

**ASPECTS STRUCTURAUX, THERMODYNAMIQUES ET ÉLECTRIQUES, D'UN CRISTAL IONIQUE. MISE EN SOLUTION DE CE CRISTAL.**

**I — Aspects structuraux du cristal de chlorure de sodium**

I-1) a) Les expressions demandées sont classiques,  $V = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0 r}$  et  $U_2 = q_2 V$  soit  $U_2 = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$ .

b) Remarquons le caractère symétrique de  $U_2$ , qui permet d'écrire  $q_i V_{j \rightarrow i} = q_j V_{i \rightarrow j}$ ; le facteur  $\frac{1}{2}$  dans l'expression de  $U_3$  évite de compter deux fois l'énergie d'interaction des particules  $i$  et  $j$ . On peut en effet écrire l'expression proposée  $U_3 = \sum_{i>j} q_i V_j$ , où  $V_j$  est le potentiel total créé au point où se trouve  $q_j$  par les charges  $q_i$  ( $i \neq j$ ).

c) Le résultat précédent se généralise immédiatement sous la forme  $U_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i V_i$ , le potentiel  $V_i$  étant la somme

des effets des charges autres que la charge  $q_i$ , donc  $V_i = \sum_{j \neq i, j=1}^N V_{j \rightarrow i}$  puisqu'on ne peut pas prendre en compte d'effet d'une charge sur elle-même. Ici encore, le facteur  $\frac{1}{2}$  évite de compter deux fois les termes identiques  $q_i V_{j \rightarrow i}$  et  $q_j V_{i \rightarrow j}$  qui décrivent l'interaction des charges  $q_i$  et  $q_j$ .

I-2) a) Chaque ion sodium a six plus proches voisins, tous des ions chlorure. L'énergie d'interaction de l'ion sodium avec ces six plus proches voisins est  $U_{ppv} = 6 \times \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ . Sur le schéma de l'énoncé, les six plus proches voisins de l'ion  $\text{Na}^+$  situé au centre de la maille sont les six ions  $\text{Cl}^-$  situés aux six centres des six faces du cube.

b) Une seconde couche de voisins de l'ion  $\text{Na}^+$  central comporte les douze ions  $\text{Na}^+$  situés aux centres des douze arêtes du cube. Ils sont situés à la distance  $r' = \sqrt{2}r$  de l'ion central et l'énergie d'interaction correspondante prend la forme  $U_{sc} = 12 \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}r}$ .

c) La troisième couche est formée des huit ions chlorure situés aux huit sommets du cube, à la distance  $r'' = \sqrt{3}r$  du centre, avec pour énergie potentielle  $U_{tc} = 8 \times \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{3}r}$ . On en déduit, en poursuivant l'opération de regroupement des ions de plus en plus distants, l'expression  $U_+ = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots \right)$ .

d) L'énergie coulombienne  $U_-$  d'un ion  $\text{Cl}^-$  avec le reste du cristal s'obtient à partir du résultat précédent en faisant la substitution  $+e \rightarrow -e$ , ce qui impose donc  $U_- = U_+$ . On en déduit qu'une mole de paires ( $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$ ) a pour énergie  $U_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \mathcal{N}_A (U_+ + U_-)$ , qui prend évidemment la forme  $U_{\text{coul}} = -\mathcal{N}_A \alpha \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r}$  avec pour constante de Madelung  $\alpha = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots$ .

L'évaluation des trois termes proposés ici fournit  $\alpha = 2,134$ , mais la série converge assez lentement; pour la structure cubique à faces centrées, on montre (et l'énoncé le précise plus loin) que  $\alpha = 1,748$ .

**I-3) a)** Puisqu'on se trouve au voisinage d'un minimum, on s'attend à une forme en « cuvette » avec un développement de la forme  $U_{\text{tot}}(r) = U_{\text{tot}}(r_0) + \frac{k_n}{n!}(r - r_0)^n$  où le premier ordre non nul  $n$  du développement est alors forcément pair ( $n = 2p > 0$ ;  $n = 2$  dans le cas le plus simple) et où  $k_n > 0$ .

**b)** L'existence du minimum impose  $0 = -\mathcal{N}_A \frac{d}{dr} \left( \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$  soit  $\frac{B}{\rho} \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2}$ .

**c)** On a montré que  $B = \frac{\alpha e^2 \rho}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \exp\left(\frac{r_0}{\rho}\right)$ . On en déduit ensuite la valeur de  $U_{\text{eq}} = U_{\text{tot}}(r = r_0)$  sous la forme

$$U_{\text{eq}} = -\mathcal{N}_A \left( \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - B \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) \right) \text{ ou, après simplification, } U_{\text{eq}} = -\mathcal{N}_A \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{\rho}{r_0} \right).$$

**I-4) a)** La maille conventionnelle du cristal, de volume  $a^3 = (2r)^3$ , renferme exactement quatre éléments stœchiométriques NaCl puisqu'elle comporte :

- un ion  $\text{Na}^+$  au centre de la maille ;
- douze ions  $\text{Na}^+$  aux centres des arêtes, partagés chacun entre quatre mailles adjacentes en comptant donc ensemble pour  $12 \times \frac{1}{4} = 3$  ions  $\text{Na}^+$  ;
- six ions  $\text{Cl}^-$  aux centres des faces, partagés chacun entre deux mailles adjacentes et comptant donc pour  $6 \times \frac{1}{2} = 3$  ions  $\text{Cl}^-$  ;
- et enfin, huit ions  $\text{Cl}^-$  aux huit sommets du cube, partagés chacun entre huit cubes adjacents et comptant donc pour un seul ion  $\text{Cl}^-$ .

