

La liaison chimique à l'état solide

Niveau : L1

Élément imposé : Evolution dans la classification périodique

Biblio :

Chimie³, Burrows

L'indispensable en état solide, Bonardet

L'indispensable en liaison chimie, Bonardet

PCSI, Fosset

Chimie inorganique, Huheey

L'actualité chimique - juil.-août-sept.-oct. 2014 - n° 387-388-389 -> Cristal ? Oh, chimie ! Michel Quarton

Prérequis :

- Orbitales atomiques, orbitales moléculaires,
- Forces intermoléculaires : Van Der Waals et liaisons hydrogènes
- Cristallographie
- évolution des propriétés des atomes dans la classification périodique,
- électronégativité.
- Premier principe de la thermodynamique en chimie : cycles de Hess, enthalpies standard de changement d'état, de formation, ...

Intro pédagogique

Cours intervenant dans le thème de la chimie du solide, à la suite d'un cours sur la cristallographie.

L'objectif de ce cours est de permettre aux élèves de relier les propriétés de solides qu'ils connaissent à la nature des interactions qui assurent la cohésion du solide. Ces interactions peuvent être de différentes natures : covalentes, métalliques, ioniques ou intermoléculaires. On va décrire ces liaisons tout en invitant l'élève à se repérer dans la classification périodique, pour qu'il puisse ensuite anticiper le caractère de la liaison chimique. Ce cours s'appuiera sur une version très simplifiée de la théorie des bandes, cette dernière étant vue plus en détail dans les cours de L3.

Difficultés : ce cours s'appuie sur de nombreux prérequis dans des domaines de la chimie très variés. Une principale difficulté pour l'élève sera d'être capable de mobiliser et réunir toutes ces connaissances de manière ordonnée.

Comprendre que ce sont des modèles -> utilisation du triangle de Van Arkel-Katelaar pour expliquer la différence entre la réalité et les modèles limites

TD : Essayer de prévoir le comportement d'un solide

Intro :

Après avoir vu la cristallographie à l'état solide, c'est-à-dire comment s'organiser le solide, on va continuer à étudier la structure des solides, mais cette fois-ci, nous nous intéresseront aux

interactions qui assurent la cohésion des solides, et aux propriétés qui en découlent. Nous savons que les solides possèdent des propriétés variées : certains conduisent bien la chaleur et l'électricité (cuivre, aluminium) tandis que d'autres non (sel). Les solides peuvent être très résistants (diamant), maléable (cuillères en métal). Certains fondent ou se subliment à température ambiante (eau, diiode) tandis que d'autres fondent à des températures très élevées (diamant, métaux, sel). On cherche dans ce cours à étudier l'influence du type de liaison sur les propriétés du solide

Objectifs : Connaître les différents types de solides et leurs propriétés. Savoir rationaliser les propriétés d'un solide à l'aide de la nature des interactions qui assurent sa cohésion.

On va s'intéresser dans un premier cas au corps simples

Dans un premier temps, on peut émettre l'hypothèse que comme pour les molécules, les solides sont faits de liaisons covalentes. C'est en effet le cas de certains d'entre eux comme par exemple le diamant ou le graphite. On parle de solides covalents.

I) Le solide covalent

Ce type de solide se positionne plus particulièrement dans le tableau périodique dans la partie supérieure droite du bloc p (au-dessus de la diagonale de l'aluminium),

Exemples : carbone diamant, silicium, silice...

Comme vous le savez, les atomes dans une molécule sont liés par des liaisons covalentes. Pour un solide covalent, on va considérer que le cristal est une macromolécule covalente de taille infinie. Par exemple pour le diamant, chaque atome de carbone est lié à 4 autres atomes de carbones, les 4 liaisons étant en tétraèdres. On obtient une maille cubique face centrée avec occupation de la moitié des sites tétraédriques, (slides)

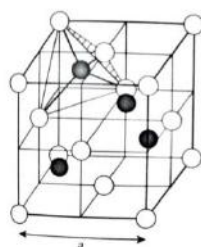


Fig 2 – Représentation éclatée.

