

## Thème II

# Liaisons intra et intermoléculaires



# Fiches associées

<b>1 Liaison covalente</b>	<b>4</b>
1.1 Construire les orbitales moléculaires . . . . .	5
1.1.1 Les règles à appliquer . . . . .	5
1.1.2 Remplissage et premières interprétations . . . . .	5
1.2 Cas des diatomiques hétéronucléaire . . . . .	5
1.2.1 Liaison toujours simple . . . . .	5
1.2.2 Vers des indices de liaisons élevés? . . . . .	5
<b>2 La liaison métal–ligand, ou liaison de coordination</b>	<b>6</b>
2.1 Construction du diagramme orbitalaire de $ML_6$ . . . . .	7
2.1.1 Fragmentation du complexe $MH_6$ . . . . .	7
2.1.2 Extension aux ligands $\sigma$ -donneurs . . . . .	7
2.1.3 Configuration électronique . . . . .	8
2.2 Extension aux ligands $\pi$ -donneurs et accepteurs . . . . .	8
2.2.1 De $MH_6$ vers $MH_5L$ . . . . .	8
2.2.2 Conséquence sur la configuration électronique . . . . .	8
2.2.3 Le cas de CO . . . . .	8
2.2.4 Le cas de l'éthylène . . . . .	9
2.3 Application en synthèse : catalyse . . . . .	9
<b>3 Interactions de VAN DER WAALS</b>	<b>10</b>
3.1 Interactions entre dipôles . . . . .	10
3.1.1 Interaction coulombienne et énergie potentielle... . . . .	10
3.1.2 Interaction dipôle – dipôle induit . . . . .	11
3.1.3 Interaction dipôle induit – dipôle induit . . . . .	13
3.2 Interactions totales . . . . .	13
3.2.1 Interaction attractive totale et limitations . . . . .	13
3.2.2 Interaction répulsive, interactions totales . . . . .	14
<b>4 Liaisons faibles</b>	<b>15</b>
4.1 Interactions de VAN DER WAALS . . . . .	15
4.1.1 Interactions attractives . . . . .	15
4.1.2 Interaction totale (nécessaire) . . . . .	16
4.2 Liaisons hydrogène . . . . .	17
4.2.1 Mise en évidence de la liaison hydrogène . . . . .	17
4.2.2 Description et évolution . . . . .	17
4.3 Notion d'hydrophobicité . . . . .	19
<b>5 La liaison ionique</b>	<b>22</b>
5.1 La liaison ionique . . . . .	22
5.1.1 Définition et cadre d'étude . . . . .	22
5.1.2 Modèle limite et réalité chimique . . . . .	23
5.2 La liaison ionique dans les solides . . . . .	23
5.2.1 Cohésion dans les solides ioniques . . . . .	23
5.2.2 Conséquences et limites . . . . .	25

# Fiche 1

## Liason covalente

### Ressources utilisées

- Tutorat de L. PONTOGLIO, avec A. C. F.  
Le plan proposé par l'étudiant était :

1. Deux modèles
  - (a) Modèle de LEWIS
  - (b) Les orbitales moléculaires
2. Diagramme d'orbitales moléculaires homonucléaire
  - (a) Le dihydrogène  $H_2$
  - (b) Le dioxygène  $O_2$
3. Énergie de liaison (ou polarité des liaisons)

Avec, dans la première partie (qui peut constituer une introduction), une explicitation des limites du modèle de LEWIS : le paramagnétisme de  $O_2$  n'est pas expliqué !

**Remarque** Le plan qui suit est en partie celui proposé en correction.

- Voir fiche de M. LECONTE sur la liason covalente.
- FOSSET, p. 487 pour les homonucléaires de la deuxième période
- Penser à voir le ATKINS pour plus de rigueur, ou une autre vision...

### Introduction

**Pédagogie** Niveau L2, avec les orbitales moléculaires.

Insister sur le fait que la liason covalente est un compromis entre l'interaction attractive entre un électron et un noyau et l'interaction répulsive entre deux électrons (ce qui amène à une distance d'équilibre... comme pour toutes les liaisons étudiées!). Cela amène à la vision usuelle de « mise en commun de deux électrons ».

Cette vision est bien prise en compte dans le modèle de LEWIS, connu des élèves ; mais il possède des défauts importants qui sont notamment :

- l'explication du magnétisme de  $O_2$  ;
- la compréhension de la nature des liaisons ( $\sigma$ ,  $\pi$ ...);
- la rationalisation de certaines réactivités (nucléo- et électrophilie).

## 1.1 Construire les orbitales moléculaires

### 1.1.1 Les règles à appliquer

**Exemple**  $H_2$  très facile, plus compliqué sur un autre homonucléaire, par exemple  $O_2$ .

- recouvrement non nul;
- (simplification) valence seulement // orbitales proches en énergie

**Remarque** On pourra faire remarque que  $H_2$  est soluble analytiquement... voire donner les résultats des calculs en introduction mais montrer qu'on ne peut pas faire de même pour les autres et donc développer là dessus la première partie.

### 1.1.2 Remplissage et premières interprétations

**Exemple** Paramagnétisme de  $O_2$ ...

## 1.2 Cas des diatomiques hétéronucléaire

### 1.2.1 Liaison toujours simple

**Exemple** HF.

### 1.2.2 Vers des indices de liaisons élevés ?

**Exemple** CO.

## Conclusion

Reprise des notions importantes (pourquoi et comment construire les orbitales moléculaires); prise de recul depuis les OA vers l'utilisation des OM (ouverture sur la construction informatique avec orbimol, méthode des fragments et application aux complexes... pour rationaliser les mécanismes, en chimie organique et organométallique).

## Fiche 2

# La liaison métal–ligand, ou liaison de coordination

### Ressources utilisées

- Voir la fiche de M. LECONTE (pour le plan typiquement abordé en L3)
- Cours (en ligne) sur les complexes, M. VÉROT
- FOSSET, PC/PC\*, p. 557 (pour rester en PC)
- JEAN, Les orbitales moléculaires dans les complexes (pour traiter en profondeur la théorie du champ de ligand)
- Cours de M.-P. REY-NONY, prise de notes

### Éléments imposés possibles

Rétrodonation ; effet néphélauxétique ; métaux de transition ; série spectrochimie ; ligands  $\pi$ -accepteurs ; magnétisme des complexes...

### Introduction

**Pédagogie** Où placer la leçon ? Si l'on ne veut pas parler de théorie du champ cristallin puis de théorie du champ de ligands, on peut placer la leçon au niveau L2 porté par le programme de PC. En PC, c'est la théorie du champ de ligand qui est abordée, mais sans la nommer ; il peut cependant être utile d'essayer de l'amener aux élèves comme une théorie parmi d'autres... En PC, le cours s'inscrit naturellement dans une séquence sur l'utilisation des orbitales moléculaires pour décrire différentes entités chimiques ; on aura ainsi déjà traité les diagrammes orbitaux de molécules diatomiques, et il s'agira ici d'introduire la liaison métal–ligand par le biais de la théorie des orbitales moléculaires.

# Liaison métal–ligand au niveau L2

**Pédagogie** La difficulté de cette leçon au niveau L2 est de bien penser à insister sur la liaison M–L que l'on étudie.

En fonction de l'élément imposé et de ce que l'on souhaite traiter dans la leçon (en particulier avec la durée des 30 min), il est peut être judicieux de considérer une partie de la leçon comme déjà traitée. Par exemple, on pourrait considérer reprendre l'étude des complexes après l'établissement du diagramme orbitalaire de  $MH_6$ , que l'on complexifierai au cours de la leçon avec différents types de ligands.

Un complexe est un édifice polyatomique formé par l'association de deux entités chimique ou plus. La restriction usuelle (que l'on fait aujourd'hui) est celle des complexes de coordination. Il s'agit d'un assemblage composé d'un ou plusieurs atomes ou cations centraux entourés d'autres groupes d'atomes, appelés ligands.

Projection

La CPE, les métaux de transition

## 2.1 Construction du diagramme orbitalaire de $ML_6$

### 2.1.1 Fragmentation du complexe $MH_6$

Transition : l'outil  $ML_6$  est surtout une étape intermédiaire pour l'obtention de complexes plus compliqués, avec des ligands qui ne sont pas simplement des hydrures (espèces par ailleurs assez instables).