Finalement, le volume occupé par une mole de paires ( $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$ ) est bien  $V_{\text{mol}} = \frac{1}{4} \mathcal{N}_A (2r)^3 = \mathcal{N}_A (2r^3)$ . On en déduit

que  $\chi = -\frac{6\mathcal{N}_A r^2}{2\mathcal{N}_A r^3} \frac{dr}{dP}$  ou enfin  $\chi = -\frac{3}{r} \frac{dr}{dP}$ .

**b)** Le travail des forces de pression exercé sur une mole du cristal vaut  $-PdV = -6P\mathcal{N}_A r^2 dr$  qui est aussi égal à  $dU_{\text{tot}}$ , d'où  $P = -\frac{1}{6\mathcal{N}_A r^2} \frac{dU_{\text{tot}}}{dr}$ . On en déduit  $\frac{dP}{dr} = -\frac{1}{6\mathcal{N}_A} \left( \frac{1}{r^2} \frac{d^2 U_{\text{tot}}}{dr^2} - \frac{2}{r^3} \frac{dU_{\text{tot}}}{dr} \right)$  qui, au voisinage de l'équilibre

$r = r_0$ , prend la forme  $\frac{dP}{dr} = -\frac{1}{6\mathcal{N}_A} \frac{1}{r_0^2} U_0''$  puisque  $\left. \frac{dU_{\text{tot}}}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$ . L'expression de  $\chi = -\frac{3}{r} \frac{dr}{dP}$  s'en déduit, dans le cas

de l'équilibre  $r = r_0$ , sous la forme  $\chi = \frac{18\mathcal{N}_A r_0}{U_0''}$ .

**c)** On a vu  $\frac{dU_{\text{tot}}}{dr} = \mathcal{N}_A \left( \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{B}{\rho} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$  donc  $\frac{d^2 U_{\text{tot}}}{dr^2} = -\mathcal{N}_A \left( \frac{2\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} - \frac{B}{\rho^2} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$ , qui s'écrit aussi  $\frac{d^2 U_{\text{tot}}}{dr^2} = \frac{\mathcal{N}_A \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{2}{r^3} + \frac{1}{r_0^2 \rho} \exp\left(\frac{r_0 - r}{\rho}\right) \right)$ . Pour  $r = r_0$ , il vient donc  $U_0'' = \frac{\mathcal{N}_A \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \left( \frac{r_0}{\rho} - 2 \right)$ .

On en déduit aisément l'expression  $\frac{18r_0^4}{\alpha\chi} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{r_0}{\rho} - 2 \right)$ , soit aussi  $\frac{\rho}{r_0} = \left( 2 + \frac{18r_0^4}{\alpha\chi} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \right)^{-1}$ .

**d)** On obtient  $\frac{\rho}{r_0} = 0,114$  donc  $\rho = 32,1 \text{ pm}$  et  $B = \frac{\alpha e^2 \rho}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \exp\left(\frac{r_0}{\rho}\right) = 1,06 \times 10^{-15} \text{ J}$ .

**e)** On peut écrire  $E_R = -(E_{\text{coul}} + E_{\text{rep}})$  avec  $E_{\text{coul}} = -\mathcal{N}_A \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} = -859 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (terme coulombien attrac-

tif) et  $E_{\text{rep}} = \mathcal{N}_A B \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) = \mathcal{N}_A \frac{\alpha e^2 \rho}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} = 97,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (terme répulsif) donc finalement l'énergie réticulaire du

cristal prend la forme  $E_R = 761 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## II — Dilatation thermique du cristal

**II-1)** Une position d'équilibre correspond à  $\frac{dU}{dx} = kx - ksx^2 = 0$ ; on a donc les deux solutions  $x_1 = 0$  et  $x_2 = 1/s$ .

Une telle position est stable si  $\frac{d^2U}{dx^2} = k(1 - 2sx) > 0$ ; on a alors  $\left. \frac{d^2U}{dx^2} \right|_{x_1} = k > 0$  tandis que  $\left. \frac{d^2U}{dx^2} \right|_{x_2} = -k < 0$ . Rester au voisinage de la position d'équilibre stable  $x_1$  impose donc de rester à distance de  $x_2 = 1/s$ : il faut donc imposer la condition  $|x| \ll \frac{1}{s}$ . L'équation du mouvement s'écrit alors  $m\ddot{w} = -\frac{dU}{dx}$  soit  $m\ddot{x} + kx(1 - sx) = 0$ .

**II-2)** La solution proposée s'écarte peu (au maximum de  $f(t)$  en valeur relative) de la solution harmonique de pulsation  $\omega_0$  qu'on obtiendrait si  $s = 0$ . On obtient  $\ddot{x} = -A\omega_0^2 \cos \omega_0 t + A\ddot{f}$  donc  $\omega_0^2 f + \ddot{f} = \omega_0^2 s A (\cos \omega_0 t + f)^2$  ou, puisque  $|As| \ll 1$ ,  $\omega_0^2 f + \ddot{f} \simeq \omega_0^2 s A \cos^2 \omega_0 t$ .