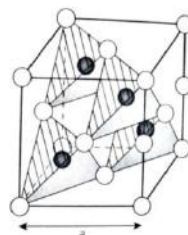
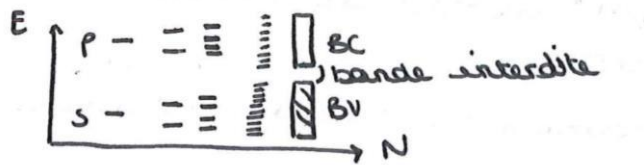


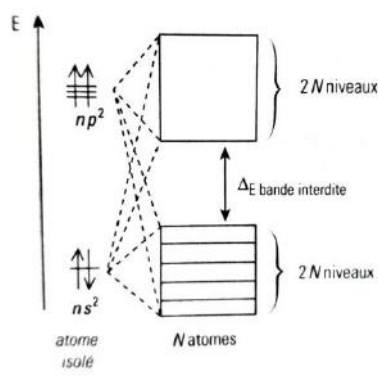
Fig. 3 – Enchaînement des tétraèdres.

Les liaisons covalentes peuvent être décrites à l'aide d'orbitales moléculaires contenant des électrons de valence, on va chercher à l'étendre pour un solide. Pour simplifier, on ne prend que les orbitales s dans un premier temps. La combinaison de 2 orbitales s donne 2 orbitales moléculaires, dont une liante et une antiliante. Ces 2 orbitales décrivent la molécule diatomique. Si on lie maintenant 2 molécules diatomiques, on obtient 4 orbitales, dont 2 liantes et 2 antiliantes. Un solide possède un nombre d'atome infiniment grand, il faut donc répéter l'opération un nombre très important de fois. Finalement, on en vient à perdre la quantification des niveaux énergétiques, et les "orbitales moléculaires" deviennent des "orbitales cristallines". Leur multiplication finie par donner une

structure de bandes larges (en terme énergétique). Si on effectue le même raisonnement on va avoir une bande qui regroupe les orbitales p



On nomme la bande de faible énergie la bande de valence. Celle de haute énergie est nommée bande de conduction. L'écart énergétique est nommé l'énergie de gap. Ainsi, pour le diamant, on a $4N$ orbitales, qui se sépare en deux bandes de $2N$ orbitales, l'une saturée par les $4N$ électrons et l'autre complètement vide. L'écart entre les deux bandes étant trop important, le diamant est un isolant.



De plus, la liaison covalente est directionnelle et forte supérieur à 100 kJ/mol . En conséquence, il est difficile de déplacer des atomes sous contrainte sans compromettre toute la structure. Les solides covalents sont donc en général résistants aux contraintes et non déformables (ils cassent d'un coup), de même il faut chauffer à des températures très élevées pour donc les températures de fusion de ces solides seront élevées aussi (3500 degrés C pour le diamant).

Transition : Si on s'intéresse à la colonne du carbone. comment on peut essayer d'expliquer ces propriétés

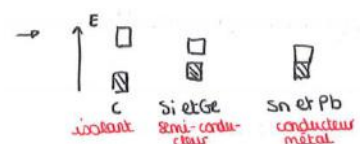
II) Le solide métallique

A) De la liaison covalente à la liaison métallique

Eléments	T fusion ($^{\circ}\text{C}$)	Energie de gap (eV)
C (diamant)	3550	5.5
Si	1410	1.1
Ge	973	0.7
Sn	232	0

Reprenons le diagramme des bandes. Lorsque l'on a introduit la bande correspondant aux orbitales p, on la placée directement au-dessus de la bande s. Seulement les bandes finissent par être si larges qu'elles peuvent se rapprocher et empiéter les unes sur les autres.

Ainsi, si la bande de conduction est très proche de la bande de valence, des électrons pourront passer de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui va leur permettre de conduire l'électricité ou la chaleur. On appellera ces solides des semi-conducteurs (avec E_{gap} inférieur à 3eV), ce qui est le cas pour le silicium et le germanium. Si maintenant la bande correspondant aux orbitales p empiète sur la bande s on a plus qu'une bande qui est partiellement remplie, ce qui décrit le comportement d'un métal.



