



Frédéric Elie on
ResearchGate

Sublimation et liaisons ioniques

Frédéric Elie
9 avril 2004

CopyrightFrance.com

La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.

« Si vous ne dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980

Abstract : Les principaux états de la matière sont l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. La thermodynamique des transitions prévoit les conditions et les processus du passage d'un état à l'autre. Le passage direct de l'état solide à l'état gazeux s'appelle la sublimation. Dans cet article je décris simplement comment on peut relier ce phénomène aux propriétés des structures cristallines de l'état solide telles que celui du sel de table (chlorure de sodium), avec une petite expérience sur le sel qui sublime...

SOMMAIRE

- 1 - Présentation de l'expérience
- 2 - Des liaisons ioniques à la sublimation
 - 2-1 - Rappel sur les différents états de la matière
 - 2-2 - Énergie d'un composé diatomique supposé seul
 - 2-3 - Énergie des ions insérés dans un cristal ionique, ou énergie réticulaire (théorie de Born-Landé)
 - 2-4 - Estimation de l'énergie de sublimation du chlorure de sodium
- Bibliographie

1 - Présentation de l'expérience

Avant d'entrer dans les détails théoriques qui permettent de faire le lien entre le phénomène de sublimation et les propriétés cristallines du sel, voici une petite expérience pour vérifier que l'on peut passer directement du sel (chlorure de sodium NaCl) sous forme de cristaux à du sel sous forme gazeuse, c'est-à-dire constitué de molécules NaCl libres.

Le but de la manip est de provoquer la sublimation des cristaux de sel en les chauffant: on verra en effet plus loin que, pour les cristaux de chlorure de sodium comme pour la plupart des solides cristallins, la sublimation est une réaction endothermique (il faut un apport de chaleur). Mais il y a quelques petites difficultés que je rencontre:

- La température de fusion du chlorure de sodium (passage de l'état cristallin à l'état liquide) est de 801°C sous 1 atmosphère. La température de sublimation est donc nécessairement située au-dessous de cette valeur. Pour certains produits pour lesquels un point triple peut être défini, elle est inférieure ou égale à la température du point triple. Le point triple est l'état physique défini par un couple unique des valeurs de la pression et de la température où les phases solide, liquide et gazeuse d'un produit coexistent en équilibre. Le point triple est une

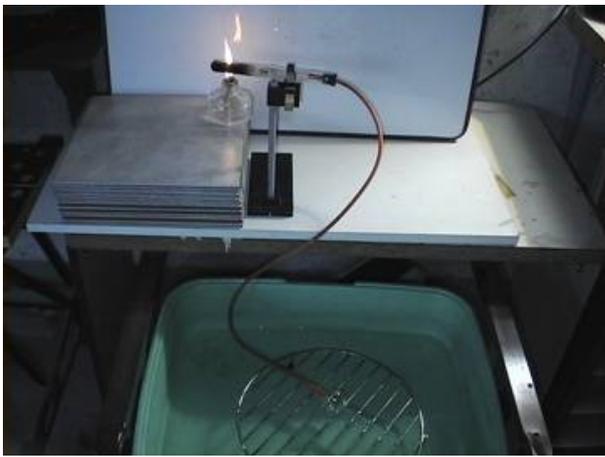
caractéristique du corps chimiquement pur. Pour l'eau il correspond à une pression de 0,00610 Pa et une température de 0,1°C. Je ne connais pas le point triple du chlorure de sodium, ni même s'il existe: je fais appel au savoir des visiteurs de mon site, merci d'avance !

● Mon inquiétude vient d'abord de ce que j'utilise une flamme de lampe à alcool pour chauffer le tube à essai où j'ai placé le sel. Or dans sa partie jaune sa température est au moins égale à 1000°C, tandis que près de la mèche (zone sombre) elle est d'environ 600°C: il faut donc assurer le chauffage uniquement par cette zone si je veux éviter la fusion du chlorure de sodium (chose délicate!) :