**II-3)** La solution de cette équation différentielle linéaire à coefficients constants est la somme de la solution générale sans second membre,  $f_h(t) = \lambda \cos(\omega_0 t + \varphi)$ , et de la solution particulière  $f_p(t) = a \cos 2\omega_0 t + b$  proposée par l'énoncé. La solution générale de l'équation sans second membre ne nous intéresse pas ici puisqu'elle est déjà prise en compte dans la forme de la solution proposée par l'énoncé avec  $f(t) = 0$ .

Il reste donc à étudier  $f_p(t) = a \cos 2\omega_0 t + b$ , qui convient sous réserve que  $b - 3a \cos 2\omega_0 t = \frac{As}{2} (1 + \cos 2\omega_0 t)$ ; il reste donc  $a = -\frac{As}{6}$  et  $b = \frac{As}{2}$ . Le déplacement moyen est alors  $\langle x \rangle = Ab$  soit  $\langle x \rangle = \frac{A^2 s}{2}$ .

**II-4)** L'énergie de l'oscillateur peut s'écrire  $E = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2 - \frac{1}{3}ksx^3$  avec pour terme d'énergie cinétique principal, en négligeant les termes liés à  $f(t)$ ,  $\frac{1}{2}m\dot{x}^2 \simeq \frac{1}{2}mA^2\omega_0^2 \sin^2 \omega_0 t$  et pour terme d'énergie potentielle principal  $U(x) \simeq \frac{1}{2}kx^2$  soit  $U(x) \simeq \frac{1}{2}kA^2 \cos^2 \omega_0 t$ . On en déduit  $E \simeq \frac{1}{2}kA^2$  et on peut encore écrire  $\langle x \rangle = \frac{s}{k}E$ .

**II-5)** Comme pour n'importe quelle fonction, le développement limité prend la forme générale de  $U(r)$  au voisinage de  $r = r_0$   $U(r) = \underbrace{U(r_0)}_{=U_{\text{eq}}} + \underbrace{\frac{dU}{dr}}_{=0} \Big|_{r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2!} \frac{d^2U}{dr^2} \Big|_{r_0} (r - r_0)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3U}{dr^3} \Big|_{r_0} (r - r_0)^3$  donc, avec les notations employées ici,

$\Delta E = \frac{1}{2!} U_0'' x^2 + \frac{1}{3!} U_0''' x^3$ . On pourra donc utiliser les résultats développés ci-dessus en posant  $k = U_0''$  et  $s = -\frac{U_0'''}{2U_0''}$ . En

particulier, on peut écrire  $\langle x \rangle = \frac{s}{k}E$  sous la forme  $\langle x \rangle = -\frac{U_0'''}{2U_0''^2} \Delta E$ .

**II-6)** La dilatation globale du cristal entraîne une augmentation relative de toutes les longueurs données par le coefficient de dilatation linéaire  $\lambda$ . Il s'agit d'un coefficient relatif, qui se mesure en  $\text{K}^{-1}$ , comme le montrent les applications numériques proposées à la question suivante; par analogie au coefficient de dilatation  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  pour un fluide, on

le définit par  $\lambda = \frac{1}{\ell} \frac{d\ell}{dT}$  où  $\ell$  est une longueur caractéristique du système.

Avec  $\ell = r_0$ ,  $d\ell = \langle r - r_0 \rangle = \langle x \rangle$ , il vient  $\lambda = \frac{\langle x \rangle}{r_0 \Delta T}$ . ou encore  $\langle r - r_0 \rangle = \lambda r_0 \Delta T$ . On en déduit  $-\frac{U_0'''}{2U_0''^2} \Delta E = \lambda r_0 \Delta T$ , ce

qui est compatible avec le modèle de vibration des ions pour expliquer  $\Delta T$  sous réserve que  $C_P = -\frac{2U_0''^2}{U_0'''} \lambda r_0$ , qui prend

encore la forme  $\lambda = -\frac{C_P U_0'''}{2r_0 U_0''^2}$ .

**II-7)** On a déjà montré plus haut que  $\frac{d^2 U_{\text{tot}}}{dr^2} = -\mathcal{N}_A \left( \frac{2\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} - \frac{B}{\rho^2} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$  donc  $U_0'' = \frac{\mathcal{N}_A \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \left( \frac{r_0}{\rho} - 2 \right)$

pour  $r = r_0$ , puisqu'on a montré que  $B \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) = \frac{\alpha e^2 \rho}{4\pi\epsilon_0 r_0^2}$ . Par dérivation,  $\frac{d^3 U_{\text{tot}}}{dr^3} = \mathcal{N}_A \left( \frac{6\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r^4} - \frac{B}{\rho^3} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$

donc, pour  $r = r_0$ , on obtient  $U_0''' = \frac{\mathcal{N}_A \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^4} \left( 6 - \frac{r_0^2}{\rho^2} \right)$ . On en déduit l'expression du coefficient de dilatation linéaire,

$\lambda = \frac{C_P(r_0^2 - 6\rho^2)4\pi\epsilon_0 r_0}{2\mathcal{N}_A \alpha e^2 (r_0 - 2\rho)^2}$ . Numériquement,  $\lambda = 45 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . La bonne coïncidence de ce résultat avec la valeur mesurée valide le modèle choisi pour l'expression de l'énergie totale  $U_{\text{tot}}$ .