Comment peut expliquer ces évolutions ? χ diminue \Rightarrow orbitales plus diffuses \Rightarrow liaison entre atomes moins fortes \Rightarrow stabilisation et déstabilisation plus faible \Rightarrow écart BV – BC diminue

Il se passe le même phénomène pour les métaux de transition où bande de valence et la bande de conduction sont directement reliées par une orbitale de valence d. Dans ce cas l'électron est libre de se mouvoir sous forme de nuage électronique délocalisé sur l'ensemble du métal. C'est le modèle du gaz d'électron libre (qui sera approfondit dans un autre cours), ce dernier permet d'assurer la cohésion du solide métallique.

Transition : la liaison métallique est responsable de différentes propriétés.

B) Propriétés du solide métallique

Position dans le tableau : métaux de transition du bloc d, la partie inférieure gauche du bloc p (purs ou en alliage entre eux) et alcalin/alcalino-terreux purs.

Les métaux présentent des conductions électriques et thermiques élevées, comme on a pu l'expliquer grâce au modèle des bandes.

De plus ces derniers sont encore une fois durs puisque la force de la liaison métallique est supérieure à 100 kJ/mol et par conséquent la température de fusion et d'ébullition sont élevée.

Métal	T fusion (°C)	Conductivité (S.m ⁻¹)
Na	98	2×10^7
Mg	651	2.2×10^7
Al	660	3.8×10^7

La malléabilité des métaux est due à la possibilité de glissement par plans au sein du métal. C'est ce qui explique le fait que le sodium peut par exemple être coupé au couteau contrairement au diamant.

Transition : Cependant les composés du bloc s sont rarement trouvés dans la nature sous forme de solide métallique. Ils sont plus connus sous forme de composé binaire (composé d'anions et de cation), comme c'est le cas avec le chlorure de sodium

III) Le solide ionique

Le solide ionique est composé d'ions reliés entre eux par des liaisons ioniques très énergétiques, c'est ce qui assure la cohésion du cristal. On utilise le modèle du cristal parfait qui assimile les ions à des sphères dures indéformables.

On prendra comme exemple le chlorure de sodium. On peut déjà remarquer une caractéristique importante de ces solides. Ils lient entre eux des atomes d'électronégativités très différentes, pour être considéré comme un solide ionique, la différence d'électronégativité doit être supérieure à 1.5. Comme vous le savez l'électronégativité croît sur une ligne et décroît sur une colonne ainsi les solides ioniques seront majoritairement composés d'un cation appartenant aux 2 premières colonnes et d'un anion appartenant aux non métaux et halogène. Ainsi la liaison ionique résulte d'une interaction électrostatique et constitue une liaison forte.

On peut définir une énergie d'interaction (du réseau) via la formule de Kaputinskii, $E_{int} = \frac{kvz^+z^-}{r^+ + r^-}$

Avec z^+z^- qui correspondent aux charges des ions

$r^+ + r^-$ qui sont les rayons ioniques exprimés en pm

v : le nombre d'ions contenus dans l'unité formulaire

k : constante égale à $107900 \text{ pm.kJ.mol}^{-1}$

Si on effectue le calcul pour NaCl :

z^+z^- 1x1

$r^+ + r^-$: 102 et 181

v : 2

k : constante égale à $107900 \text{ pm.kJ.mol}^{-1}$

On obtient 763 kJ/mol

➔ On peut également la calculer à l'aide d'un cycle de Born-Haber (à l'aide de grandeurs de réactions obtenues expérimentalement)

On regarde la réaction de sublimation $\text{NaCl} \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Na}(\text{g})$ dont l'enthalpie de réaction correspond à l'énergie réticulaire.

On connaît l'enthalpie de formation du chlorure de sodium à partir de $\text{Na}(\text{s}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{s})$

Pour cela on va construire un cycle sur lequel on peut appliquer la loi de Hess.

