

## LC 12. La liaison chimique à l'état solide

### Exercices dans la classification

#### Niveau L2

##### Prerequis atomique

- \* Orbitales ~~metalliques~~ et moléculaires
- \* Remplissage électronique
- \* Modèle du gaz d'électrons libres
- \* Thermochimie (enthalpie de sublimation, cycle thermo)
- \* Notion conducteur, isolant
- \* Interactions faibles (Van der Waals, liaisons H)
- \* Interaction coulombienne
- \* Électronégativité

#### Niveau

##### Bibliographie

- \* Morucci
- \* Chimie<sup>3</sup>

## Introduction Pédagogique

- \* Cours de niveau L2 car il demande d'avoir des notions dans plusieurs domaines de la chimie
- \* Ce cours vient après un cours de cristallographie, les élèves sont donc familiers avec la notion de solide et peuvent appréhender les objets qu'on va manipuler
- \* On a fait le choix de la licence 2 car pour décrire les liaisons on va faire un approche orbitale pour les solides métalliques et covalents (approfondir)
- \* On aura besoin que les élèves soient familiers avec les orbitales et les remplissages eux
- \* On a fait le choix par rendre ce cours plus proche de la réalité de regarder l'évolution de certaines propriétés comme la conductivité et la température de fusion en fonction de la liaison et au sein même d'un même type de liaison
- \* Il y aura aussi besoin que les élèves soient familiers avec le module du gaz d'é<sup>e</sup> libre, des notions de thermochimie (enthalpie, cycles), ~~mais aussi~~ inter<sup>s</sup> faits
- \* Dans une deuxième partie on abordera les solides ion<sup>+</sup>, on aura besoin que les élèves connaissent des notions sur l'électronégativité et les interactions coulombiennes
- \* On fait le choix de regarder à chaque fois les énergies de cohésion des solides, dans le cas de solides ion<sup>+</sup> on introduit l'énergie réticulaire, et on fera le calcul en TD par retrouver la constante de Madelung.
- \* Notre objectif sera de donner à l'élève une vision globale des différents types de liaisons à l'état solide, mais aussi de prendre conscience que ce n'est pas forcément un type de liaison, mais "un mélange" de liaisons
- \* Les difficultés pour les élèves seront de bien comprendre la nature et l'origine de chaque liaison  $\Rightarrow$  on détaillera bien les interactions mises en jeu à chaque fois  
L<sup>2</sup> et on reliera ça aux propriétés du matériaux en se baladant dans le tableau périodique
- \* On fera de TD sur la prédiction du caractère des liaisons et l'étude des propriétés

## Introduction

- \* Dans le cours précédent on a vu que les atomes s'organisent spatialement dans les cristaux
- \* Mais on ne sait pas quelles sont les liaisons qui assurent la cohésion au sein de ces cristaux
- \* Si on regarde, il existe plusieurs types de liaisons, et elles confèrent des propriétés différentes aux solides (prgc)

Objectif : Comprendre la nature des liaisons chimiques, comprendre leur évolution dans le tableau.

Transition : Pour commencer par le plus simple on va regarder les corps simples. Et particulièrement par les métaux qui correspondent à 80% du tableau périodique (prgc)