### III — Couplage vibration–champ électrique

**III-1) a)** Avant tout déplacement, le moment dipolaire électrique est nul par symétrie dans le cristal. Après le déplacement causé par le champ  $\mathbf{E}$ , la position moyenne des ions  $\text{Na}^+$  se déplace de  $\delta \mathbf{r}_+ = \delta_+ \mathbf{e}_x$ , celle des ions  $\text{Cl}^-$  se déplace de  $\delta \mathbf{r}_- = \delta_- \mathbf{e}_x$  et le moment dipolaire d'une paire d'ions varie donc de  $\delta \mathbf{p} = +e\delta \mathbf{r}_+ - e\delta \mathbf{r}_-$ , soit aussi  $\delta \mathbf{p} = ex \mathbf{e}_x$ . Dans un volume unitaire, on compte  $N$  paires d'ions, donc  $P = Nex$ .

**b)** Les ions  $\text{Na}^+$  acquièrent leur position d'équilibre (caractérisée par le déplacement  $x$ ) sous l'action de deux forces : la force électrostatique  $\mathbf{f}_{\text{el}} = eE \mathbf{e}_x$  due au champ électrique et la force de rappel  $\mathbf{f}$  demandée, qui vérifie donc  $\mathbf{f} = -eE \mathbf{e}_x = -e \frac{P}{\epsilon_0 \chi_{\text{ion}}} \mathbf{e}_x$  qui prend bien la forme demandée sous réserve que  $K = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 \chi_{\text{ion}}}$ . la force exercée sur les ions  $\text{Cl}^-$  est bien sûr opposée puisque le même raisonnement s'applique en changeant la charge de l'ion de  $+e$  en  $-e$ .

**c)** En admettant que la force de rappel garde l'expression établie ci-dessus, on peut écrire le principe fondamental projeté sur l'axe ( $Ox$ ) du mouvement  $m_+ \ddot{\delta}_+ = -K(\delta_+ - \delta_-)$  et  $m_- \ddot{\delta}_- = +K(\delta_+ - \delta_-)$  respectivement.

La somme de ces équation  $\frac{d^2}{dt^2} (m_+ \delta_+ + m_- \delta_-) = 0$  permet de vérifier que le mouvement du centre d'inertie de chaque paire d'ions est uniforme ; il est donc nul, au vu des conditions initiales. L'équation d'évolution de  $x$  prend alors la forme  $\frac{d^2 x}{dt^2} = -K \left( \frac{1}{m_+} + \frac{1}{m_-} \right) x$ , qui est une équation d'oscillateur harmonique à la pulsation  $\omega_T = \sqrt{\frac{K}{m}}$ , avec  $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_+} + \frac{1}{m_-}$  ;

on a donc encore  $\omega_T = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\epsilon_0 \chi_{\text{ion}}}}$ .

Le volume  $V_{\text{mol}} = \mathcal{N}_A (2r_0^3)$  comportant une paire de mole d'ions, on a  $N = \frac{\mathcal{N}_A}{V_{\text{mol}}}$  donc  $\omega_T = \sqrt{\frac{e^2}{2r_0^3 m \epsilon_0 \chi_{\text{ion}}}}$  ; on peut aussi

écrire  $m = \frac{1}{\mathcal{N}_A} \frac{M(\text{Na})M(\text{Cl})}{M(\text{Na}) + M(\text{Cl})} = 2,32 \times 10^{-26} \text{ kg}$  donc  $\omega_T = 2,82 \times 10^{13} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ . On en déduit alors la longueur

d'onde associée  $\lambda_T = \frac{2\pi c}{\omega_T} = 6,69 \times 10^{-5} \text{ m}$ .

**III-2) a)** Le mouvement d'un ion sodium est régi par l'équation différentielle  $m_+ \frac{d^2 \delta_+}{dt^2} = -Kx + eE$ , sous réserve de négliger la force magnétique due au champ  $\mathbf{B}$  associé au passage de l'onde ; cette approximation est rendue possible par la majoration  $\frac{\|\mathbf{f}_m\|}{\|\mathbf{f}_e\|} = \frac{\|\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}\|}{\|\mathbf{E}\|} \leq \left| \frac{vB}{E} \right|$ , tandis que l'équation de Maxwell-Faraday  $\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$  prend, pour une onde plane, la forme  $\left| \frac{B}{E} \right| = \frac{k}{\omega} = \frac{1}{v_\phi}$ . L'approximation consistant à négliger les forces magnétiques s'écrit encore  $\frac{v}{v_\phi} \ll 1$  : la vitesse de déplacement des ions doit rester notablement inférieure à la vitesse de phase de l'onde. Cette approximation est souvent confondue avec l'approximation non relativiste  $v \ll c$  puisque souvent  $v_\phi \sim c$ .

La même équation écrite pour les ions  $\text{Cl}^-$  impose  $m_- \frac{d^2 \delta_-}{dt^2} = Kx - eE$  ; puisque la longueur d'onde de l'onde étudiée est notablement inférieure à la dimension de la maille cristalline, on peut considérer que les valeurs de  $z$  dans  $E(z, t)$  sont quasiment les mêmes pour deux ions d'une même maille. On peut alors déduire de ces deux équations la combinaison

$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\frac{K}{m} x + \frac{e}{m} E(z, t)$ . En régime sinusoïdal permanent de pulsation  $\omega$ ,  $-\omega^2 x = -\frac{K}{m} x + \frac{e}{m} E(z, t)$

donc  $x(z,t) = \frac{eE}{K - m\omega^2}$  qui s'écrit aussi  $x(z,t) = \frac{eE}{m} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2}$ .

