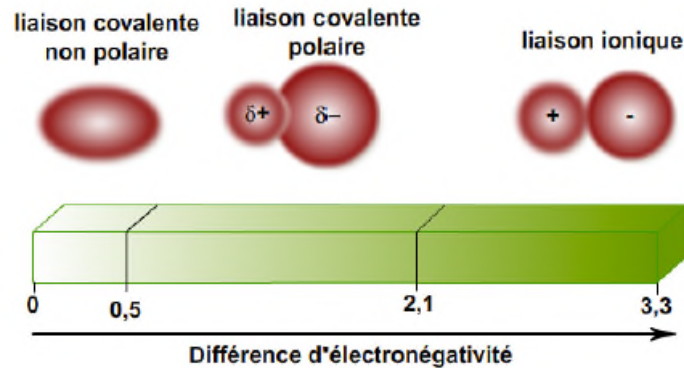


Thème 1 : Cristallographie

Différents types de solides

Les différents types de cristaux

Différents types de liaisons

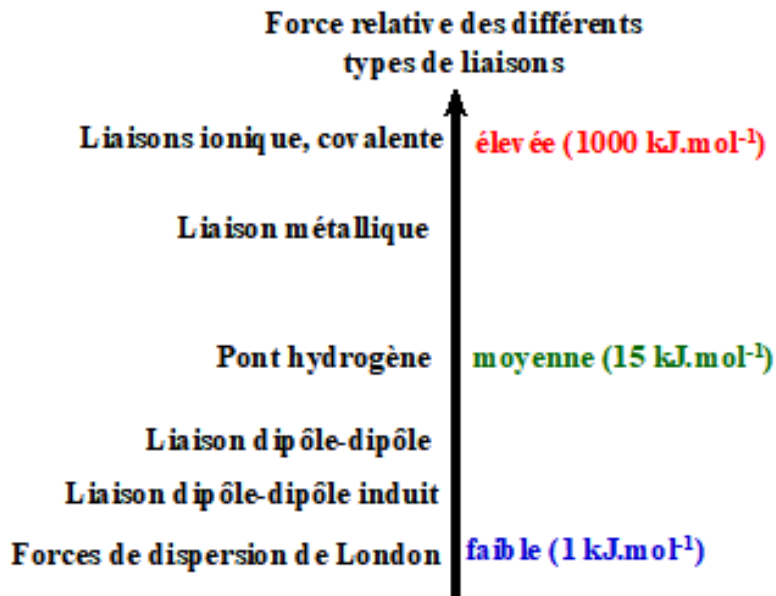


La **liaison covalente** résulte de la mise en commun d'électrons par des atomes afin d'obtenir la configuration de plus basse énergie potentielle du système, à savoir la configuration d'un gaz rare.

La **liaison ionique** se présente lorsque deux atomes liés ont des électronégativités très différentes, la liaison est totalement dissymétrique. L'un des atomes transfère quasiment son (ses) électron (s) à l'autre et chacun des atomes devient un ion.

Dans la **liaison métallique**, les atomes mettent en commun les électrons de liaison, qui font alors un gaz électronique dans lequel baignent les ions.

Force relative des différents types de liaisons



Cristaux covalents

- Les entités sont des atomes non métalliques et la liaison est de nature covalente.
- Les liaisons covalentes sont très stabilisantes pour le système et donc très fortes. L'énergie à fournir pour les rompre est égale à l'énergie potentielle gagnée par la création de la liaison.

- 

Remarque :

On peut montrer que le champ électrique au niveau de la surface d'un ion s'exprime de la façon suivante :

$$E_i^{surface} = \frac{q_i \times e}{4 \times \pi \times \epsilon \times r_i}$$

Ainsi, plus le rayon de l'ion sera faible, plus le champ électrique sera important.

Énergies réticulaires.

2. Energie réticulaire

Rappel : L'énergie réticulaire

La stabilité d'un cristal ionique est caractérisée par son énergie réticulaire E_{ret} , qui est l'énergie nécessaire pour décomposer une mole d'un solide cristallisé en ses constituants en phase gazeuse. Plus E_{ret} est importante, plus le solide est stable.

L'énergie réticulaire est une énergie interne ΔU° définie à $T = 0 \text{ K}$.

La technique la plus courante pour calculer l'énergie réticulaire consiste à réaliser le chemin réactionnel de Born-Haber.

Composés	$E_{ret}(\text{kJ.mol}^{-1})$	Composés	$E_{ret}(\text{kJ.mol}^{-1})$	Composés	$E_{ret}(\text{kJ.mol}^{-1})$
LiF	1037	NaF	926	KF	821
LiCl	852	NaCl	786	KCl	717
LiBr	815	NaBr	752	KBr	689
LiI	761	NaI	702	KI	649

Tableau 1 : L'énergie réticulaire des halogénures de métaux alcalins

Comme ces forces dépendent de la taille et de la charge des ions, il existe une bonne corrélation entre les énergies réticulaires et la position des éléments dans le tableau périodique. Ainsi, par exemple, *la taille de l'ion diminue* de I^- à F^- et *l'énergie réticulaire augmente* de NaI à NaF.

On remarque dans le tableau 1 ci-dessus, que le point de fusion et l'enthalpie de fusion de ces mêmes composés ioniques augmentent dans le même ordre.

Cristaux moléculaires

Les entités sont des molécules et la cohésion est assurée par forces de Van Der Waals et/ou liaisons ou pont hydrogène.