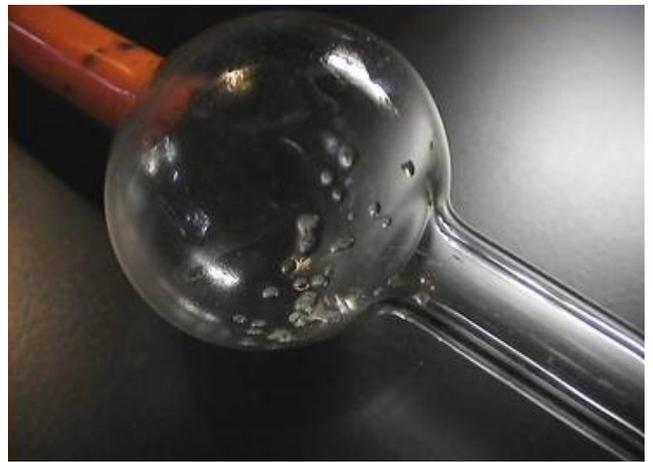
- ▶ Les cristaux de sel de cuisine ne contiennent pas que du chlorure de sodium: d'autres composés risquent de sublimer ou de fondre à plus basse température (le chlorure de magnésium peut-être présent fond à 714°C, et le chlorure d'ammonium s'il existe sublime, lui, à 340°C et bout à 520°C...): ce sont ces composés que je risque de récupérer à la sortie du tube de refroidissement, et non pas du chlorure de sodium dont la vapeur se serait recristallisée ! De plus il y a de l'eau insérée dans les réseaux cristallins du sel de cuisine solide: il faut la laisser complètement s'en aller (à partir de 100°C) pour être sûr de n'utiliser qu'un sel anhydre (pour cela il faut attendre le moment où l'on n'entend plus les crépitements dus à l'ébullition des microbulles d'eau).

Je ne prétends donc pas mettre en évidence la sublimation du chlorure de sodium, mais, si elle existe, elle doit nécessiter un apport de chaleur relativement faible comme le suggère le calcul que je présente plus bas (quelques 60000 calories /mole) et cela peut motiver d'essayer d'obtenir sa vapeur directement par chauffage de cristaux de sel. Cette manip est à prendre comme une occasion de voir le rôle des structures cristallines dans les transitions de phase, et de poser des questions à ceux qui voudraient bien m'éclairer de leurs réponses, ou critiques... Ceci dit, voici la manip (voir photo) :

- ▶ dans un tube à essai je place 4 grammes de cristaux de sel de table ;
- ▶ je ferme ce tube par un bouchon à travers lequel je fais passer un tuyau relié à un tube de verre ouvert à son extrémité et présentant une cavité sphérique; ce tube est placé dans une cuve ;
- ▶ le tube à essai est chauffé par la flamme d'une lampe à alcool avec la précaution citée plus haut; j'attends la fin des crépitements pour être sûr que toute l'eau a quitté les cristaux ;
- ▶ je verse alors de l'eau fraîche sur la boule de verre en veillant à ne pas faire entrer de l'eau à son extrémité ;
- ▶ j'arrête le chauffage et j'observe ce qui est récupéré dans la boule de verre: des cristaux transparents se sont recondensés sur sa paroi (voir photo): s'agit-il de chlorure de sodium qui, par refroidissement, est passé de l'état vapeur à l'état solide? auquel cas on aura bien obtenu une sublimation à la source. Ou bien, comme je l'ai mentionné auparavant, s'agit-il d'autres composés recondensés à partir d'une phase vapeur issue de leur sublimation ou bien issue de l'évaporation de leur phase liquide résultant de leur fusion? A noter que sur les parois du tube à essai je n'ai constaté aucune trace d'humidité, ce qui laisserait penser que seule(s) une (ou des) sublimations auraient eu lieu. Mais je n'en suis pas certain...



dispositif de l'expérience



l'eau froide versée sur la boule de verre a fait condenser des cristaux: s'agit-il de chlorure de sodium?

2 - Des liaisons ioniques à la sublimation

2-1 - Rappel sur les différents états de la matière

La matière existe dans trois principaux états:

- L'état solide ou cristallin, où les atomes sont arrangés suivant des réseaux tridimensionnels suivant des mailles périodiques et répétitives. Cette structure est observable au niveau microscopique, grâce par exemple à la diffraction des rayons X. A l'échelle macroscopique, la régularité des mailles cristallines aboutit à des surfaces en forme de polyèdres, comme on peut le voir par exemple dans les zones de clivage (**loi de Romé de Lisle** (1736-1790), fondateur de la cristallographie).
- L'état liquide, qui résulte d'une rupture des équilibres de la structure cristalline par suite de l'agitation thermique des atomes, la transition solide-liquide étant la fusion.
- L'état gazeux, qui est caractérisée par l'existence de molécules quasiment libres et indépendantes les unes des autres. Encore que, dans cet état, les interactions même très faibles sont du type de celles de Van der Waals. La transition liquide-gaz est la vaporisation, la transition solide-gaz est la sublimation. L'agitation thermique des molécules est la cause de leurs chocs mutuels ou sur les parois du volume qui les contient, et la somme des effets de ces chocs est caractérisée par la pression.