La densité volumique de courants s'écrit alors  $\mathbf{j}_{\text{ion}} = Ne\mathbf{v}_+ - Ne\mathbf{v}_-$  où  $\mathbf{v}_+$  est la vitesse des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\mathbf{v}_-$  celle des ions  $\text{Cl}^-$ ; on a aussi  $\mathbf{v}_+ - \mathbf{v}_- = \dot{x}\mathbf{e}_x$  soit enfin  $\mathbf{j}_{\text{ion}} = \frac{Ne^2}{m} \frac{i\omega}{\omega_T^2 - \omega^2} E\mathbf{e}_x$ .

b) L'équation de Maxwell-Faraday  $\text{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}$  ou  $i\mathbf{k} \wedge \mathbf{E} = \omega\mathbf{B}$ , avec  $\mathbf{k} = k\mathbf{e}_z$  et  $\mathbf{E} = E\mathbf{e}_x$  impose  $\mathbf{B} = \frac{k}{\omega} E\mathbf{e}_y$ .

Il reste alors à écrire l'équation de Maxwell-Ampère,  $\text{rot}\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{j}_{\text{el}} + \mathbf{j}_{\text{ion}}) + \varepsilon_0\mu_0 i\omega\mathbf{E}$  qui prend aussi, en notations complexes, la forme  $-ik\mathbf{e}_z \wedge \mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \left[ \left( \chi_{\text{el}} + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2} \right) + 1 \right] i\omega\mathbf{E}$ ; on peut encore écrire cette expression sous la forme  $\frac{k^2}{\omega} \mathbf{E} = \frac{1}{c^2} \left[ \left( \chi_{\text{el}} + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2} \right) + 1 \right] \omega\mathbf{E}$ , qui ne peut admettre de solution à champ  $\mathbf{E}$  non nul que sous réserve d'imposer la relation de dispersion  $k^2 c^2 = \omega^2 \left[ \varepsilon_{\text{el}} + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2} \right]$  qui prend la forme demandée  $k^2 c^2 = \varepsilon_{\text{el}} \omega^2 \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}$

sous réserve de poser  $\omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0\varepsilon_{\text{el}}}$ .

c) Il ne peut y avoir propagation que si  $k^2 > 0$ , donc si  $\omega_L^2 - \omega^2$  et  $\omega_T^2 - \omega^2$  sont de même signe. Comme on a montré que  $\omega_L^2 > \omega_T^2$ , on ne conclut qu'il ne peut y avoir propagation qu'aux hautes fréquences ( $\omega > \omega_L > \omega_T$ , le numérateur et le dénominateur de l'expression de  $k^2 c^2$  étant négatifs) ou encore aux basses fréquences ( $\omega < \omega_T < \omega_L$ , le numérateur et le dénominateur de l'expression de  $k^2 c^2$  étant positifs). La bande interdite correspond aux pulsations intermédiaires  $[\omega_T; \omega_L]$ . Dans le cas d'une onde ayant sa fréquence (et sa pulsation) dans la bande interdite,  $k^2 < 0$  et  $k$  est imaginaire pur; la dépendance spatiale de l'onde est celle d'une onde évanescente, de la forme  $\exp(\pm \text{Im}(k)z)$ ; le signe à prendre en compte doit décrire une décroissance effective de l'amplitude du signal au fur et à mesure qu'on s'éloigne de sa source. Si une onde dont la pulsation figure dans la bande interdite éclaire le cristal, elle ne peut se propager; la conservation de l'énergie électromagnétique impose donc la réflexion quasi-totale de l'onde sur la surface du cristal.

III-3) a) Si  $\omega^2 \gg \omega_L^2 > \omega_T^2$ , on peut écrire  $k^2 c^2 \simeq \varepsilon_{\text{el}} \omega^2$  donc  $v = \frac{\omega}{k} \simeq \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_{\text{el}}}}$ ; on identifie donc  $\sqrt{\varepsilon_{\text{el}}}$  et l'indice

optique  $n$  du cristal, d'où  $\varepsilon_{\text{el}} = n^2 = 2,40$ . D'après l'énoncé, ce résultat ne dépend pas de la fréquence de l'onde, dans le domaine exploré ici.

b) On a vu que  $\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = 1 + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0\varepsilon_{\text{el}}\omega_T^2} = 1 + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0\varepsilon_{\text{el}}} \frac{m\varepsilon_0\chi_{\text{ion}}}{Ne^2}$  soit encore  $\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = 1 + \frac{\chi_{\text{ion}}}{\varepsilon_{\text{el}}} = \frac{1 + \chi_{\text{ion}} + \chi_{\text{el}}}{\varepsilon_{\text{el}}}$ , donc

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_{\text{el}}}. \text{ Numériquement, } \omega_L = \omega_T \sqrt{\frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_{\text{el}}}} = 4,42 \times 10^{13} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \text{ donc } \lambda_L = \frac{2\pi c}{\omega_L} = 4,26 \times 10^{-5} \text{ m}.$$

c) Les calculs effectués ci-dessus prévoient une bande interdite (donc avec une forte réflectivité du cristal) pour  $\lambda \in [\lambda_L; \lambda_T]$  soit  $\lambda \in [43 \mu\text{m}; 67 \mu\text{m}]$ ; c'est exactement ce qu'on constate sur la courbe proposée par l'énoncé, qui valide le modèle développé ici.