## I - Les corps simples

### A - La liaison métallique

- \* On a vu que dans une molécule on fait interagir les orbitales atomiques des atomes pour former des orbitales moléculaires
  - ↳ on sait que  $N \text{ OA}$  donne  $N \text{ OM}$ . (projo)
- \* On va par exemple regarder ce qu'il se passe avec le Lithium
  - ↳ configuration  $1s^2 2s^1$ , on ne s'intéresse qu'aux électrons  $2s$
- \* Dans un solide on a  $N \sim 10^{23}$  atomes  $\Rightarrow 10^{23}$  OM (projo)
  - ↳ on a formation d'un continuum de niveaux d'énergies  $\Rightarrow$  bande d'énergie. (projo)
  - ↳ pour le Lithium comme on a un seul électron  $2s$ , on remplit tout le continuum  $\Rightarrow$  cohésion du solide (projo)
  - ↳ De plus on ne peut pas localiser les électrons sur un atome en particulier
  - ↳ On retrouve le modèle du gaz d'électrons vu l'an dernier
- \* Comme les électrons sont délocalisés sur toute la structure, cela permet d'expliquer la conductivité de ces composés
- \* Si on regarde les diagrammes de bande, la conductivité vient du fait que le niveau de Fermi (niveau de l'électron le plus haut) se trouve au milieu d'une bande
- \* Pour expliquer la valeur de la température de fusion, il faut regarder l'énergie de la liaison métallique
  - ↳ On peut l'obtenir en mesurant l'enthalpie de sublimation du métal
  - ↳ On peut voir qu'elle est plus élevée pour les métaux de transition (projo)
  - ↳ Comme leurs orbitales sont plus diffuses les recouvrements sont meilleurs

Transition : On vient d'aborder la liaison métallique et on a pu justifier de certaines propriétés. Ce qui caractérise un métal c'est d'avoir le niveau de Fermi au milieu d'une bande, mais est-ce que c'est toujours le cas ?

## B. Du cristal métallique au covalent (projo)

\* En fait la nature chimio de la liaison est liée à sa configuration électronique

\* Quand on remonte dans une colonne, les orbitales sont moins diffuse, les bandes sont moins large

↳ On peut essayer de comprendre ça en se disant que lorsqu'on remonte les composés sont plus électro-négatifs et donc les électrons sont plus localisés sur les atomes

↳ On aurait donc un caractère de conducteur moins bon en remontant ?

\* Si on regarde les diagrammes de bandes dans la colonne du carbone (projo)

↳ L'étain a bien un caractère métallique, comme on pouvait le prévoir

↳ Quand on monte on voit une bande interdite apparaître  $\Rightarrow$  diminution de conductivité

↳ Quand le gap est  $< 4 \text{ eV}$  on a un semi-conducteur, on développera ça plus tard

↳ Quand le gap est  $> 4 \text{ eV}$  on a un isolant  $\Rightarrow$  faible conductivité

\* Les électrons sont ici tous localisés dans la bande composée d'Orb<sub>2p</sub> liantes, et ils ne montent pas dans la bande avec Orb<sub>2p</sub> anti-liantes (conduction)  $\Rightarrow$  cohésion est encore plus grande

↳ la liaison n'est plus métallique, mais covalente, les électrons ne sont plus mobiles mais localisés (projo)

\* On peut la aussi regarder l'enthalpie de sublimation pour essayer de comprendre les valeurs de T<sub>fus</sub> (projo)

↳ On a des composés avec une cohésion encore plus grande et donc une température de fusion plus grande

Transition: On a vu que deux éléments de la même colonne, ayant une configuration de valence similaire n'ont pas les mêmes propriétés au niveau de la liaison chimio

Si on regarde les composés après le Carbone, par exemple l'azote, l'oxygène ou le fluor, les températures de fusion sont très faibles  $\Rightarrow$  comment ?

projo

## C. Du cristal covalent au moléculaire

- \* Si on regarde les corps simple de ces composés, ce ne sont pas des entités avec un grand nombre d'atome, mais ce sont des molécules diatomiques
  - ↳  $O_2$ ;  $N_2$ ;  $F_2$
- \* Il ne forme pas de réseau covalent, la cohésion n'est pas assurée par une liaison forte, comment on a de la cohésion ?
- \* C'est donc par les liaisons faibles qu'on a la cohésion
  - ↳ Les liaisons de Van der Waals
  - ↳ L'énergie est de l'ordre la dizaine de  $kJ \cdot mol^{-1}$ , on a donc des températures de fusion beaucoup plus faibles
- \* De plus il n'y a aucun électron délocalisé dans la structure, il est normal de retrouver des isolants
- \* Si on regarde l'évolution dans une colonne (par exemple les halogènes) (projo)
  - ↳ On voit que la température augmente
  - ↳  $I_2$  est beaucoup plus polarisable que  $F_2$  : les interactions de London sont beaucoup plus fortes
- \* L'eau a aussi une température de fusion assez haute, c'est dû aux liaisons H