Précisions importantes :

- Il existe deux types de liaisons entre les atomes: la première, appelée liaison ionique, consiste en un transfert d'électrons d'un atome à l'autre, les atomes devenant alors des ions, c'est-à-dire portant chacun une charge électrique opposée, responsable de l'attraction électrostatique (**loi de Coulomb**) qui les retient. La deuxième, appelée liaison covalente, est la mise en commun par les deux atomes de leurs électrons périphériques, qui s'apparient en doublets de spin opposé.
- Cependant, une molécule, bien que constituée d'atomes, n'est pas considérée comme un ensemble d'atomes reliés entre eux par l'une ou l'autre des liaisons ci-dessus: les électrons ne sont ni transférés, ni mis en commun entre deux atomes, mais possèdent des niveaux énergétiques conditionnés par les charges positives que sont l'ensemble des noyaux atomiques. On définit ces niveaux par des orbitales moléculaires, calculables par la physique quantique, tout comme les orbitales atomiques. De façon imagée, mais fautive, on dit que les

électrons moléculaires "gravitent" autour de tous les noyaux atomiques supposés immobiles (**approximation de Born-Oppenheimer**).

- Les liaisons entre molécules sont de deux types: la **liaison de Van der Waals**, surtout présente dans l'état gazeux, et la **liaison hydrogène** qui résulte de l'interaction électrique type dipolaire entre les molécules contenant de l'hydrogène et une autre molécule fortement électronégatif (les éléments électronégatifs sont ceux qui tendent à capter les électrons).
- Dans l'état liquide les éléments sont soit des ions, résultant des édifices ioniques cristallins de l'état solide, et qui restent faiblement reliés entre eux par des forces électriques, soit des molécules, auquel cas celles-ci tendent à s'associer (par liaison hydrogène par exemple).
- Par contre, l'état gazeux ne comprend que des molécules (on n'y trouve pas de structures ioniques), et s'il existe des gaz "conducteurs" le fait de les appeler "gaz" est un abus de langage: on a affaire à un **plasma** (quatrième état de la matière qui nécessite de faire intervenir d'autres interactions pour être décrit). Certaines substances admettent des structures moléculaires uniquement sous forme gazeuse, même si à l'état solide elles sont sous formes de structures ioniques: leur état liquide ne met pas en oeuvre de structure moléculaire. Tel est le cas du chlorure de sodium: structure ionique à l'état cristallin et liquide (Na^+ , Cl^-), mais moléculaire (NaCl) uniquement à l'état gazeux.
- On pourrait se demander pourquoi les atomes, au lieu de rester indépendants, sont assemblés en cristaux ou en molécules? On démontre que les atomes, lorsqu'ils participent à un assemblage, possèdent une énergie qui est inférieure à celle qu'ils auraient s'ils étaient libres ; plus exactement il s'agit de l'**enthalpie libre ou fonction de Gibbs** $G = H - TS$, où H est l'enthalpie, T la température absolue et S l'entropie: elle est plus petite dans le cas des liaisons que dans le cas libre, et tout système non soumis à des flux d'échanges avec l'extérieur, tend à évoluer pour minimaliser son enthalpie libre.

2-2 - Énergie d'un composé diatomique supposé seul

Dans le modèle que j'ai adopté ci-après, j'ai supposé que l'énergie de sublimation représente l'écart entre l'énergie électrique du couple d'ions associés par liaison ionique et à l'état libre, et l'énergie électrique qu'a ce même couple lorsqu'il est inséré dans un réseau cristallin. Mais je n'en suis pas sûr, tout au moins à cause du fait que, pour le chlorure de sodium, comme je l'ai déjà mentionné, à l'état gazeux le chlore et le sodium sont dans une liaison moléculaire, leur liaison n'étant alors pas strictement ionique. Mais je vais admettre qu'il en est ainsi...