#### IV — Détermination des enthalpies standard d'hydratation grâce aux mesures thermodynamiques et électrochimiques

IV-1) On cherche l'enthalpie de la réaction (R) de bilan  $\text{H}^+(g) \rightarrow \text{H}^+(aq)$ ; on connaît par ailleurs les enthalpies des réactions suivantes :

– formation du proton,  $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) \rightarrow \text{H}^+(aq) + e^-$  :  $\Delta H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}^+(aq)) = 0$ ;

– ionisation de l'hydrogène,  $\text{H}(g) \rightarrow \text{H}^+(g) + e^-$  :  $\Delta H_2^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}) = 1\,311 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

– liaison de l'hydrogène,  $\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{H}(g)$  ;  $\Delta H_3^\circ = D_{\text{H}_2} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On a alors (R) = (1) – (2) –  $\frac{1}{2}$ (3), donc  $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+) = \Delta_f H^\circ(\text{H}^+(aq)) - \Delta_f H^\circ(\text{H}) - \frac{1}{2} D_{\text{H}_2}$ ; numériquement, on obtient

$$\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+) = -1\,529 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

**IV-2)** La première réaction recherchée ( $R'$ ) a pour bilan  $\text{Cl}^-(g) \rightarrow \text{Cl}^-(aq)$ ; on l'inclut dans l'ensemble de réactions ci-après :

- réaction (1),  $\text{Cl}(g) + e^- \rightarrow \text{Cl}^-(g)$ ,  $\Delta H_1^\circ = -\Delta_{\text{AE}}H(\text{Cl}) = -348,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- réaction (2),  $\text{H}^+(g) \rightarrow \text{H}^+(aq)$ ,  $\Delta H_2^\circ = \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+) = 0$  dans l'échelle du proton;
- réaction (3),  $\text{H}(g) \rightarrow \text{H}^+(g) + e^-$ ,  $\Delta H_3^\circ = \Delta_{\text{I}}H^\circ(\text{H}) = 1\,311 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- réaction (4),  $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) \rightarrow \text{H}(g)$ ,  $\Delta_r H_4^\circ = \frac{1}{2}D_{\text{H}_2} = 218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- réaction (5),  $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Cl}(g)$ ,  $\Delta_r H_5^\circ = \frac{1}{2}D_{\text{Cl}_2} = 121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Le bilan de ces six réactions est celle de formation de  $\text{HCl}(aq)$ , espèce totalement soluble, puisque leur somme s'écrit  $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$  avec  $\Delta H_6^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{HCl}, aq) = -166,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On en déduit d'abord la relation  $\Delta H_6^\circ = \Delta H_{(R')}^\circ + \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$ , avant d'explicitier l'expression et la valeur numérique demandées,

$$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Cl}^-) = \Delta_f H^\circ(\text{HCl}, aq) + \Delta_{\text{AE}}H(\text{Cl}) - \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+) - \Delta_{\text{I}}H^\circ(\text{H}) - \frac{D_{\text{H}_2} + D_{\text{Cl}_2}}{2} = -1\,468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La seconde réaction cherchée ( $R''$ ) a pour bilan  $\text{Na}^+(g) \rightarrow \text{Na}^+(aq)$ ; on peut encore l'obtenir comme bilan des réactions de la liste ci-après :

- réaction (1),  $\text{Na}^+(g) + e^- \rightarrow \text{Na}(g)$ ,  $\Delta H_1^\circ = -\Delta_{\text{I}}H(\text{Na}) = -495,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- réaction (2),  $\text{Na}(g) \rightarrow \text{Na}(s)$ ,  $\Delta H_2^\circ = -L_s(\text{Na}) = -107,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- réaction (3),  $\text{Na}(s) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{NaCl}(s)$ ,  $\Delta H_3^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{NaCl}, s) = -411,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- réaction (4),  $\text{NaCl}(s) \rightarrow \text{Na}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$ ,  $\Delta H_4^\circ = \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{NaCl}) = 3,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- réaction (5),  $\text{Cl}^-(aq) \rightarrow \text{Cl}^-(g)$ ,  $\Delta H_5^\circ = -\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Cl}^-) = 1\,468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- réaction (6),  $\text{Cl}^-(g) \rightarrow \text{Cl}(g) + e^-$ ,  $\Delta H_6^\circ = \Delta_{\text{AE}}H^\circ(\text{Cl}) = 348,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- réaction (7),  $\text{Cl}(g) \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g)$ ,  $\Delta H_7^\circ = -\frac{1}{2}D_{\text{Cl}_2} = -121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On a donc  $\Delta H_{(R'')}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ + \Delta H_6^\circ + \Delta H_7^\circ$ , ce qui mène encore à l'expression littérale demandée

$$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Na}^+) = -\Delta_{\text{I}}H(\text{Na}) - L_s(\text{Na}) + \Delta_f H^\circ(\text{NaCl}, s) + \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{NaCl}) - \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Cl}^-) + \Delta_{\text{AE}}H^\circ(\text{Cl}) - \frac{1}{2}D_{\text{Cl}_2}.$$

On en déduit la valeur numérique  $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Na}^+) = 685,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**IV-3)** Comme on l'a vu en établissant les deux expressions ci-dessus,  $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Cl}^-) = f_{\text{Cl}}(T) - \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+)$  tandis que  $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Na}^+) = f_{\text{Na}}(T) + \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+)$ , la fonction  $f_A(T)$  ne dépendant que de l'atome A et pas du choix d'échelle. Passant de l'échelle du proton à l'échelle absolue, on obtient donc  $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Na}^+) = 685,4 - 1090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ou enfin

$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Na}^+) = -404,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , tandis que  $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Cl}^-) = -1468 + 1090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ou enfin la valeur numérique

