

# LC3 = Liaison chimique à l'état solide

EI = Evolution au sein de la classification périodique.

Niveau = L2

(- Pluridisciplinaire ) - usage micro au macro

Difficultés = - ≠ modèles de liaisons à ne pas confondre → lien avoir en tête les interactions (→ évaluat diag.)  
- Comprendre que ce n'est que <sup>↳ la théorie</sup> un modèle

La Séquence peda = TD = évaluer caractère ionique / covalent de liaisons.  
Mais exer à la fin de la séquence.

- Pré-requis =
- Notions thermo ( $\Delta H$ , cycle Haber, Hen) (L2)
  - ~~liaisons~~ orbitales (ou Méthode CLOA, ...) (L2)
  - Cristallographie (types de cristaux, propriétés) (L1)
  - Classification périodique (évolut propriétés,  $r$ , taille, ...) (L1)
  - Interactions (vdW, covalent, ionique) (L1)

- Biblio =
- Chimie 3
  - Desanges-Luxecque
  - Fener PCSI

évaluat diag (introduit d'un cours sur cristaux)

Blabla peda = Si il se rappelle l'ordre du cours = il se rappelle l'ordre de la classification.  
après = séquence certains sujets = défauts, modèles bande

objectif =

(1)

Intro =

Précédemment = comment pourrait l'organiser l'état solide et ≠ types de cristaux avec des propriétés ≠

Métal = ductile, mallable, tenace, opaque, σ, T, réducteur | Covalent = dur, σ faible (isolant, T, T) | Ionique = fragile, σ, T

→ Comment peut-on prévoir le type de cristal à partir de la position dans la classification périodique?

Objectif = - Décrire les ≠ liaisons dans les solides - Comprendre leur évolution ds la classificat. périodique

Rappel corps simple = constitué de molécules dont tous les atomes (correspondent à un même élément (O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>)

## I - Corps simple

On va voir qu'il existe 3 types de liaisons ds les cristaux = métalliques, covalents, moléculaires. On voit sur cette figure qu'on a une évolution de la nature de la liaison ds la classificat. On va lire de gauche à droite (en ignorant H)

### A) La liaison métallique

On a vu au début de l'année que la liaison covalente peut être décrite par la mise en commun d'électrons se faisant par un recouvrement entre orbitales.

Pour 2 atomes

On va ici se limiter aux OA de valence et on va utiliser la théorie des orbitales moléculaires

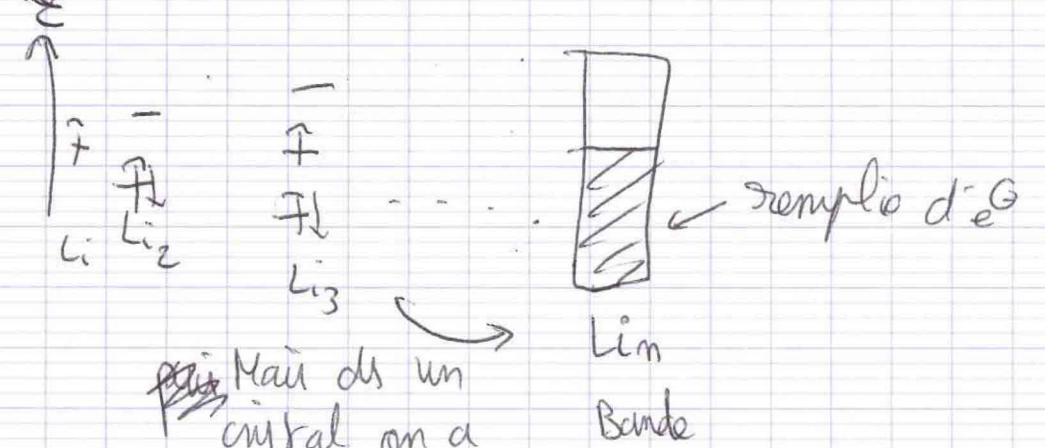
obtenues par combinaison linéaire des O.A.

On Prenons le cas de Li =

Il intervient par son OA de valence 2s =

On a le recouvrement de 2 orbitales 2s qui conduit à la format. de 2 OM = une σ<sub>g</sub> pleine, une σ<sub>u</sub>\* vide.

Si on a 3 atomes de Li =



Mais ds un cristal on a des millions de Li

(N<sub>A</sub> = 10<sup>23</sup>) ⇒ on forme un continuum appelé bande d'énergie

Les électrons se trouvent ds la bande de valence et il y a une bande vide d'électron appelée bande de conduction.