Soient donc deux ions de charges respectives Z_e et $Z'e$, où Z et Z' sont des nombres entiers, l'un positif, l'autre négatif (donc $ZZ' < 0$) et " e " la valeur absolue de la charge élémentaire de l'électron, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C. On suppose que ces ions forment une liaison ionique, donc que la force qui les tient liés est d'origine électrostatique: si la distance entre les deux ions est " r ", sur chaque ion s'exerce une force électrostatique attractive due à l'autre, dérivant d'une énergie potentielle électrostatique :

$$u(r) = 1/4\pi \varepsilon_0 \cdot ZZ'e^2/r$$

où $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m est la permittivité diélectrique du vide. En fait, à cette énergie s'ajoute celle des répulsions dues à la présence de charges de même signe dans les noyaux atomiques et les électrons des couches internes lorsque les ions sont proches: ces forces sont de la forme B/r^n où B est une constante caractéristique de la molécule ionique diatomique et n un exposant entier compris entre 6 et 12. On a donc pour une molécule ionique diatomique à l'état libre (état gazeux) :

$$u(r) = 1/4\pi \varepsilon_0 \cdot ZZ'e^2/r + B/r^n \quad (1)$$

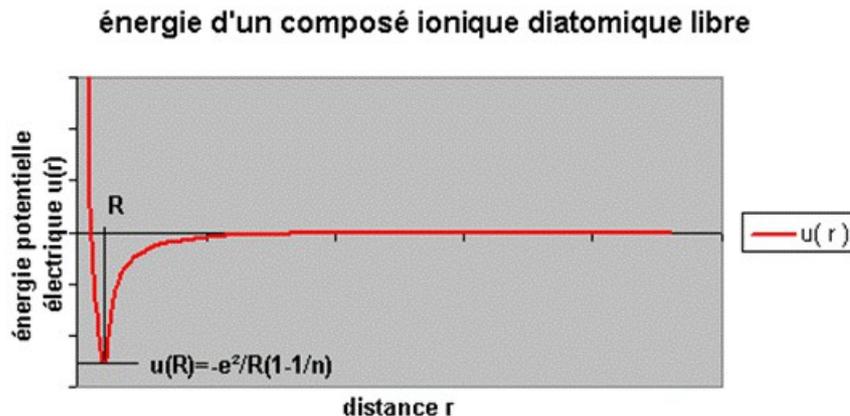
Sous la forme (1), l'énergie électrique de la molécule ionique entraîne l'existence d'une distance R pour laquelle elle prend une valeur minimale, donc pour laquelle les deux ions forment un ensemble stable: c'est pourquoi R s'appelle distance d'équilibre. On l'obtient par $du/dr = 0$ et on trouve:

$$R = (4\pi \varepsilon_0 nB / |ZZ'|e^2)^{1/(n-1)}$$

et à cette distance l'énergie électrique est minimale et négative ce qui justifie bien la stabilité:

$$u(R) = - |ZZ'|e^2 / 4\pi \varepsilon_0 R \cdot (1 - 1/n) < 0 \quad (1 \text{ bis})$$

L'allure de l'énergie potentielle électrique dans la molécule ionique diatomique est donnée par la figure suivante:



2-3 - Énergie des ions insérés dans un cristal ionique, ou énergie réticulaire (théorie de Born-Landé)

Mais à l'état solide les ions sont insérés dans les mailles d'un cristal ionique. La théorie de Born-Landé prévoit que l'énergie électrostatique au niveau de chaque ion résulte de la contribution électrostatique des autres ions du réseau et des forces répulsives entre les ions qui lui sont voisins. On montre alors que l'allure de l'énergie électrostatique est la même qu'en (1) à ceci près qu'il faut introduire la **constante de Madelung A** qui caractérise la contribution de l'ensemble des ions du réseau:

$$u'(r) = NA / 4\pi \varepsilon_0 \cdot ZZ'e^2 / r + B' / r^n \quad (2)$$

où $B' = kB$ caractérise la répulsion par les k ions placés au voisinage immédiat de l'ion considéré (le coefficient k , appelé **indice de coordination du cristal**, dépend donc de l'arrangement des ions dans la maille cristalline), et N le nombre d'ions positifs et d'ions négatifs qui constituent le cristal (pour une mole N est le **nombre d'Avogadro**: $N = 6,022 \cdot 10^{23}$). Tout comme dans le cas libre il existe pour chaque couple d'ions de la maille cristalline une distance d'équilibre qui est cette fois donnée par:

$$du'/dr = 0 \Rightarrow R' = (4\pi \varepsilon_0 \cdot knB / A|ZZ'|e^2)^{1/(n-1)}$$

et l'énergie à l'équilibre pour les N constituants ioniques du cristal est

$$u'(R') = - NA|ZZ'|e^2 / 4\pi \varepsilon_0 R' \cdot (1 - 1/n) \quad (3)$$

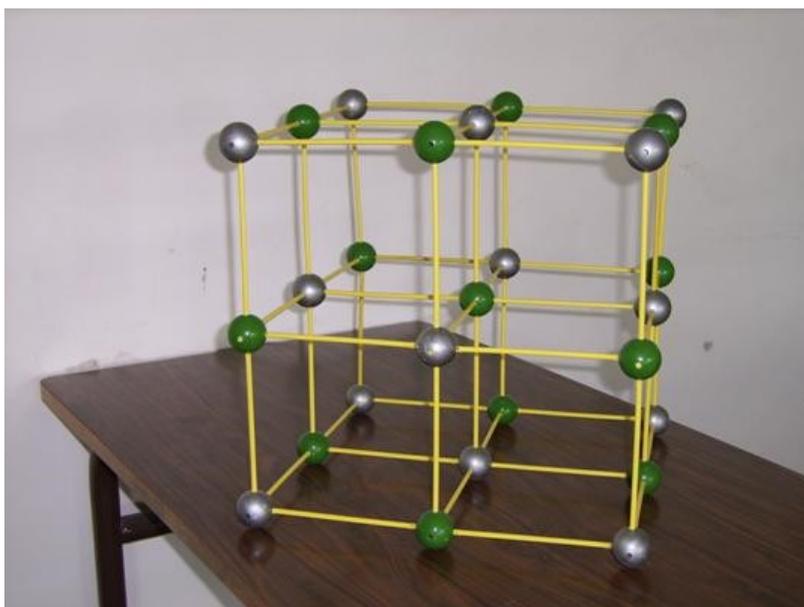
C'est l'**énergie réticulaire** du cristal ionique. Elle représente l'énergie à fournir pour former une

mole de cristal à partir des ions situés initialement à des distances infinies. Ci-après quelques valeurs de la constante de Madelung, et des distances d'équilibre (longueurs de liaison des ions) :

| cristaux | longueur de liaison (en Angströms) |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| oxyde de bérylium BeO | 1,71 |
| oxyde de magnésium MgO | 2,05 |
| oxyde de calcium CaO (chaux vive) | 2,39 |
| oxyde de strontium SrO | 2,53 |
| oxyde de baryum BaO | 2,75 |
| fluorure de sodium NaF | 2,31 |
| chlorure de sodium NaCl | 2,76 |
| bromure de sodium NaBr | 2,90 |
| iodure de sodium NaI | 3,11 |

| cristaux | constante de Madelung A |
|--------------------------------------|-------------------------|
| chlorure de sodium NaCl | 1,744 |
| chlorure de césium CsCl | 1,763 |
| sulfure de zinc ZnS | 1,639 |
| fluorure de calcium CaF ₂ | 5,039 |

Dans le cas qui nous intéresse ici, le chlorure de sodium, le cristal a un motif cubique à faces centrées (voir schéma ci-dessous): aux 8 sommets du cube se trouvent les ions chlore Cl⁻, au centre de chacune des 6 faces on trouve également les ions chlore, mais au milieu de chaque arête du cube se trouvent les ions sodium Na⁺. La distance inter-ionique (longueur de liaison ou distance d'équilibre) est $R' = 2,76$ angströms, la structure cubique à face centrée est alors bien adaptée à cette distance compte tenu d'une part que les ions tendent à être les plus rapprochés possibles, et d'autre part que les ions de même signe de charge ne peuvent être en contact. Dans les formules ci-dessus, pour le cas de NaCl, on a $Z = 1$ et $Z' = -1$, et l'examen de la structure du motif cristallin montre que l'indice de coordination vaut $k = 6$. D'autre part le tableau ci-dessus donne $n = 9$ pour NaCl.