$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Cl}^-) = -378 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Les deux enthalpies d'hydratation sont alors **de même signe**, traduisant toutes deux

une transformation **exothermique**, ce qui rend compte de manière satisfaisante de la formation de liaisons entre les ions et leur solvant. Cette échelle absolue est donc préférable sur le plan qualitatif à l'échelle du proton, pour laquelle le décalage est **très élevé** et **dépend du signe de l'ion** étudié, menant à des valeurs numériques sans signification chimique directe. Enfin, on peut remarquer que l'enthalpie de dissolution de NaCl dans l'eau est légèrement positive; cette dissolution est donc légèrement **endothermique**. On peut donc s'attendre à deux effets thermiques pour cette réaction :

- menée dans des conditions adiabatiques, elle se traduira par un léger **refroidissement** de la solution au fur et à mesure de la dissolution
- la dissolution sera **favorisée à haute température**, par application de la loi de Van't Hoff.

**IV-4)** Les deux demi-équations rédox  $\text{H}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2(g)$  et  $\text{Na}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \text{Na}(s)$  ont pour bilan réactionnel

$\text{H}^+(aq) + \text{Na}(s) \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{Na}^+(aq)$ ; cette réaction ( $E$ ) a pour enthalpie standard  $\Delta H_{(E)}^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(aq))$  (les trois autres enthalpies de formation du bilan étant nulles par convention) tandis que son entropie standard est donnée par  $\Delta S_{(E)}^\circ = S^\circ(\text{Na}^+(aq)) + \frac{1}{2}S^\circ(\text{H}_2(g)) - S^\circ(\text{Na}(s))$ . Par ailleurs, cette réaction est, comme tout bilan rédox, caractérisée

par la condition d'équilibre  $E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) + \frac{RT}{e \mathcal{N}_A} \ln \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na}}} = E^\circ(\text{H}^+(aq)/\text{H}_2(g)) + \frac{RT}{e \mathcal{N}_A} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{a_{\text{H}_2}}}$ , ce que l'on peut

encore écrire sous la forme  $\frac{RT}{e\mathcal{N}_A} \ln K = E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) - E^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})/\text{Na}(\text{s}))$ , où  $K$  est la constante thermodynamique de la réaction ( $E$ ). Comme de plus  $RT \ln K = -\Delta G^\circ_{(E)}$  et  $\frac{d}{dT} \Delta G^\circ_{(E)} = -\Delta S^\circ_{(E)}$ , on arrive aux deux relations  $e\mathcal{N}_A E^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})/\text{Na}(\text{s})) = \Delta H^\circ_{(E)} - T\Delta S^\circ_{(E)}$  et  $e\mathcal{N}_A \frac{d}{dT} E^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})/\text{Na}(\text{s})) = -\Delta S^\circ_{(E)}$ , d'où aussi les deux relations demandées, pour l'entropie  $S^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})) = S^\circ(\text{Na}(\text{s})) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - e\mathcal{N}_A \frac{d}{dT} E^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})/\text{Na}(\text{s}))$  et pour l'enthalpie  $\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})) = e\mathcal{N}_A \left[ E^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})/\text{Na}(\text{s})) - T \frac{d}{dT} E^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})/\text{Na}(\text{s})) \right]$ . À la température de 298 K, l'application numérique mène à  $\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})) = -239,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $S^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})) = 60,47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## V — Modèle d'interprétation de l'interaction ion-solvant

**V-1) a)** Lors du déplacement demandé, la charge  $dq$  est soumise aux effets de la coquille sphérique, caractérisée par le champ radial (pour des raisons de symétrie) donné par  $\mathbf{E} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \mathbf{e}_r$  (au vu du théorème de Gauss) en coordonnées sphériques de centre  $O$  (au centre de la coquille); le potentiel électrostatique associé est  $V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}$  (si on le prend nul à l'infini).

Pour ajouter la charge  $dq$ , l'opérateur doit exercer une force  $d\mathbf{f}$  opposée à la force électrostatique et le travail fourni est aussi opposé au travail de la force électrostatique :  $\delta W = -\delta W_{\text{el}} = dE_p$  où l'énergie potentielle électrostatique varie depuis sa valeur initiale nulle à l'infini jusqu'à sa valeur finale  $\frac{q dq}{4\pi\epsilon_0 R}$  à la surface de la coquille sphérique déjà formée. Il

reste donc  $\delta W = \frac{q dq}{4\pi\epsilon_0 R}$ .

**b)** La charge  $q$  tant uniformément répartie sur une surface de rayon  $R$  constant, on définit l'énergie électrostatique demandée comme la somme des travaux de constitution de la coquille à partir de charges initialement toutes prises à l'infini :  $U_0 = \int_{q=0}^Q \delta W$  donc  $U_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{2R}$ .

**c)** D'après l'énoncé, toutes les équations de l'électrostatique dans un solvant sont décrites en faisant la substitution  $\epsilon_0 \rightarrow \epsilon_0 \epsilon_r$ ; compte tenu de  $Q = ze$ , il vient donc  $U_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{z^2 e^2}{2R}$ .

**V-2)** La solvation mène de l'ion libre (énergie  $U_0$ ) à l'ion solvaté (énergie  $U_s$ ); assimilant l'enthalpie libre de réaction à la variation d'énergie électrostatique molaire,  $\Delta_{\text{IS}} G = \mathcal{N}_A (U_s - U_0)$  prend la forme  $\Delta_{\text{IS}} G = \frac{\mathcal{N}_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 R} \left( \frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right)$ . Puisque

$\epsilon_r > 1$ , cette enthalpie est toujours négative : la solvation est toujours thermodynamiquement favorisée. Dans l'eau,

$\Delta_{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}} G = -683 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; dans le benzène,  $\Delta_{\text{Na}^+, \text{C}_6\text{H}_6} G = -392 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le deuxième cas est nettement moins favorable car le benzène est un solvant peu polaire qui solvate moins bien les ions que l'eau.