→ on voit qu'on ne peut plus localiser un e<sup>-</sup> en particulier ⇒ e<sup>-</sup> délocaliser sur tout le réseau = caractère communautaire de la liaison métallique.

Si on place le métal ds un champ E, une énergie est donnée aux e<sup>-</sup> de qui passe ds la bande conduct. / niveau vide, e<sup>-</sup> délocaliser ⇒ mobiles ⇒ explique la grande conductivité.

2

On aimerait pouvoir décrire totalement cette liaison métallique mais pour cela il nous faut une grandeur quantitative autre que la conductivité =

enthalpie de sublimation =  $- \Delta_{sub} H^\circ$  car on passe d'un solide avec interactions fortes vers un gaz sans interactions

On voit = énergie de liaison  $\oplus$  élevée pour les métaux de transition ( $\oplus$  gros donc  $\oplus$  de recouvrement donc liaison  $\oplus$  forte).

Remarque =  $W_{sub} H^\circ \oplus$  élevée  $\oplus$  peu volatile  $\oplus$  haut pt de fusion  $\Rightarrow$  lampes à incandescence.

Hoj On a donc vu l'exemple pour les métaux mais on voit que sur cette partie on a plutôt des liaisons covalentes, qu'est ce que c'est, comment on les caractérise?

### B) Cristaux covalents

$\hookrightarrow$  Molécules géantes  $\Rightarrow$  atomes liés par des liaisons covalentes  
\* Vous vous rappelez que lorsqu'on passe de gauche à droite de la classification les électrons sont de  $\oplus$  en  $\oplus$  liés à leur atome d'origine puisque  $X \rightarrow$   
 $\Rightarrow$  la délocalisation est  $\oplus$  faible  
 $\Rightarrow$  liaison covalente et pas métallique.

Quand on descend sur une colonne on voit qu'on passe de covalent à métallique car rayons  $\oplus$  gros  $\Rightarrow$  électrons  $\oplus$  externes  $\oplus$  retenus  $\Rightarrow$   $\oplus$  délocalisés.

De m<sup>e</sup> ici on veut une grandeur quantitative qui mesure la force de la liaison =

$$\Delta_{sub} H^\circ$$

$\hookrightarrow$  valeur très élevée  $\gamma$ . Na avant pour C diamant  $\rightarrow$  assemblage rigide par liaisons covalentes  $\Rightarrow$  grande dureté.

Ici on est plus sur une liaison métallique Rappel = diamant isolant.

Comment on le voit sur le diagramme de bande?



OK  $\rightarrow$  pas possible de faire passer  $e^-$  de bande de conduct.  $\Rightarrow$  pas mobile  $\Rightarrow$  isolant

On reprend notre classification  $\rightarrow$  on va plus  $\oplus$  à droite = cristaux avec liaison moléculaire,

### C) Cristaux moléculaires

Solides friables avec Tps basses ( $I_2$  se sublime facilement)  $\Rightarrow$  suggère une cohésion faible.

Un peu de liaison covalente mais VdW et LH.

3

Car du fluor = X le  $\oplus$  de  $\bar{e}$   
 $\Rightarrow$  se situent bcp les  $e^-$   $\oplus$  orbitales  
peu diffuse  $\Rightarrow$   $\ominus$  de cohésion.  
 $\Rightarrow$  orbitales localisées.

~~les atomes~~  
 $\rightarrow$  les propriétés physico-chimiques des entités  
élémentaires qui le constituent sont conservées  
lors d'un chgt d'état (car chgt des  
propriétés pour les autres due à l'association  
des entités élémentaires).

$\Rightarrow$  On a pu découper la classification  
en 3 blocs en justifiant par des  
notions de rayon atomique et de  
diffusivité des orbitales mais ici  
on a parlé que des corps simples  
quand est-ce des corps composés?

II - Corps composés solides binaires  
A) Energie de liaison et  
solides ioniques

Car classique de solide ionique = NaCl.  
Regarde leur posit. ds le tableau  
périodique  $\Rightarrow$  grandes différences d'électro-négativité  
 $\Rightarrow$  liaison ionique  
~~les atomes~~  $e^-$  localisés (d'où peu  
conducteurs)

De même que précédemment on veut estimer  
l'énergie de ~~liaison~~ cohésion du cristal.