Cependant, la description de la liaison métal–ligand est plus compliquée que le simple (mais faible !) recouvrement entre une orbitale s et les orbitales d...

### 2.1.2 Extension aux ligands $\sigma$ -donneurs

Cadre de l'étude : les ligands  $\sigma$ -donneurs : ligands et métal interagissent avec un recouvrement axial (donc une interaction  $\sigma$ ).

Lors de l'étude d'un ligand  $\sigma$ -donneur, on considère l'orbitale haute occupée de celui-ci, qui est l'orbitale la plus proche des orbitales d du métal.

**Exemple**  $NH_3$  est un ligand  $\sigma$ -donneur : son orbitale non-liante permet un recouvrement axial avec l'orbital  $dz_2$  du métal. Le montrer avec Orbimol ? Le retrouver par hybridation d'une p et d'une s ?

**Pédagogie** C'est sur cela qu'il faut insister si le titre de la leçon parle de liaison métal–ligand !

**Exemple**  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$  ou  $[Fe(H)_6]^{4-}$

### 2.1.3 Configuration électronique

Définition du bloc d : ensemble des 5 orbitales principalement développées sur le métal (donc sur les orbitales d du métal). Lorsqu'on regarde la configuration électronique du complexe, on s'intéresse principalement aux orbitales du bloc d de celui-ci.

**Remarque** Pourquoi? Les ligands apportent, à première vue, 2 électrons chacun et donc un total de 12 électrons pour un complexe octaédrique. Ainsi, les 6 premières orbitales moléculaires, développées plutôt sur les ligands, sont occupées par ces électrons. Pour étudier un complexe en fonction de son centre métallique, il est donc pratique de ne raisonner que sur les électrons apportés par sa sous-couche d, qui peuplent les orbitales du bloc d!

L'éclatement des orbitales d du métal est caractérisé par  $\Delta_O$ , le paramètre de champ (cristallin). Si  $\Delta_O$  est grand (resp. petit), on parle de champ fort (resp. faible).

**Remarque** Il dépend du métal mais aussi du ligand ; on peut analyser plus facilement en L3 avec la théorie plus simple du champ cristallin la dépendance par rapport au métal.

On compare usuellement le paramètre de champ à l'énergie d'appariement, d'est à dire l'énergie à fournir pour que deux électrons soient décrits dans la même orbitale.

**Exemple**  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , montrer qu'il est en  $d^5$ , remplir alors à champ fort et champ faible. Faire le lien avec bas spin/haut spin.

## 2.2 Extension aux ligands $\pi$ -donneurs et accepteurs

Les ligands précédemment considérés n'amenaient qu'une orbitale (haute occupée) permettant un recouvrement  $\sigma$  seulement entre elle-même et les orbitales du métal pour la formation de la liaison de coordination.

Pourtant, une grande variété de ligands existent, comme on l'a vu avec la série spectrochimique, qu'il convient par ailleurs de rationaliser : c'est l'objet de cette partie, en plus de la description de la liaison métal-ligand là où le ligand se complexifie.

### 2.2.1 De $\text{MH}_6$ vers $\text{MH}_5\text{L}$

Dans la suite, le ligand sera toujours considéré au moins comme  $\sigma$ -donneur, c'est à dire qu'il y aura toujours un recouvrement  $\sigma$  permettant l'établissement de la liaison métal-ligand.

**Ligands  $\pi$ -donneurs** Le ligand possède en plus une orbitale remplie (haute occupée en général, possiblement HO-1) d'énergie proche de celle des OA du métal. L'interaction en résultant est une interaction  $\pi$ .

**Ligands  $\pi$ -accepteurs** Le ligand possède en plus une orbitale vide (basse vacante) d'énergie proche de celle des OA du métal. L'interaction en résultant est aussi une interaction  $\pi$ , mais l'effet sur la configuration électronique n'est pas le même.

### 2.2.2 Conséquence sur la configuration électronique

### 2.2.3 Le cas de CO

Affaiblissement de la liaison C=O, visible en spectroscopie infrarouge (loi de HOOKE).

**Exemple** FOSSET :

Espèce	CO isolé	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$
$\sigma(\text{C}=\text{O}), \text{ en cm}^{-1}$	2143	2000	1860

Rétrodonation... transfert d'électron du métal vers le ligand, renforce la liaison métal-ligand mais affaiblit la liaison CO dans le cas présenté.

### 2.2.4 Le cas de l'éthylène

Approche de l'éthylène sur le complexe, quelle est la nature de la liaison métal-ligand ? Contrairement à ce qui est vu pour les orbitales frontalières de CO, celles de l'éthylène sont symétriques, il n'y a donc pas d'approche privilégiée de la double liaison C=C sur le centre métallique !

**Histoire** Sel de ZEISE. Formule à peu près  $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)]^-$ . Il s'agit du premier composé organométallique rapporté, découvert en 1830 !

On pourra remarquer qu'il y a deux écritures possibles pour l'éthylène sur le centre métallique : avec rupture de liaison ou sans.

Modèle de DEWARE, CHAT, DUNCANSON. Effet sur la réactivité : alors que les alcènes engagent habituellement des additions électrophile (l'alcène étant nucléophile), lorsqu'on le lie à un métal, on peut observer qu'il subit une addition nucléophile (l'alcène est alors électrophile).

**Exemple** Retour sur le complexe de ZEISE.

Mesures spectroscopiques, toujours en IR :

Liaison	C=C isolée	C=C dans le complexe
Longueur (pm)	134	138
Vibration associée ( $\text{cm}^{-1}$ )	1623	1516

S'explique par le fait qu'on peuple par rétrodonation une orbitale moléculaire  $\pi^*$  de l'éthylène, ce qui affaiblit la liaison C=C !

## 2.3 Application en synthèse : catalyse

### Conclusion

## Fiche 3

# Interactions de VAN DER WAALS

### Ressources utilisées

- ATKINS, chimie physique, *Largement utilisé*
- Les cours de P. ARNAUD, Chimie générale (autrice ROUCQUÉROL)
- CABANE, Liquides – solutions, dispersions, émulsions, gels (scholarvox)

### Introduction

Une interaction de VAN DER WAALS est une interaction entre des molécules qui évolue en  $\frac{1}{r^6}$  où  $r$  est la distance entre les molécules. Dans la suite de cette fiche, nous décrivons certaines de ces interactions, en essayant de leur donner un sens physique et de laisser des pistes sur leurs origines, essentiellement des interactions coulombiennes.

La définition IUPAC est pour *Forces de VAN DER WAALS* : « Les forces attractives ou répulsives entre entités moléculaires (ou entre groupes au sein d'une même entité moléculaire) autre que les forces dues à la formation d'une liaison ou de l'interaction électrostatique entre espèces ioniques. Cela comprend les interactions dipôle–dipôle, dipôle induit–dipôle et dipôle induit–dipôle induit »

**Histoire** VAN DER WAALS est un physicien reconnu pour ses travaux en thermodynamique ayant mené à l'équation d'état pour les gaz qui porte son nom. Les forces de VAN DER WAALS porte son nom puisque c'est le premier à les avoir intégrées dans les équations d'états pour les gaz. Il a reçu le prix NOBEL de physique en 1910 pour ces travaux en thermodynamique.

### 3.1 Interactions entre dipôles

*Essentiellement tiré du ATKINS.*

#### 3.1.1 Interaction coulombienne et énergie potentielle...

À l'aide de l'interaction coulombienne, on peut écrire que l'énergie potentielle d'interaction entre deux dipôles ponctuels séparé d'une distance  $r$  est :

$$V = \frac{\mu_1 \mu_2 f(\theta)}{4\pi\epsilon_0 r^3}, \text{ où } f(\theta) = 1 - 3 \cos^2 \theta. \quad (3.1)$$

**Remarque** Cette expression s'obtient étape par étape (détaillé dans le ATKINS, p.629) avec des élèves :

1. écrire l'énergie potentielle d'interaction entre une charge ponctuelle et un dipôle ponctuel séparé d'une distance  $r$ , alignés sur l'horizontale ;
2. écrire l'énergie potentielle d'interaction entre deux dipôles ponctuels séparés d'une distance  $r$ , alignés sur l'horizontale ;

3. introduire la dépendance en  $\theta$  menant à l'équation 3.1.