Cl⁻



Na⁺

Représentation 3D du cristal de chlorure de sodium (photo : Marc Le Roux)

On obtient donc pour le cristal de chlorure de sodium :

- liaison inter-ionique: $R' = (6 \times 9 / 1,744 \times 4 \pi \epsilon_0 B / e^2)^{1/8}$
- énergie réticulaire : $u'(R') = - 1,744 N e^2 / 4 \pi \epsilon_0 R' \times 8/9$

REMARQUE: la distance entre les ions est différente selon qu'ils forment une molécule ionique dans l'état gazeux ou un couple inséré dans un réseau cristallin à l'état solide:

$$R'/R = (k/A)^{1/(n-1)}$$

si la constante de Madelung est plus petite que l'indice de coordination alors $R' > R$ autrement dans l'état cristallin les ions s'écartent plus que dans l'état gazeux. Pour NaCl:

$$R'/R = 1,167$$

la détermination expérimentale de la distance de liaison ionique à l'état solide fournit $R' = 2,81$ angströms, il s'ensuit que dans l'état gazeux elle est $R = 2,41$ angströms (elle est plus courte).

2-4 - Estimation de l'énergie de sublimation du chlorure de sodium

La sublimation étant la transition de l'état solide à l'état gazeux, à l'échelle des ions elle se traduit par l'évolution des liaisons ioniques dans le cristal vers l'état libre. L'énergie associée serait donc la différence entre l'énergie obtenue à l'état final (c'est-à-dire $u(R)$) et l'énergie de l'état initial (l'énergie réticulaire $u'(R')$): cette différence est l'énergie ou chaleur latente de sublimation L_s pour une mole:

$$L_s = Nu(R) - u'(R')$$

avec les relations (1bis) et (3) on obtient:

$$L_s/u'(R') = R'/AR - 1 \quad (4)$$

expression qui présente l'avantage de s'affranchir des unités énergétiques et dimensionnelles. L'énergie réticulaire du NaCl est connue: $u'(R') = - 179,2$ kcal/mol et le rapport des liaisons ioniques a été vu ci-dessus, d'où l'énergie de sublimation d'une mole de chlorure de sodium:

$$L_s = 59,3 \text{ kcal/mol} = 248 \text{ kJ/mol}$$

qui est positive comme il fallait s'y attendre (la sublimation est un processus endothermique). A titre de comparaison la chaleur latente de sublimation de la glace en vapeur d'eau est de 46,8 kJ/mol.

Si on utilise une masse m de chlorure de sodium, M étant sa masse molaire ($M = 58,5$ g/mol), le nombre de moles est m/M et la chaleur nécessaire pour sublimer m grammes de chlorure de sodium est $(m/M)L_s$: avec $m = 4$ g comme dans l'expérience, on trouve $4/58,5 \times 248 \approx 17$ kJ.

On sait qu'au point triple d'une substance, la chaleur latente de sublimation L_s est égale à la somme des chaleurs latentes de vaporisation L_v et de fusion L_f :

$$L_s = L_v + L_f$$

par exemple, pour l'eau on a $L_v = 2265$ kJ/kg = 40,8 kJ/mol et $L_f = 334$ kJ/kg = 6 kJ/mol et on a

bien $L_s = 40,8 + 6 = 46,8$ kJ/mol. Pour le chlorure de sodium, on a $L_v = 2900$ kJ/kg = 170 kJ/mol et $L_f = 500$ kJ/kg = 29 kJ/mol soit $L_s = 199$ kJ/mol au point triple du NaCl. Cette valeur est différente de celle obtenue par le calcul des liaisons ioniques (248 kJ/mol) parce que :

- elle est prise au point triple du NaCl,
- le calcul repose sur des hypothèses simplificatrices

Bibliographie

Maurice Ravaille: Chimie générale, éd. Baillière, Paris, 1968

Jean-Pierre Faroux, Jacques Renault: Thermodynamique, Dunod, Paris, 1997

Ilya Prigogine, Dilip Kondepudi: Thermodynamique, des moteurs thermiques aux structures dissipatives, éd. Odile Jacob, 1999

André Julg: La liaison chimique, PUF, 1980

Raymond Daudel: La chimie quantique, PUF, 1973

sites sur la cristallographie et la physique du solide:

http://www.uqac.ca/chimie/Chimie_physique/Chapitres/chap_6.htm

<http://perso.wanadoo.fr/patrick.dubourg/Cours/cristaux%20metalliques.htm>