Pour cela  
On définit l'énergie réticulaire.  
On prend l'exemple de NaCl =  
 $NaCl(s) = Na^+(g) + Cl^-(g) \Delta_{ret} H^0$

Cette énergie est estimée grâce à la formule  
de Kapurinski =

~~$E_{ret} = -K \frac{V}{2} \frac{|z_1 z_2|}{r_1 + r_2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$~~   
 ~~$E_{ret} = -K \frac{V}{2} \frac{|z_1 z_2|}{r_1 + r_2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$~~   
 $E_{ret} = -K \frac{V}{2} \frac{|z_1 z_2|}{d_0}$   
↓  
nbs d'atomes  
↓  
Constante de Kapurinski (216 kJ/mol x m)  
↓  
charges partielles des atomes  
↓  
distance séparant les atomes

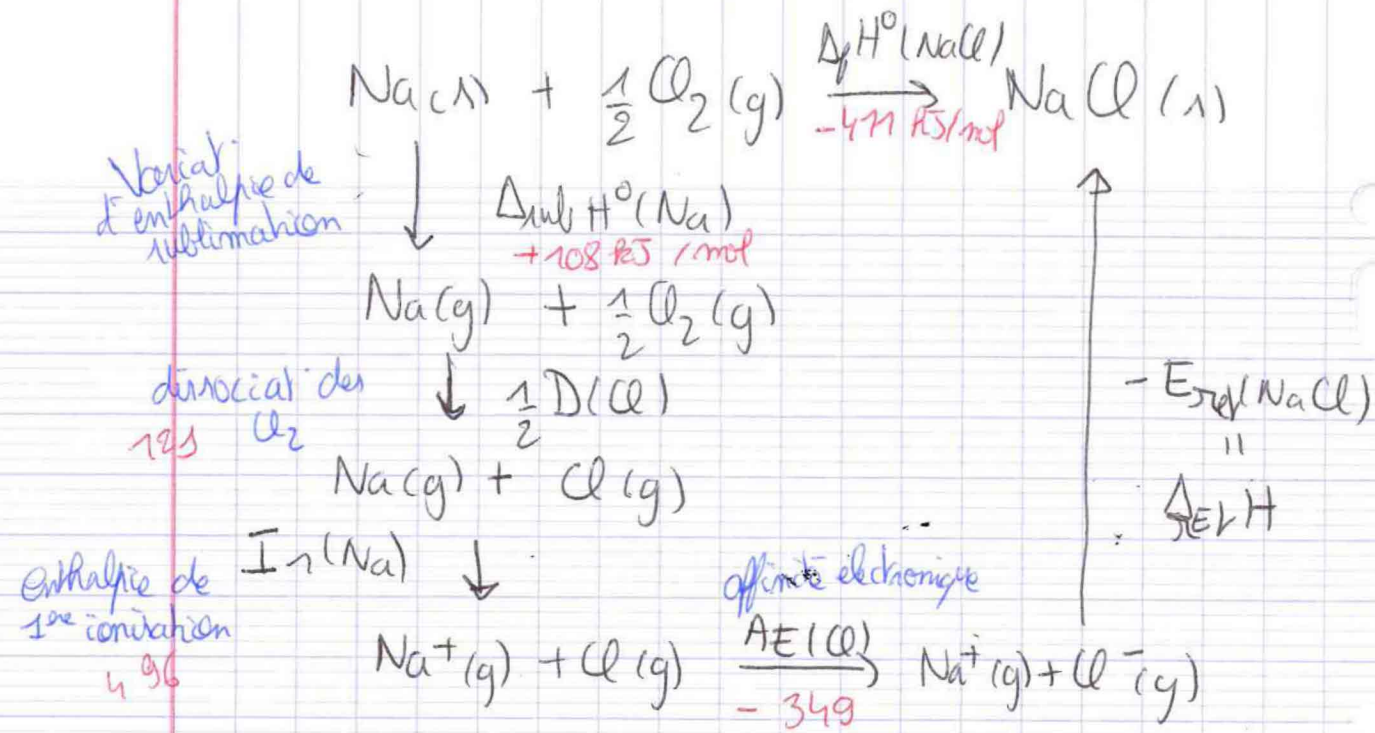
Appliqué à NaCl =  $E_{ret} = 760$  kJ/mol  
 $\Rightarrow$   $\oplus$  forte qu'une liaison covalente

Comment peut-on avoir cette énergie  
de liaison expérimentalement?