**Remarque** La dénomination « dipôle ponctuel » renvoie au fait que la taille du dipôle  $l$  est faible devant la distance de laquelle on l'observe,  $r$ , tel que  $r \gg l$ .

Moyennée sur le nombre de molécules, d'orientations inconnues, la valeur de cette énergie potentielle d'interaction devrait être nulle (si les molécules considérées étaient totalement libres dans leur rotation). Or ce n'est pas le cas, puisque physiquement leur rotation n'est pas totalement libre, à cause de la dépendance entre les orientations des molécules. (bof)

Il persiste alors une énergie d'interaction moyenne non nulle qui s'écrit, pour deux molécules en rotation séparée d'une distance  $r$  :

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2k_B T}. \quad (3.2)$$

Cette énergie d'interaction est appelée interaction de KEESOM et est la première interaction de VAN DER WAALS – elle provient donc de l'interaction moyenne entre deux dipôles permanents.

**Remarque** La différence entre les équations 3.1 et 3.2 tient dans le fait que la première ait été moyennée. Cette moyenne appelle à faire apparaître un facteur de probabilité pour les orientations possibles, facteur faisant intervenir une distribution de BOLTZMANN en

$$\exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

qui, une fois l'hypothèse faite que l'interaction est faible devant l'agitation thermique, est développée pour mener à une factorisation du terme en  $\frac{1}{r^3}$ , ce qui explique le résultat en  $\frac{1}{r^6}$ .

L'important est ici de noter que l'interaction est **attractive** (signe moins) et bien en  $\frac{1}{r^6}$ . De plus, la dépendance en la température satisfait l'idée que, à température élevée, l'agitation thermique compense de plus en plus l'orientation mutuelle des molécules en rotation.

**Exemple** Ordre de grandeur : pour deux dipôles de  $\mu = 1 \text{ D}$  (ordre de grandeur pour HCl) séparés de 0.5 nm, à 25 °C, on trouve une énergie d'interaction de  $-0.07 \text{ kJ mol}^{-1} \ll 3.7 \text{ kJ mol}^{-1} = \frac{3}{2}RT$ .

Nous venons de développer l'interaction de KEESOM, qui concerne l'étude de deux dipôles permanents.

**Exemple** Températures de fusion et de vaporisation pour le butane et l'acétone, de même masse molaire, Les cours de P. ARNAUD, p. 180 (voir scholarvox).

**Remarque** Les interactions peuvent avoir lieu entre deux molécules identiques ou deux molécules différentes ; c'est ce qui permet alors d'expliquer la solubilité habituelle des composés polaires dans les solvans polaires.

Cependant, nous connaissons la notion de **polarisabilité**, c'est à dire la phénomène d'induction de dipôle au sein d'une espèce par un champ électrique, quantifié par  $\alpha$  la polarisabilité de l'espèce considérée. Il est alors légitime de se poser la question de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit par ce premier, sur une seconde espèce.

### 3.1.2 Interaction dipôle – dipôle induit

**Remarque** Penser à revoir fiche moment dipolaire et polarisabilité, volume de polarisabilité, dont certaines valeurs sont renseignées table 3.1.

Une molécule possédant un moment dipolaire  $\mu_1$  peut en effet induire un moment dipolaire  $\mu'_2$  dans une molécule polarisable proche.

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{\mu_1^2 \alpha'_2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (3.4)$$

On reconnaît ici  $\alpha'_2$  qui correspond au volume de polarisabilité de l'espèce polarisable 2.

**Remarque** P. ARNAUD est plus précis : on peut tout à fait avoir l'effet opposé, avec 2 qui induit un moment dipolaire induit dans 1, voir p. 180.

On note que cette interaction, toujours attractive et dite interaction de DEBYE, est une interaction de VAN DER WAALS par sa dépendance en  $\frac{1}{r^6}$  mais qu'elle ne dépend pas de la température, contrairement à l'interaction de KEESOM.

**Remarque** Étrange ? Puisqu'en soit on utilise le même développement mais entre un dipôle et un dipôle induit... En fait, non, c'est normal ! On ne raisonne pas tout à fait pareil, comme le résumé aussi l'encadré suivant : l'interaction de KEESOM dépend de la température car il a fallu faire une moyenne à l'aide d'une distribution de BOLTZMANN car toutes les géométries n'ont pas la même énergie. Dans le cas des interactions de DEBYE (et de LONDON, traitée ci-après), toutes les géométries sont de même énergie, il n'y a interaction que lorsque le dipôle induit est généré et rien avant. La probabilité est la même pour toutes les géométries (de même énergie).

**Remarque** L'origine de la dépendance en  $\frac{1}{r^6}$  diffère de celle qui concerne l'interaction de KEESOM. En effet on observe d'abord une dépendance en  $\frac{1}{r^3}$  provenant du champ électrique induit par le dipôle permanent puis le second terme en  $\frac{1}{r^3}$  de l'interaction entre deux dipôles que nous avons développée avec l'équation 3.1.

**Exemple** Ordre de grandeur : pour un dipôle permanent comme HCl,  $\mu = 1 \text{ D}$  et une molécule polarisable comme le benzène  $\alpha' = 10 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  on trouve une énergie moyenne d'interaction de  $-0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour une séparation de 0.3 nm.

**Exemple** Par ailleurs, cela explique l'existence d'hydrates de gaz rares, comme  $[\text{Ar}, n\text{H}_2\text{O}]$ , formé par association entre les molécules polaires, l'eau et un atome du gaz rare polarisé par induction/influence de l'eau.

**Synoptic table 18.1\*** Dipole moments ( $\mu$ ) and polarizability volumes ( $\alpha'$ )

	$\mu/\text{D}$	$\alpha'/(10^{-30} \text{ m}^3)$
$\text{CCl}_4$	0	10.5
$\text{H}_2$	0	0.819
$\text{H}_2\text{O}$	1.85	1.48
HCl	1.08	2.63
HI	0.42	5.45

\* More values are given in the Data section.

FIGURE 3.1 – ATKINS, p. 621.

Cependant, l'expérience montre que des molécules apolaires s'attirent même en l'absence de moment dipolaire permanent... comment l'expliquer ?

**Exemple** Expérimentalement, cela s'observe par l'existence du benzène à l'état liquide à température ambiante ou encore la condensation d'hydrogène ou d'argon à basse température.

### 3.1.3 Interaction dipôle induit – dipôle induit

L'interaction étudiée ici trouve son origine dans des fluctuations (très simplement de mouvements d'électrons) qui donnent à l'une des molécules (pas forcément apolaires!) considérées un moment dipolaire instantané (non permanent)  $\mu_1^*$ . Ce moment va à son tour générer un champ électrique qui polarise la seconde molécule considérée et y induit un moment dipolaire instantané  $\mu_2^*$

Les changements de l'une des molécules sont suivis par la seconde, elles sont en interaction et leurs directions sont corrélées, ce qui amène à une énergie potentielle d'interaction moyenne non nulle : c'est l'interaction de dispersion ou interaction de LONDON.

Une approximation raisonnable de l'énergie potentielle associée à cette interaction est :

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{3}{2} \alpha'_1 \alpha'_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (3.5)$$

où l'on reconnaît les volumes de polarisabilité des molécules considérées ainsi que leurs énergies d'ionisation.

**Remarque** Ici, c'est le volume de polarisabilité qui rentre en jeu car il décrit en partie la *looseness* de l'interaction entre les noyaux et les électrons ; or ce sont les électrons et leur « libre » déplacement qui causent les fluctuations à l'origine de l'interaction de LONDON.

**Exemple** Ordre de grandeur : pour le méthane  $\text{CH}_4$ , avec  $\alpha' = 2.6 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  et  $I \simeq 700 \text{ kJ mol}^{-1}$  (non nécessaire...) on trouve une énergie d'interaction de  $-2 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour des molécules séparées de  $0.3 \text{ nm}$ .

L'interaction de LONDON, aussi attractive, qui n'est pas valable uniquement pour les molécules apolaires, est souvent prédominante sur les deux autres interactions étudiées ici.

## 3.2 Interactions totales

### 3.2.1 Interaction attractive totale et limitations

Ainsi, pour des molécules non-capables de liaisons hydrogènes (voir fiche associée) et en phase fluide (liquide ou gaz), l'attraction totale est la somme des trois interactions de VAN DER WAALS précédentes et donc de la forme :

$$V = -\frac{C_6}{r^6}, \text{ où } C_6 \text{ dépend de la nature des molécules en jeu.} \quad (3.6)$$

L'interaction est ainsi *toujours* attractive ! De plus, pour des molécules apolaires, elle se résume à l'interaction de dispersion/de LONDON.