Transition : Par les corps simples on a vu qu'en fonction du caractère  $\pm$  diffus des orbitales on pouvait avoir des liaisons avec un caractère métallique ou covalent

Par les composés qui forment des corps simple ne peuvent pas former de liaisons fortes, on a des liaisons faibles qui assurent la cohésion

Mais quelle est la nature de la liaison des ~~des~~ corps composés

## II - Les Solides binaires

### A - Le solide ionique

- \* Un solide ionique est un solide composé d'anions et de cations qui interagissent par interaction coulombienne
- \* Comme son nom l'indique, la liaison entre les deux entités est de type ionique
- \* Comme on a une différence d'électronégativité, les électrons sont localisés
- ↳ On a des matériaux isolants
- \* Comment est ce qu'on peut interpréter la haute température de fusion de ces composés
- ↳ il faut évaluer les interactions coulombiennes attractives et répulsives avec les autres ions
- ↳ On appelle l'énergie de cohésion d'un solide cristallin l'énergie reticulaire
- ↳ on fera le calcul en TD et on pourra montrer qu'elle vaut

$$E_{\text{ret}} = - \frac{N_A M e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad \text{avec } M \text{ la constante de Madelung}$$

elle dépend du cristal

- \* On trouve les énergies suivantes pour certains solides (projo)
- ↳ Les énergies sont très grandes, on retrouve bien une haute température de fusion
- \* Experimentalement on peut trouver cette valeur en faisant un cycle thermodynamique de Haber (projo)
- \* Par NaCl par exemple:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_r H^\circ - \left[ \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Na}) + \frac{1}{2} D(\text{Cl}_2) + I(\text{Na}) + AE(\text{Cl}) \right] \\ &= -411 - \left[ 108 + \frac{1}{2} \times 242 + 496 - 349 \right] = -786 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- ↳ On trouve une énergie très proche de celle attendue

Transition : On peut voir que pour AgCl on a une grosse différence entre la théorie et l'expérience, comment se fait-il ?

### B. Vers l'ionocovalence

\* Comme on l'a dit avant la liaison ionique est une interaction entre un anion et un cation, il faut donc que les deux atomes aient des électronégativités différentes

\* Si on regarde par NaCl et AgCl

$$\hookrightarrow \chi(\text{Cl}) = 3,16 \quad \chi(\text{Na}) = 0,93 \quad \chi(\text{Ag}) = 1,93$$

\* En fait les liaisons chimiques ont un caractère ionique et covalent

$\hookrightarrow$  on le modélise avec le pourcentage d'ionité  $I$

$$I = 100 \left( 1 - e^{-\frac{\Delta\chi^2}{2}} \right) : \quad \begin{array}{l} I = 100\% : \text{liaison } 100\% \text{ ionique} \\ I_0 = 0\% : \text{liaison covalente} \end{array}$$

\* Si on les calcule par NaCl et AgCl

$$I_{\text{NaCl}} = 71\% : \text{liaison ionique}$$

$$I_{\text{AgCl}} = 53\% : \text{liaison mixte}$$

\* Quand la différence d'électronégativité est faible on perd le caractère ionique

$\hookrightarrow$  liaison ionique  $\oplus$  faible que covalente  $\Rightarrow$  logiquement avoir  $T_{\text{fus}} \downarrow$  (projo)

\* Si on pousse plus loin et qu'on regarde  $\text{TiS}_2$  :  $\Delta\chi = 1,4$  on a  $I = 24\%$

$\hookrightarrow$  liaison plutôt covalente  $\Rightarrow$  caractère conducteur.

Conclusion : A l'état solide on a plusieurs types de liaisons, et on a vu l'évolution

dans le tableau périodique, avec l'évolution du caractère diffus des OMP ou de l'électronégativité, on a pu en déduire pourquoi les composés avaient certaines propriétés

(projo triangle)