**V-3)** La relation générale de Gibbs-Helmholtz  $\Delta H^\circ = -T^2 \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta G^\circ}{T} \right)$  appliquée à la réaction de solvation mène à

$\Delta_{\text{IS}} H = -T^2 \frac{\mathcal{N}_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 R} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{T} \left( \frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right) \right)$  donc  $\Delta_{\text{IS}} H = \frac{\mathcal{N}_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 R} \left( \frac{1}{\epsilon_r} - 1 + \frac{T}{\epsilon_r^2} \frac{d\epsilon_r}{dT} \right)$ . Pour  $T = 298 \text{ K}$ , on trouve numériquement

$\Delta_{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}} H = -696 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

L'accord n'est pas satisfaisant et le modèle doit être, en l'état, rejeté. Pour obtenir un accord, il faudrait un rayon  $R'$  tel

que  $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Na}^+) = \frac{\mathcal{N}_A e^2}{8\pi\epsilon_0 R'} \left( \frac{1}{\epsilon_r} - 1 + \frac{T}{\epsilon_r^2} \frac{d\epsilon_r}{dT} \right)$  ou, après calcul,  $R' = 172 \text{ pm}$ .

## VI — Rôle de la température et couche de solvation

**VI-1) a)** L'énergie  $w_{\text{dip}} = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$  est minimale lorsque le dipôle  $\mathbf{p}$  est aligné avec et de même sens que le champ

électrique  $\mathbf{E}$ .

b) On peut écrire  $E = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}$  donc  $\frac{pE}{k_B T} = 3,4 \times 10^{-2} \ll 1$  à 298 K. L'énergie électrostatique étant complètement négligeable devant l'énergie thermique, les effets de l'agitation thermique sont **prépondérants** et la disposition des molécules d'eau à cette distance de l'ion est **désordonnée**.

c) Cette fois-ci,  $E = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2}$  donc  $\frac{pE}{k_B T} = 42 \gg 1$  à 298 K. L'énergie électrostatique étant prépondérante, les effets de l'alignement électrostatique sont **prépondérants** et la disposition des molécules d'eau à cette distance de l'ion est **régulière**.

**VI-2) a)** La comparaison confirme l'ordre de grandeur du modèle des microagrégats, le nombre  $n$  des molécules d'eau associées vérifiant  $n \simeq 6$  puisque  $404,6 \sim 401$ . Toutefois, la différence des modèles ne permet pas de conclure de façon définitive.

b) Les six dipôles ont la même énergie d'interaction avec l'ion central,  $w = -pE$  avec  $E = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ . On trouve donc en out  $U_{\text{ion-d}} = 6w$  soit  $U_{\text{ion-d}} = -8,56 \times 10^{-19} \text{ J}$ .

Les interactions entre dipôles sont de deux natures. Entre dipôles situés à la distance  $2r$  l'un de l'autre, l'expression rappelée par l'énoncé fournit  $w_{2r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(2r)^5} [-p^2(2r)^2 + 3p^2(2r)^2]$  puisque  $\mathbf{p}_1 = -\mathbf{p}_2$ , l'un de ces deux vecteurs étant aligné avec  $\mathbf{r}$ ; il reste donc  $w_{2r} = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4r^3}$ . De telles interactions sont au nombre de trois, le long des trois axes

de symétrie de l'octaèdre formé par les molécules d'eau. D'autre part, entre dipôles situés à la distance  $\sqrt{2}r$  l'un de l'autre, la même expression fournit  $w_{\sqrt{2}r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(\sqrt{2}r)^5} [3p^2r^2]$  puisque  $\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 = 0$  et  $\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r} = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r} = pr$ . Il reste donc

$w_{\sqrt{2}r} = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{4\sqrt{2}r^3}$ . De telles interactions sont au nombre de douze, le long des douze arêtes de l'octaèdre. Finalement,

$U_{\text{d-d}} = 3w_{2r} + 12w_{\sqrt{2}r}$  prend la forme  $U_{\text{d-d}} = \frac{3p^2}{16\pi\epsilon_0 r^3} (1 + 6\sqrt{2}) = 1,57 \times 10^{-19} \text{ J}$ .

L'énergie électrostatique totale molaire est  $U = \mathcal{N}_A (U_{\text{ion-d}} + U_{\text{d-d}})$  donc  $U = -421 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On retrouve à nouveau une estimation raisonnable de l'ordre de grandeur de l'enthalpie d'hydratation,  $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Na}^+) = -404,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ce qui **valide le modèle** de solvatation par un assemblage ionique de six dipôles. On peut aussi affirmer que l'ion  $\text{Na}^+$  forme, dans l'eau, un **ion complexe** de coordinence 6 et de formule brute  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ; en effet, l'enthalpie d'hydratation évaluée ici est bien du même ordre de grandeur qu'en enthalpie de liaison ordinaire (moindre toutefois que l'enthalpie attendue pour six liaisons covalentes, comme le montre la comparaison avec les valeurs de  $D_{\text{H}_2}$  et  $D_{\text{Cl}_2}$  données en début d'énoncé).