Cependant, il est important de garder à l'esprit les limitations et possibles invalidités de cette expression :

**Autres multipôle** l'expression se dérive en ne tenant compte que des interactions entre dipôles (interaction sur la plus longue distance) – un développement complet prendrait en compte les quadrupôles et multipôles d'ordre supérieur.

**Rotation libre des molécules** les molécules sont considérées comme quasiment libres dans leur rotation : ce qui n'est pas le cas en phase solide où l'on se retrouve, pour l'interaction de KEESOM seulement, avec une dépendance en  $\frac{1}{r^3}$  du fait de la non-application de la statistique de BOLTZMANN

**Interaction entre plus de deux molécules** l'expression ne concerne qu'un cas simplifié qui concerne l'approche de deux molécules... un modèle permet cependant d'étendre à trois molécules, avec la méthode de AXILROD-TELLER (*cf.* ATKINS p.636).

**Remarque** Cette interaction, ajoutant un terme en  $\frac{1}{r^3}$  qui peut être attractif ou répulsif, est de l'ordre de 10% dans l'argon liquide.

Nous avons de plus ici considéré seulement les interactions attractives : mais les molécules ne peuvent pas s'attirer infiniment (répulsion électrostatique des noyaux, indirectement principe de PAULI).

### 3.2.2 Interaction répulsive, interactions totales

En effet, lorsque les molécules commencent à être suffisamment proche, des interactions répulsives (courtes distances) l'emportent sur les interactions attractives (« longues distances »). Pour décrire ce comportement, on peut utiliser le potentiel de MIE :

$$V = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m}, \quad (3.7)$$

dont un cas particulier est le potentiel de LENNARD-JONES :

$$V = 4\epsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.8)$$

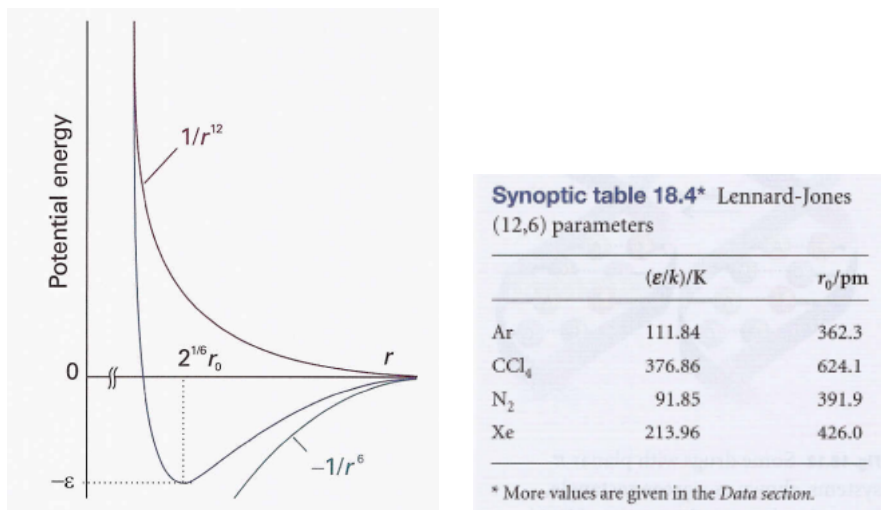


FIGURE 3.2 – Illustration du potentiel de LENNARD-JONES ; quelques paramètres associés

## Conclusion

En conclusion, les interactions de VAN DER WAALS décrites sont toujours attractives et leur importance dépend de la nature des composés étudiés. D'une manière générale, l'interaction de LONDON ou de dispersion est prépondérante sur les autres et explique le plus d'observations sur les propriétés physico-chimiques des espèces chimiques (en particulier apolaires).

Les développements sont compliqués à suivre entièrement mais les raisonnements et les origines de chaque terme peuvent être facilement expliqués à des élèves d'un niveau suffisant en physique.

**Remarque** d'ordre physique : lien entre équation d'état de VAN DER WAALS et ces interactions ?  
Lien entre les interactions et les forces ?

## Fiche 4

# Liaisons faibles

### Ressources utilisées

- ATKINS, Chimie physique
- P. ARNAUD, ROUCQUÉROL
- Cours de V. KRAKOVIACK sur les systèmes colloïdaux, prise de notes
- CABANE, Liquides – solutions, dispersions, émulsions, gels (scholarvox)
- BOTTIN MALLET

### Introduction

**Pédagogie** Où placer cette leçon ? En L1 ou en L3 (liaisons hydrophobes) ?

Les notions reliées aux liaisons hydrogènes sont essentielles pendant tout le cursus, il faut donc les avoir vues dès la première année de licence. En général, les liaisons de VAN DER WAALS sont traitées en même temps, recouvrant un chapitre sur les liaisons de faibles énergie entre entités chimiques. Ces notions sur la liaison hydrogène et les interactions de faibles énergies que sont les VAN DER WAALS sont très utiles pour expliquer les évolutions de certaines grandeurs ou certaines quantité.

En particulier, au cours de cette leçon, on pourra insister sur l'étude des températures de fusion et de vaporisation.

Aussi, il pourrait être intéressant de faire travailler les élèves sur la notion de liaisons hydrophobes, qui seraient plutôt utiles en L3.

Lors de ce cours, nous discutons d'interactions entre atomes ou molécules que l'on regroupe sous le terme de *liaisons faibles*. On les sépare conceptuellement des liaisons due à la mise en commun d'électrons (liaison covalente) ou à des interactions électrostatiques entre ions, qu'on considère plutôt comme des liaisons fortes.

Les liaisons faibles sont des interactions de faible énergie, typiquement entre  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  (alors que les liaisons fortes se trouvent plutôt au delà de  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ .)

## 4.1 Interactions de VAN DER WAALS

*Voir la fiche dédiée. Titre alternatif : Interactions non spécifiques.*

### 4.1.1 Interactions attractives

Les interactions de VAN DER WAALS sont des interactions attractives entre entités moléculaires (ou entre groupes au sein d'une même entité moléculaire) autres que celles dues à la formation d'une liaison ou de l'interaction électrostatique.

Les interactions de VAN DER WAALS sont des interactions « longues distances » et de faible énergie entre deux molécules. L'intensité de cette interaction évolue en  $\frac{1}{r^6}$  où  $r$  est la distance entre les entités considérées.

$$E = -\frac{C}{r^6} \quad (4.1)$$

où  $C$  est une constante qui dépend des entités : en particulier de leur moment dipolaire permanent ou de leur polarisabilité.

Elles permettent d'expliquer, séparément (KEESOM, DEBYE et LONDON), de nombreuses propriétés notamment autour des changements d'état des corps étudiés.

En particulier, on pourra comparer l'énergie associée à l'agitation thermique et celle associée à ces interactions de VAN DER WAALS.