$\Delta_{ret} H^0 = -E_{ret}$

$\Rightarrow$  On utilise un outil déjà vu = le cycle de  
Born Haber

4



On applique la loi de Hess =

$$\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}) = \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Na}) + \frac{1}{2} D(\text{Cl}) + I_1(\text{Na}) + AE(\text{Cl}) - E_{\text{ret}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{ret}} = \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Na}) + \frac{1}{2} D(\text{Cl}) + I_1(\text{Na}) + AE(\text{Cl}) - \Delta_f H^\circ(\text{NaCl})$$

$$= 108 + 121 + 496 - 349 + 411$$

$$E_{\text{ret}} = 787 \text{ kJ/mol} \approx 760 \text{ kJ/mol}$$

~~SO~~  
~~covalent~~  
 $\gg 1$

Pour  $\text{AgCl}$  = -707 kJ/mol avec Kapulinski  
 et par expérience = -315 kJ/mol  
 $\Rightarrow$  Pg une telle diff?

### 3) Limites du modèle = l'ioncovallence

Les modèles présentés ne doivent pas nous conduire à penser qu'il existerait 4 états solides de nature  $\neq$  et aux propriétés bien distinctes =  
 Ce sont des **SITUATIONS LIMITES** où on ne fait intervenir qu'une seule interact-  
 En réalité = toujours au  $\ominus \& \oplus$  = VdW. Iyn présents.  
 qu'on néglige généralement devant les autres

Or certains situat = effet des  $\neq$  types de liaison peut se manifester =  
 graphite = VdW entre les feuillets mais atomes liés par des liaisons covalentes.  
 ( $\Rightarrow$  anisotropie de conductivité).

~~ET~~  $\neq$  modèle mais Iyn la m origine de cohésion = delocalisat des  $e^-$ .

**Projection**  
 Pour estimer si un cristal est plutôt ionique ou covalent on peut utiliser le pourcentage d'ionité =  
 $I_{\%} = 100 \times (1 - \exp(-\frac{\Delta X}{4})^2)$   
 $\oplus$  liaison ionique  $\oplus$  X grand  
 $\rightarrow \oplus$  proche de  $\oplus$   
 $\oplus$  I  $\rightarrow$  100%

différence de charge entre  
 $\Delta X \rightarrow +\infty \rightarrow 0$

5

On a une liaison ionique si on a des elem<sup>v</sup> d'electronegativite ≠ ⇒ bloc s et p (montrer sur le tableau).

Pour AgCl = X(Ag) = 1,93 X(Cl) = 3,16

I = 46 %

⇒ liaison ionocovalente = entre ionique et covalente.

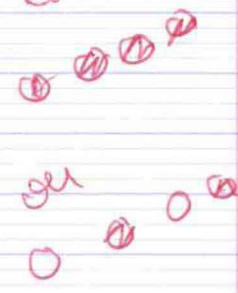
~~Pour avoir de~~

Conclusion =

Ce qu'on a vu ⊕ selon que jamais parfait = pour expliquer = triangle de KETELAAR (project) ⇒ analyse les propriétés du solide ouverture = cycles = bloc s = ionique bloc p = covalent/métal.

orbitales de bloc =

Bandes:



Retour =

→ Définir limite du modèle.

→ Pas faire le cycle de Born-Haber au tableau. (Mun diapo) Kapurinski

→ Faire le passage micro → macro.

énergie de réseau de type Born-Meyer

Kapitinski → ~~tableau~~ projeté

Liaison métallique = écoule délocalisation → conductivité

Commencer par moléculaire → covalent → métallique + insister sur directionnalité des liaisons.

Echelle de Pauling = fluen à 4

Energie orbitales se rapproches car orbitales de ⊕ en ⊕ diffuse et ⊖ directionnelles

Ecart limite ionique = 1,5

Kapurinski = prend pas en compte la géométrie (ds & p)

E<sub>semi-conducteur</sub> = entre 1 et 2.

↳ 1,12 eV Si, 0,66 Germanium, 2,26 eV phosphore de gallium

Bande de 10<sup>-22</sup> eV entre les niveaux d'ε.

Solide avec 2 atomes X proche = <sup>X faible</sup> m<sup>3</sup> propriété solide métallique ↳ Alliages.

X forte = covalent

Hypothèses pour tout = parfait avec condit<sup>510</sup> limites périodiques

gaz noble = vdW (moléculaire)

LH = 90% ionique 10% covalente → Mécanisme par haut de Grotthius

$$r = \frac{n^* r_0}{Z^*}$$

- e<sup>⊖</sup> délocalisé sur atome si proche du niveau d'énergie.

→ Parler alliages en B.

→ Echelles électronegativité

→ tout les modèles sont pour certains

→ Défauts parfait 2 moléculaire