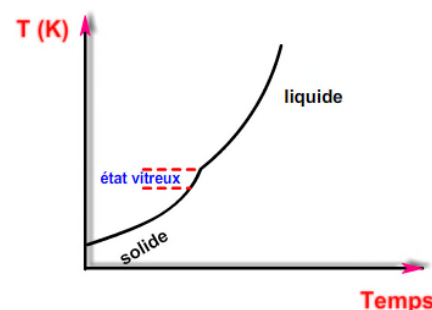
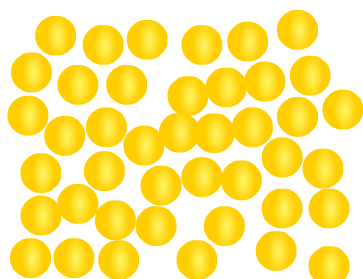
Solides amorphes³ ou vitreux : le meilleur

exemple en est le verre. Il n'y a pas d'ordre mais une distribution au

hasard. On parle parfois d'état liquide figé.

On n'observe plus de température de fusion nette. Le passage du solide au liquide se fait par un ramollissement progressif et une diminution de la viscosité.

On retrouve des propriétés **isotropes** comme pour les liquides.



¹ **Anisotropie** Dépendance d'une propriété envers une direction de l'espace.

² **Clivage** Décohésion entre deux plans cristallins

³ **Amorphe** L'état amorphe caractérise la matière à l'état condensé, ne présentant pas d'ordre (périodicité) à longue distance.

Thème 1 : Cristallographie
ANNEXES-Rappels-



Polarité d'une molécule

Y-a-t-il des liaisons polaires ?

Oui

Non

Y-a-t-il un vecteur
résultant ?

Molécule non polaire

Oui

Non

Molécule polaire

Molécule non polaire

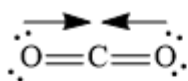
Application

Déterminer les quelles des molécules sont polaires : CO_2 , H_2O , BF_3 et NH_3

On donne :

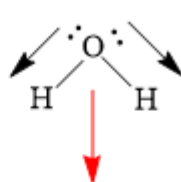
	H	B	C	N	O	F
χ	2,20	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98

Reponse



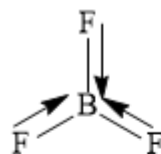
Pas de vecteur
résultant

non polaire



vecteur
résultant

polaire



Pas de vecteur
résultant

non polaire



vecteur
résultant

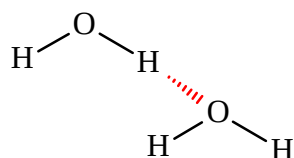
polaire

Pont hydrogène

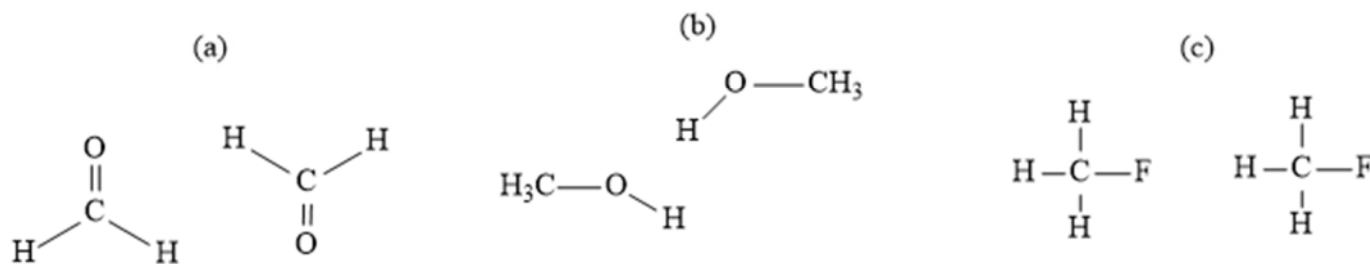
Se produit lorsqu'un atome électronégatif (avec un ou plusieurs doublets libres) se trouve à proximité d'un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un autre atome électronégatif.

Conditions pour un pont hydrogène

- Donneur de pont H : O-H, N-H et F-H.
- Receveur du pont H : O, N et F.

**Exemple :****Application:**

Représenter les ponts H possibles entre les paires de molécules suivantes :

**Réponse**