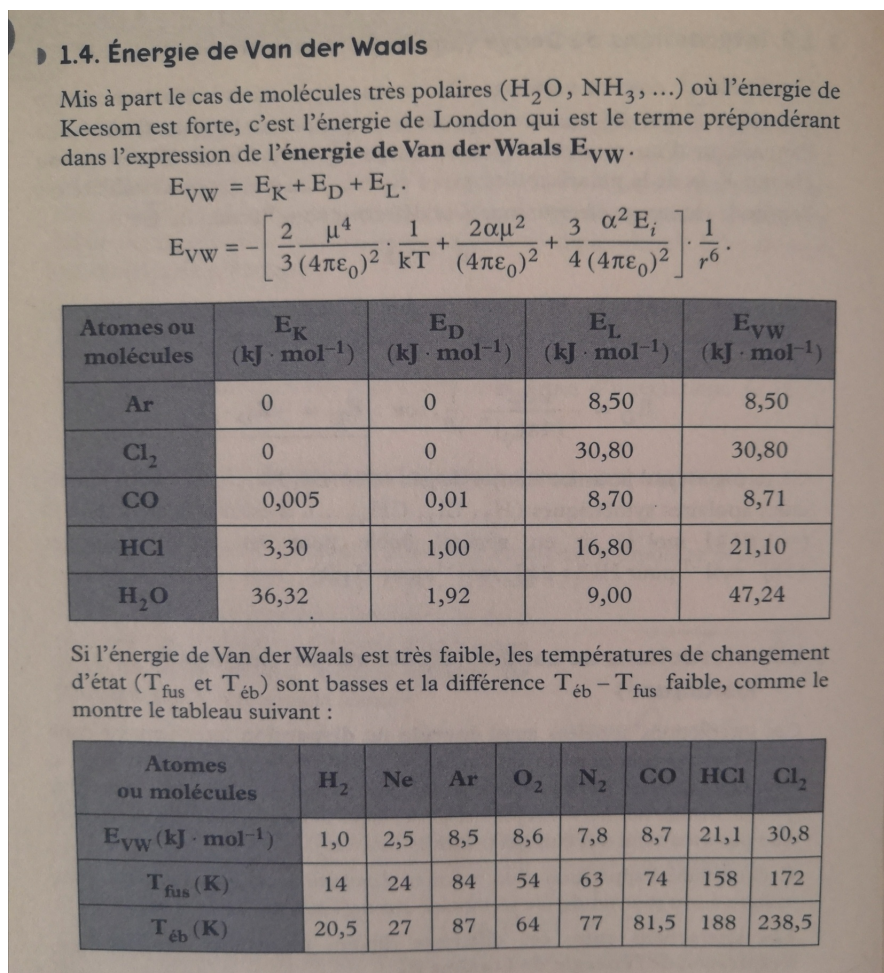


FIGURE 4.1 – Énergies de VAN DER WAALS pour différents corps (purs) et conséquences sur les températures de fusion et d'ébullition, source : BONARDET

**Remarque** On note alors que l'énergie thermique, de l'ordre de  $2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , est du même ordre de grandeur que l'énergie associée aux interactions de VAN DER WAALS pour certaines espèces : les températures de fusion et d'ébullition sont donc basses !

#### 4.1.2 Interaction totale (nécessaire)

Cependant, pour ces entités, il est pertinent de noter qu'elles ne peuvent s'attirer indéfiniment. En effet, notamment par application indirecte du principe de PAULI, elles ne peuvent pas se retrouver au même endroit.

On introduit alors un potentiel dit de MIE, en particulier celui de LENNARD-JONES.

*Transition : expérimentalement, certaines températures de changement d'état augmentent grandement dans une série alors qu'elles ne devraient pas, il manque encore quelque chose.*

## 4.2 Liaisons hydrogène

Un titre alternatif : un exemple d'interaction spécifique

### 4.2.1 Mise en évidence de la liaison hydrogène

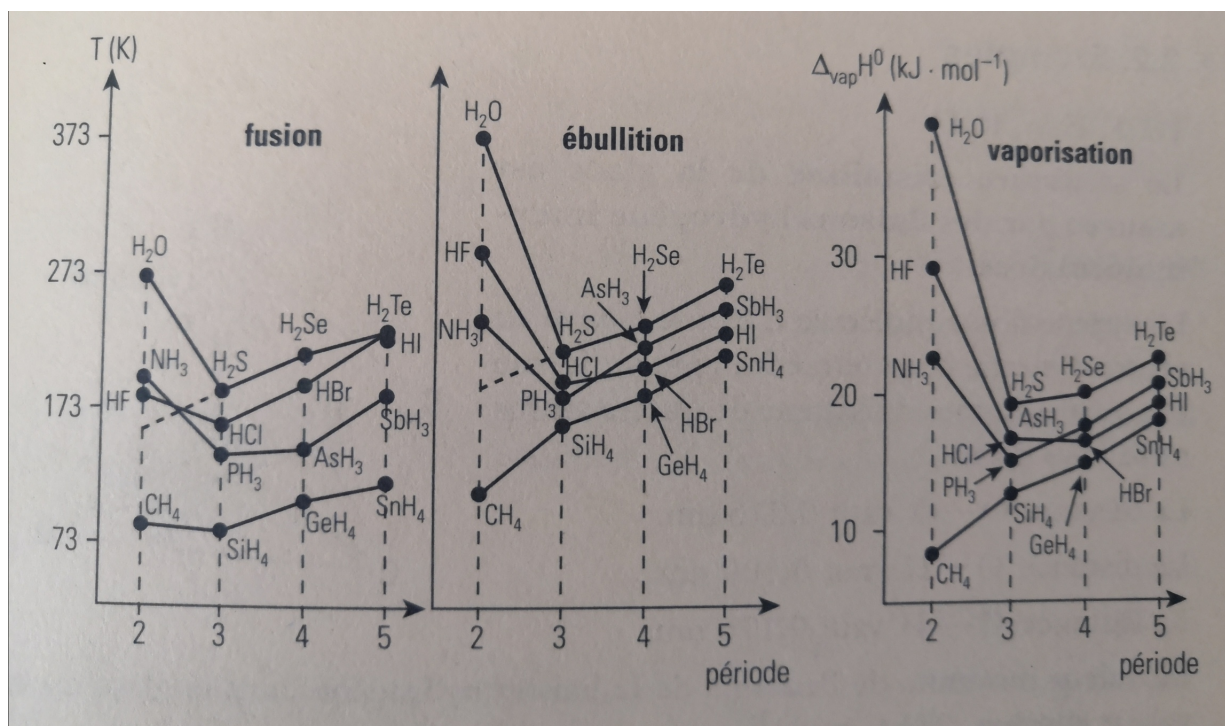


FIGURE 4.2 – Températures de fusion, d'ébullition et enthalpie standard de vaporisation sur les colonnes 14, 15, 16 et 17 de la CPE ; mise en évidence de l'exception des liaisons hydrogènes

### 4.2.2 Description et évolution

Alors que les interactions de VAN DER WAALS sont « universelles » dans le sens où elles existent pour toutes les entités chimiques, d'autres interactions de faible énergie existent pour certaines constitutions. C'est le cas des liaisons hydrogène.

Une liaison hydrogène est une interaction attractive entre deux espèces mettant en jeu un atome d'hydrogène entre deux atomes A et B fortement électronégatif  $A-H \cdots B$ .

**Pédagogie** En L1, on se contente de décrire la liaison hydrogène en parlant d'électro-négativité des atomes en jeu ; en L3, on pourrait, avec des pré-requis de chimie orbitale, revenir sur la liaison hydrogène pour l'interpréter avec la théorie des orbitales moléculaires.

La liaison  $A-H$  est polarisée telle que l'hydrogène possède une charge partielle positive ; alors, un atome B possédant un doublet non liant et une charge partielle négative peut interagir avec l'hydrogène.

La liaison est directive dans le sens où la géométrie autour de  $A-B \cdots B$  est en général proche de 180°.

Avec les orbitales moléculaires, on trouve deux façons d'aborder le problème. La première (BOTTIN) est de considérer que l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène va affaiblir la liaison  $\sigma$  de la molécule *donneuse* et former une orbitale liante (de moindre stabilisation !) pour la molécule *acceptrice* de la liaison hydrogène.