Exemples : $\text{CO}_{2(s)}$



$\text{H}_2\text{O}_{(sd)}$

Composés	$\theta_{\text{fus}}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta_{\text{fus}}H$ (kJ.mol ⁻¹)	Types de forces d'attraction
Les solides moléculaires : molécules non polaires			
F ₂	-220	0,510	Forces de dispersion de London
Cl ₂	-102	6,41	
Br ₂	-7,2	10,8	
Les solides moléculaires : molécules polaires			
HCl	-114	1,99	Forces de dispersion de London interactions (Dipôle-dipôle) Liaison hydrogène parfois
HBr	-87	2,41	
HI	-51	2,87	
H ₂ O	0	6,02	

Résumé



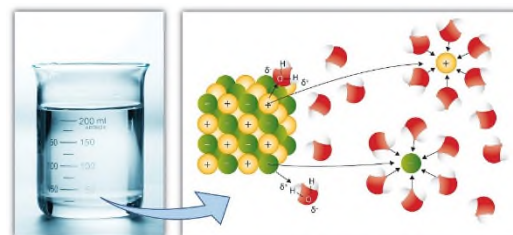
Corrélation nature des interactions intermoléculaires et propriétés physiques

La dissolution

La dissolution est le processus physico-chimique par lequel un soluté incorporé dans un solvant (on dit que le soluté est dissous) forme un mélange homogène appelé solution.

Lors de la dissolution, les atomes, ions ou molécules du soluté se dissolvent en trois étapes:

1. dissociation du soluté ;
2. solvation du soluté par les molécules du solvant qui l'entourent. Suivant la nature du soluté et du solvant, la solvation peut faire intervenir des interactions ion-dipôle, des liaisons hydrogène ou des forces de van der Waals ;
3. Dispersion du soluté au sein du solvant.



La solubilité

La solubilité est la capacité d'une substance, appelée soluté, à se dissoudre dans une autre substance, appelée solvant, pour former un mélange homogène appelé solution.

En **thermodynamique**, la solubilité est une **grandeur physique** notée **s** désignant la **concentration massique** maximale du soluté dans le solvant, à une température donnée. La solution ainsi obtenue est alors **saturée**. La solubilité s'exprime en g.L^{-1} ou en mol.L^{-1} .

Les forces **inter**moléculaires influencent la solubilité.

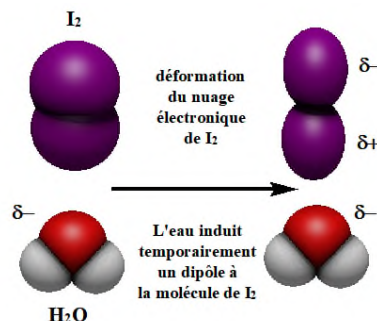
Interaction ion-dipôle : solvation

- L'interaction entre un ion et une molécule de solvant polaire est en $1/r^3$, **forte** et de longue portée.
- Elle est liée à la taille de l'ion (cation < anion) et à sa charge, ainsi qu'au moment dipolaire du solvant.

Elle explique la solubilité des composés ioniques dans l'eau, et leur insolubilité dans les solvants apolaires.

Interaction dipôle-dipôle induit

L'interaction dipôle permanent-dipôle induit explique **la solubilité** des substances **non polaires** dans **l'eau**.



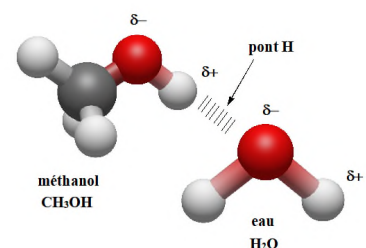
Elle permet d'expliquer que des molécules comme I_2 , Br_2 , Cl_2 , O_2 , CO_2 puissent passer en solution aqueuse (**faiblement**)

La solubilité de quelques gaz dans l'eau s'explique par l'ampleur des interactions dipôle permanent-dipôle induit.

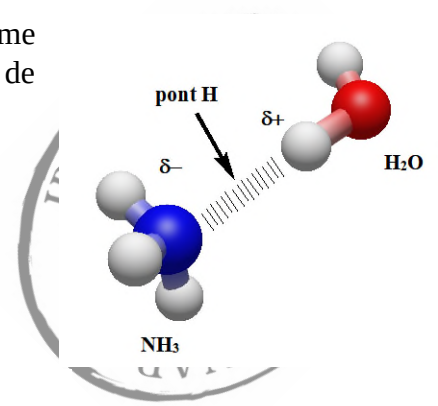
Gaz	$M(\text{g.mol}^{-1})$	Solubilité dans l'eau (mg de gaz/1000 g d'eau)
H_2	2,01	1,60
N_2	28,0	19,0
O_2	32,0	43,4

Liaison à l'hydrogène

L'existence d'interactions fortes entre les molécules d'eau et le groupe caractéristique **OH** de l'alcool justifie **la solubilité** du méthanol dans l'eau.



L'existence de « **liaisons hydrogène** » fortes entre les molécules d'eau et l'atome d'azote du groupe NH_n de l'ammoniac et des amines justifie la **solubilité** de l'ammoniac et des amines à courte chaîne carbonée dans l'eau.



Force relative des différents types de liaisons

Force relative des différents types de liaisons	
Liaisons ionique, covalente	élevée (1000 kJ.mol^{-1})
Liaison métallique	
Interaction ion-dipôle : solvation	
Pont hydrogène	moyenne (15 kJ.mol^{-1})
Liaison dipôle-dipôle	
Liaison dipôle-dipôle induit	
Forces de dispersion de London	faible (1 kJ.mol^{-1})