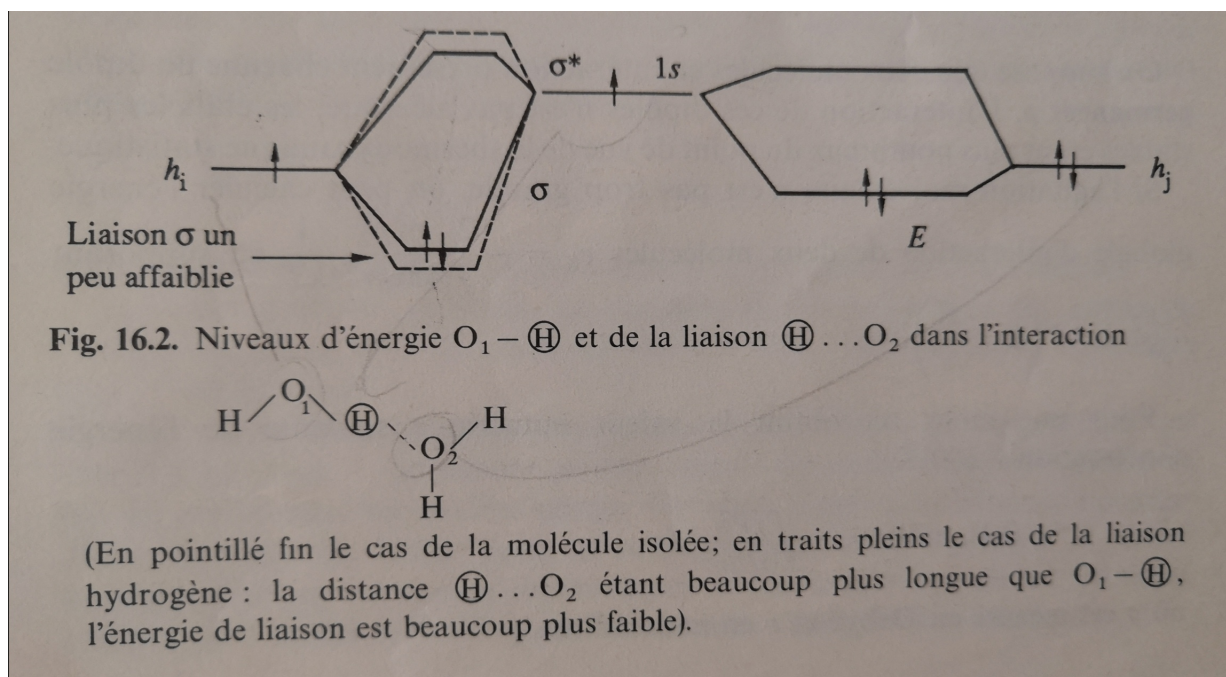


FIGURE 4.3 – Interprétation orbitale

L'autre façon est de considérer tout le système avec les trois orbitales (ATKINS).

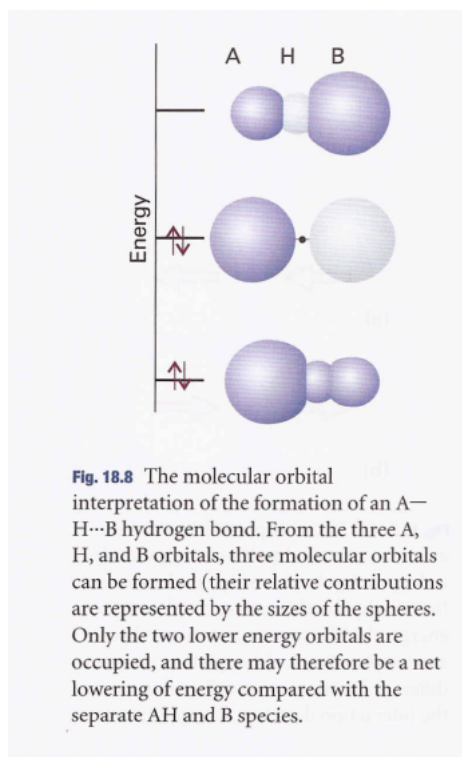


FIGURE 4.4 – Interprétation orbitale

L'énergie associée à une liaison hydrogène est typiquement de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Remarque** La liaison hydrogène est souvent comparée à l'énergie thermique ; à 293 K, l'énergie thermique par mol est  $RT \approx 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Exemple** Structure cristalline de H<sub>2</sub>O, la glace ; oligomères de HF : linéaire ((HF)<sub>3</sub>) ou hexagonal ((HF)<sub>6</sub>) ; acide éthanoïque ; para et orthonitrophénol...

### 4.3 Notion d'hydrophobicité

**Pédagogie** Passe plutôt vite la leçon en L3.

Dans cette partie, on aborde une notion qui est l'hydrophobicité ; on pourra parler, au cours de la leçon ou dans les applications, d'interactions hydrophobes. En utilisant ce terme, il est important de se rappeler qu'il ne s'agit pas d'une interaction « intrinsèque » mais d'une interaction effective : il s'agit avant tout, comme nous allons le voir, d'un effet thermodynamique qui tend à ressembler entre elles certaines entités, d'où une attraction effective.

**Remarque** Il semble y avoir plusieurs visions pour les interactions hydrophobes.

Particulièrement, il semble que le ATKINS fasse reposer ses interprétations sur les clathrates, donc des organisations de cage de solvant autour des molécules hydrophobes, alors que V.K. nous a assuré que cette interprétation était erronée, et que des simulations numériques l'avait montré.

*Par le ATKINS.*

Les molécules apolaires sont très peu solubles, mais le sont donc un peu, dans les solvants polaires.

Si l'on considère le passage d'un soluté apolaire (un hydrocarbure) d'un solvant apolaire (Ccl<sub>4</sub> par exemple) à l'eau, l'expérience montre que  $\Delta_{\text{passage}}G > 0$ . Cependant, il est aussi exothermique ; le passage est donc accompagné d'une forte diminution de l'entropie.

Les entités dont le passage d'un solvant apolaire à un solvant polaire est caractérisé par une augmentation de l'enthalpie libre sont dites hydrophobes.

**Remarque** On peut quantifier l'hydrophobicité à l'aide de la formule :

$$\pi = \log \left( \frac{S}{S_0} \right), \quad (4.2)$$

où  $S$  est le rapport de la solubilité molaire de R-A dans l'octanol par celle dans l'eau ;  $S_0$  de même mais pour H-A.

Si  $\pi > 0$  (resp.  $\pi < 0$ ), on a alors un composé hydrophobe (resp. hydrophile). Pour les hydrocarbures, il semble que cette constante d'hydrophobie soit « additive » : pour R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, on trouve 0.5, 1, 1.5...

À l'échelle moléculaire, on peut comprendre ces variations pour les fonctions d'états macroscopiques. En effet, la présence d'une molécule « hydrophobe » dans l'eau pousse l'eau à s'agencer sous la forme d'une cage de solvant autour de la molécule insérée. Cela confère une organisation aux molécules du solvant qu'elles n'avaient pas : l'entropie diminue... Mais alors, les molécules hydrophobes coalescent pour se regrouper entre elles où d'une part elles ont plus d'interactions stabilisantes, et d'autre part la cage de solvant qui les entoure est « moindre » (même si plus grande...). L'entropie est donc maximisée.

L'interaction hydrophobe tend à stabiliser des groupes de molécules hydrophobes en micelles et biopolymères, par l'augmentation de l'entropie liée à la coalescence de petits groupes en plus grands.

*Tiré du cours de V.K. et du CABANE*

Définition IUPAC de *hydrophobe* : propriétés de groupes chimiques, de molécules ou d'assemblées de molécules pour lesquels le contact avec l'eau est défavorable. Concerne essentiellement les molécules apolaires.

**Pour les petits solutés** la solubilité est (expérimentalement observée) étonnamment élevée. Si on retire des molécules d'eau pour former une cavité qui puisse accueillir un soluté tel que O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar... il faut en retirer au moins deux : coûte donc 2 à 4 liaisons hydrogènes (donc presque 20 à 40  $k_B T$ ), le coût serait donc important !

Par ailleurs, on observe une variation suprenante de la solubilité avec la température : la solubilité augmente quand la température diminue ! (tant qu'on reste en dessous de 40 °C).

L'explication microscopique expliquant ce phénomène et la solubilité observée est la formation spontanée de cavités au grè des fluctuations 3D des liaisons hydrogène, sans perte de connectivité (donc sans rupture !). Le soluté peut occuper les cavités de taille adaptée avec un bilan énergétique sensiblement neutre ; en revanche le bilan entropique est défavorable : perte du volume de la cavité occupée comme volume accessible aux molécules d'eau (coût entropique transactionnel). Ce dernier argument, sur le volume accessible, indique donc que l'effet est proportionnel au volume de la cavité !

**Pour les grands solutés** il existe aussi des variations anormales de la solubilité avec la température. Cette fois, les cavités de grande taille imposent qu'il y ait des pertes de liaisons hydrogène. Il s'agit donc d'une transformation énergétiquement défavorable, mais on gagne de l'entropie orientationnelle pour les molécules non associées. Les deux effets se compensent alors...

Le coût de création d'une cavité de grande taille mais toujours microscopique est environ égal au coût d'une interface eau-huile : l'interaction dépend donc cette fois de la surface de la cavité (pas la tension de surface de l'interface eau-huile).

**Remarque** Les conséquences des effets hydrophobes peuvent donc être :

- séparation de phase ;
- repliement ;
- adsorption sur un solide ou une surface libre ;
- association si la séparation est frustrée.

## Conclusion

Nous voyons au cours de cette leçon que certaines propriétés, en particulier en phase condensée, ne s'expliquent pas seulement par les liaisons covalentes (ou interactions électrostatiques dans le cas des ions).

Nous avons ainsi vu dans un premier temps les interactions de faibles énergies décrites universellement entre les dipôles ou entre les entités neutres : les interactions de VAN DER WAALS. Ces interactions, dont on retient qu'elles sont attractives et en  $\frac{1}{r^6}$ , s'opposent naturellement à une interaction répulsive en  $\frac{1}{r^{12}}$ , que l'on modélise et paramétrise en général par le potentiel de LENNARD-JONES.

Ensuite, nous avons vu une interaction plus particulière : la liaison hydrogène, qui permet d'expliquer de même certaines exceptions dans les propriétés de température de fusion et d'ébullition. Enfin, nous avons vu comment leur existence pouvait expliquer à nouveau un autre type d'interaction : les interactions hydrophobes, qui par ailleurs permettent d'expliquer certaines propriétés de solubilité.

**Remarque** Un article à retrouver et lire : *Quantifying Intermolecular Interactions : Guidelines for the Molecular Recognition Toolbox*, C. A. HUNTER, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 5310 – 5324.

## Retour et remarques sur l'hydrophobicité

D'abord, il est important de noter que ces notions sont « discutés » et « disputés ». Il peut être dangereux de s'écarter de l'interprétation classique par les clathrate si c'est ce qui est attendu du candidat ; si on s'en écarte, il faut être bien armé... d'où ce qui suit.

**Exemple** Sur la théorie moderne de l'hydrophobicité, voir les articles :

- CHANDLER, *Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly*, *Nature*, 2005 ;
- PRATT, *Molecular theory of hydrophobic effects*, ARPC, 2002 (voir paragraphe « Clathrate is in the Eye of the Beholder »).

Deux interprétations existent donc :

**L'effet clathrate** l'eau autour du soluté hydrophobe adopte une structure quasi-cristalline, d'où un fort coût entropique configurationnel à la mise en solution.

**L'effet cavité** l'occupation par un soluté d'une cavité qui se forme spontanément dans l'eau liquide entraîne une réduction du volume accessible aux molécules d'eau, d'où un fort coût entropique translationnel à la mise en solution.

Les résultats expérimentaux (EXAFS) montrent la difficulté de l'interprétation. La distribution de l'eau autour d'un atome de Kr dans un clathrate cristallin et en solution liquide est étudiée dans l'article *Hydrophobic hydration and the Formation of a Clathrate Hydrate*, par BOWRON en 1998. La distribution montre bien qu'il y a une couche de solvatation définie mais qu'elle est beaucoup plus diffuse dans le liquide ; pour CHANDLER et PRATT, cette couche est trop diffuse pour que la différence d'entropie par rapport à l'eau pure explique l'effet hydrophobe.

Pour les grands solutés, c'est encore pire, car l'effet clathrate est invoqué pour expliquer la solubilité hydrophobe sans rombre de liaisons hydrogène, ce qui n'est pas possible pour ces solutés. Il y a alors plus de coût à prendre en compte, donc le coût enthalpique associé aux ruptures et le coût entropique orientationnelle...

## Remarque suite au passage en leçon avec L. BONNEVIOT

Les liaisons de VAN DER WAALS constituent encore une interaction classique : elles s'interprètent par de l'électrostatique en mécanique classique. Il s'agit bien sûr d'un compromis entre attraction et répulsion, et des étudiant·es de L3/M1 pourraient être amenées à retrouver les résultats d'attraction par des calculs d'électrostatique.

En revanche, la liaison hydrogène est totalement différente ! Dans la leçon proposée, niveau L1, elle est seulement décrite, et on insiste sur le fait qu'elle soit directionnelle. Cette directionnalité est liée à une interprétation orbitale ! Il faut expliquer ou au moins transmettre aux élèves le fait que ce n'est plus la mécanique classique qui explique la liaison hydrogène, mais la mécanique quantique, et qu'on va en apprendre bien plus dans la suite du cursus sur les outils pour décrire ce type de liaisons.

**Remarque** Sur la liaison  $A-H \cdots B$ , on peut expliquer aux élèves que la liaison  $B-H$  est une liaison « covalent » en cours de formation, qui essaye de se former : c'est pour cela que les deux liaisons sont plus faibles que le seraient des liaisons covalentes.

## Fiche 5

# La liaison ionique

### Ressources utilisées

- BONARDET, l'indispensable en liaison chimique
- BOTTIN, MALLET, tome 2
- Fiche de M. LECONTE sur la liaison ionique
- Voir HOUSECROFT, p. 171, pour une approche de l'énergie réticulaire
- FLEMING pour la définition du degré d'ionicité

### Introduction

**Pédagogie** Leçon placée en niveau L3 car elle nécessite d'avoir un certain recul sur les notions vues en L1 de solides ioniques et les notions de L2 sur les complexes (de métaux de transition).

Les pré-requis sont les suivants :

- Liaison dans les solides métalliques
- Propriétés des solides (métallique, ionique)
- Complexes de métaux de transition
- Électromagnétisme

Au cours de votre cursus, vous avez rencontré différents types de liaison. La première liaison à laquelle le chimiste pense est la liaison covalente : elle semble régir la cohésion des molécules et la cohésion de certains solides, notamment les solides métalliques. Cependant, vous savez déjà que la liaison covalente n'est initialement définie qu'entre deux atomes identiques, donc avec une différence d'électro-négativité nulle. Pourtant, ce n'est pas le cas le plus fréquent, et la différence d'électro-négativité entre deux atomes amène à prendre en compte les interactions électrostatiques qui peuvent exister entre les atomes, voire ions...

Aujourd'hui, nous allons revenir sur le caractère ionique d'une liaison en chimie du solide (solides ioniques). Il s'agit d'abord de décrire la limite opposée à la liaison covalente : la liaison ionique comme interaction entre deux ions.

## 5.1 La liaison ionique

### 5.1.1 Définition et cadre d'étude

Une liaison ionique (IUPAC) est une liaison entre atomes possédant une grande différence d'électro-négativité. Au sens strict, il s'agit de l'interaction électrostatique entre un cation et un anion.

**Exemple** *tiré du BONARDET*, si l'on plonge un petit morceau de sodium enflammé dans du chlore gazeux, il y a formation de fumée blanche constituée de très fines particules de chlorure de sodium.

L'électro-négativité du sodium est de 0.9, contre 3.1 pour le chlore ; la différence d'électro-négativité est donc de 2.2, elle est forte. Dans ce cas, comme pour d'autres, le sodium perd donc facilement l'électron de sa couche 3s, pour donner un cation  $\text{Na}^+$  (donc à sous-couche 3s vide) et le chlore capte facilement un électron pour former l'anion  $\text{Cl}^-$  pour lequel la sous-couche 3p est entièrement remplie. La couche externe des ions est alors analogue à celle des gaz rares et possède une densité électronique à symétrie sphérique.

**Remarque** Typiquement, on parlera de liaison ionique dans les solides lorsque la différence d'électro-négativité sera supérieure à 1.5/1.7.

Par ailleurs, les ions possédant une densité électronique sphérique, la liaison est adirectionnelle, contrairement à une liaison covalente (liaison par recouvrement).

### 5.1.2 Modèle limite et réalité chimique

En réalité, une liaison est rarement totalement ionique, le modèle présenté précédemment est un cas limite, mais qui décrit correctement la liaison dans de nombreux cas, en particulier quand la différence d'électro-négativité est forte.

Dans le domaine de la chimie du solide, il est alors intéressant de quantifier le caractère ionique et le caractère covalent de la liaison en jeu dans l'étude. Cela se fait à l'aide du degré d'ionicté :

$$\%_i = 1 - \exp\left(-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}\right). \quad (5.1)$$

**Remarque** La quantification du caractère ionique est un enjeu dans plusieurs domaines de la chimie ; on pourra par exemple s'y intéresser aussi dans le cadre de l'étude des complexes de métaux de transition.

En effet, lorsqu'on étudie l'approche des ligands et du cation métallique, la liaison, décrite dans la théorie du champ de ligands par les orbitales moléculaires, n'est ni purement covalente ni purement ionique.

On la décrit ainsi par le coefficient néphélauxétique  $\beta$  :

$$\beta = \frac{B}{B_0}, \quad (5.2)$$

où  $B$  et  $B_0$  sont les paramètres de RACAH associés à la répulsion électronique considérée respectivement pour le complexe étudié et pour l'ion libre.

On va revenir sur l'étude de la liaison ionique dans les solides pour expliquer la cohésion de solides ioniques et certaines de leurs propriétés. Par ailleurs, on travaillera à décrire quelle réalité chimique colle aux écarts observables par rapport à ce modèle ionique.

## 5.2 La liaison ionique dans les solides

**Remarque** Vérifier les calculs et la méthode à présenter en regardant ces ressources en ligne.

L'objectif de cette partie est de comprendre comment caractériser l'énergie associée à la liaison ionique dans le cas particulier des solides cristallisés dans le modèle ionique.

### 5.2.1 Cohésion dans les solides ioniques

On considère un cristal ionique comme un ensemble d'ions sphériques de charge uniformément répartie (sans direction privilégiée, donc). Pour comprendre la cohésion d'un solide métallique, il faut calculer l'interaction électrostatique sur l'ensemble du cristal.

Cela commence par l'écriture de l'interaction électrostatique d'un ensemble de charges ponctuelles :

$$W_E = \frac{1}{2} \sum_i q_i V_i, \quad (5.3)$$

où  $V_i$  est le potentiel électrique créé par toutes les autres charges au point où est placée la charge  $q_i$ . Cette relation peut alors être développée en choisissant un ion en particulier et en écrivant le potentiel appliqué par tous les autres ; pour une mole d'un cristal  $A^+B^-$ , on trouve  $N$  fois les cations et les anions, et la grande valeur de  $N$  amène à écrire :

$$W_E = \frac{1}{2} 2Nq_1 \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{r_{1j}}. \quad (5.4)$$

L'étape suivante consiste donc, en choisissant un ion (par exemple, le sodium) dans une structure connue (le sel gemme NaCl, cfc), à dénombrer les différents ions  $j$  alentours et la distance avec l'ion choisi au centre, i...

**Exemple** L'ion  $Na^+$  possède 6 voisins  $Cl^-$  à une distance  $r$ , puis 12 ions  $Na^+$  à une distance  $r\sqrt{2}$ , puis 8 ions  $Cl^-$  à une distance  $r\sqrt{3}$ ... et ainsi de suite !

On écrit alors, dans le cas illustratif :

$$W_E = -\frac{2Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[ 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots + \dots \right] \quad (5.5)$$

ainsi de suite... qui amène à une série qui converge vers une constante qu'on appelle constante de MADELUNG telle que :

$$W_E = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0} M \frac{1}{r}. \quad (5.6)$$

**Exemple** Dans le cas de NaCl, la constante de MADELUNG a pour valeur approchée 1.747, qui ne dépend d'ailleurs que de la structure du sel gemme, en cfc.

**Remarque** On peut aisément généraliser ce résultat pour des sels de stœchiométrie différente :

$$W_E = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0} M \frac{1}{r} = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{v}{2} z_+ z_- A \frac{1}{r}, \quad (5.7)$$

où  $v$  est nombre total de moles d'ions par mole de cristal,  $z_{\pm}$  la charge des ions considérés et  $A$  la constante de MADELUNG réduite, quasiment systématiquement autour de 1.7.

Remarquons que l'énergie d'interaction électrostatique est ici totalement attractive ; cela ne suffit donc pas à comprendre la cohésion du cristal, car avec une interaction seulement attractive ne permet pas d'établir l'existence de la liaison ionique et d'une distance d'équilibre associée !

Pour cette raison, il est besoin de rajouter un terme énergétique pour arriver à l'énergie totale, qui remplisse les conditions suivantes :

- c'est une action à courte distance ;
- qui varie fortement avec celle-ci ;
- qu'on peut étudier à partir du coefficient de compressibilité isotherme du cristal (compresser un cristal revient à travailler contre l'énergie de répulsion qu'on considère ici).

**Remarque** Cette répulsion est censée, d'après le BOTTIN, traduire la non interpénétrabilité des orbitales atomiques.

L'une des approches est celle de BORN-MAYER :

$$W_R = \frac{B}{r^n}, \quad (5.8)$$

où  $n$  varie entre 9 et 10.

L'énergie totale vaut alors :

$$W = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \mathcal{N} M \frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}. \quad (5.9)$$

Il est alors possible de minimiser cette formule par rapport à  $r$  pour trouver la distance d'équilibre et en particulier ensuite l'énergie associée, qui correspond donc à l'énergie cristalline pour le solide ionique :

$$W_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \mathcal{N} \frac{vA}{2} \frac{z_+z_-e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \simeq -\mathcal{K}v \frac{z_+z_-}{r_0}, \quad (5.10)$$

appelée relation de KAPUSTINSKII, où  $\mathcal{K} \simeq 108 \text{ kJ nm mol}^{-1}$

**Exemple** Dans le cas de NaCl,  $r_0 = 0.282 \text{ nm}$ .

Avec la formule de KAPUSTINSKII,  $v = 2$ ,  $z_+z_- = 1$ , on trouve  $W_0 = -766 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Vue la force de la liaison, elle serait à classer dans les liaisons fortes, aux côtés des liaisons covalentes.

**Remarque** Il s'agit d'un raisonnement analogue à celui mené dans l'étude des interactions assurées par les forces de VAN DER WAALS : celles-ci n'étaient qu'attractives, pour expliquer la cohésion de la matière, il est besoin de considérer un terme qui correspond à une répulsion ! Cependant, dans le cas de VAN DER WAALS, il s'agit d'interactions de bien plus faible énergie...

**Exemple** D'autres valeurs :

Cristal	$r_0$ en nm	$W_0$ en $\text{kJ mol}^{-1}$
CaF <sub>2</sub>	0.235	-2757
ZnS	0.258	-3350
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.190	-17000

Enfin, on peut déterminer l'énergie réticulaire, notamment à l'aide du cycle de BORN-HABER, voir fiche de M. LECONTE.

### 5.2.2 Conséquences et limites

En conséquence, on comprend certaines propriétés des solides ioniques comme leur importante température de fusion ou leur dureté.

On peut comparer les valeurs suivantes :

Cristal	Fusion (en °C)
NaF	988
NaCl	801
NaBr	740
NaI	660

On peut noter que pour ces solides, la différence d'électronégativité baisse, la cohésion par l'interaction électrostatique est donc de moins en moins importante et la taille de l'anion entre en jeu.

**Remarque** Par ailleurs, l'anion est de moins en moins électro-négatif et de plus en plus polarisable, donc le modèle ionique s'applique de moins en moins pour plusieurs raisons : la différence d'électronégativité chute et la polarisabilité de l'anion n'est plus négligeable, donc le modèle des sphères ioniques dures plus valable.

Une autre série pour illustrer cette fois la dureté (sur l'échelle de MOHS) :

Cristal	Dureté
MgO	6.5
CaO	4.5
BaO	3.2

ou encore illustrer, toujours sur la dureté, l'importance de maximiser le produit des charges, à  $r_0$  environ constant

Cristal	$r_0$ en nm	Dureté
NaF	0.229	3.2
CaO	0.240	4.5

Remise en cause des hypothèses, même pour les halogénures métalliques, de certaines hypothèses dont celle des charges à symétrie sphérique, sphère dure et sans interaction privilégiées...

Conséquences : caractère covalent plus ou moins marqué, qui renforce l'individualité de petits groupements d'atomes au détriment de l'énergie de l'ensemble. L'édifice macroscopique est moins solide, se rapproche des cristaux moléculaires...

puis conséquences structurales : organisation avec orientation privilégiée et donc sous forme de feuillets...

**Exemple** Cas de  $\text{CdCl}_2$ ..

## Conclusion

Retour sur la liaison ionique : la nécessaire forte différence d'électroaffinité puis la force de la liaison, à l'origine de propriétés des solides ioniques que l'on connaît.

Ouverture sur les écarts au modèle ionique, avec le retour sur le pourcentage d'ionité, vers l'ionocovalence pour expliquer certains comportements physico-chimiques ou structurales... Possibilité de comparaison avec le solide covalent et de comparer rayons ionique et covalent.

**Exemple** Fait dans le BOTTIN MALLET avec la série  $\text{AgX}$ , pour la température de fusion, la solubilité dans l'eau et la couleur !