On part de la réaction dont on connaît l'enthalpie de formation

Pour se faire on décompose la réaction en 5 étapes :

- Sublimation du sodium
- Dissociation de la molécule de dichlore
- Ionisation de Na
- Addition d'un électron au chlore
- Combinaison des deux espèces en forme gaz pour former le cristal solide

On trouve une valeur de 787 kJ/mol

On peut donc comparer les deux énergies : l'énergie réticulaire (787 kJ.mol^{-1}) et l'énergie électrostatique (762 kJ.mol^{-1}). Les deux sont très proches donc le modèle du cristal ionique parfait décrit bien le cristal NaCl.

La valeur obtenue pour l'énergie de réticulation montre encore une fois que la liaison ionique est une liaison forte, ainsi elle sera difficile à rompre. Pour faire fondre le cristal ionique il faut briser

toutes les liaisons ioniques très énergétiques ce qui est difficile, cela permet d'expliquer leur température de fusion élevée, de plus il s'agit encore de solide dur et cassants.

Conductivité : les électrons sont localisés sur les ions et ne sont pas mis en communs, donc ils ne peuvent pas conduire le courant. Les ions sont fixes dans le réseau donc ne conduisent pas non plus le courant. Les solides ioniques sont donc des isolants sauf si ils sont fondus ou en solution aqueuse.

Solubilité : les solides ioniques sont très solubles dans l'eau. C'est parce que l'eau, en les solvant, leur offre des interactions coulombiennes plus nombreuses donc les ions sont plus stables solvatés que dans le réseau.

Transition : Jusqu'ici nous avons étudié des solides résultants de liaisons fortes. Toutefois certains solides sont issus des interactions faibles : ce sont les solides moléculaires. Ces derniers s'appuient sur les interactions faibles comme les liaisons de Van Der Waals ou les liaisons hydrogènes.

IV) Les solides moléculaires (partie bonus)

Position dans le tableau : gaz nobles et molécules de petite taille formées par des halogènes et/ou des hydrogènes et/ou des éléments de la partie supérieure droite du bloc p (oxygène, azote, carbone).

Pour un composé monoélémentaires, les interactions qui permettent de former le solide moléculaire sont les interactions de Van Der Waals. Elles sont plutôt faibles (quelques kJ/mol) donc ces solides ne se forment qu'à très basse température, et se subliment à température ambiante. Ils sont très friables, et complètement isolants.

Toutefois ces solides cristallisent sous forme de mailles ordonnées, comme les solides ioniques, métalliques ou covalents. Le diiode par exemple cristallise selon une maille dite orthorhombique.

Vous connaissez tous un solide moléculaire en effet l'eau sous forme solide (glace) est un solide moléculaire. On fait intervenir une autre interaction en plus de VdW, il s'agit des liaisons hydrogène s (10-25 kJ/mol). Dans le cas de la glace, l'eau cristallise sous une forme qui ressemble fortement à celle du diamant.

Conclusion

Durant ce cours nous avons pu voir les différentes propriétés des solides en fonction du type de liaison. Toutefois, il y a de nombreux cas où les composés solides ne peuvent pas être rigoureusement classés dans les modèles types proposés. Pour cela on mieux comprendre cela -> triangle de Van Arkel-Katelaar.

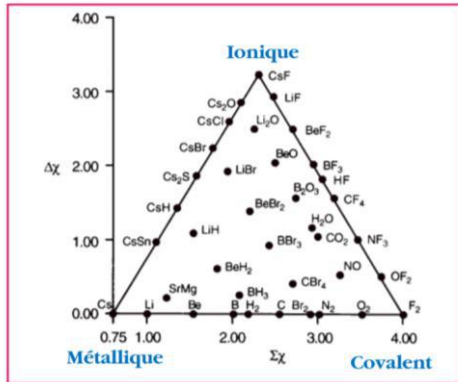


Figure 7 - Exemple de triangulation des liaisons basée uniquement sur la différence $\Delta\chi$ et l'électronégativité moyenne $\Sigma\chi$ des éléments dans les composés [14].

MODELE GAZ ELECTRON LIBRE : les métaux comme étant composé de cation baignant dans une "mer" d'électrons. Ces électrons ne sont autres que les électrons des atomes métalliques, qui par une force d'attraction des autres atomes, sont arrachés à leur atomes d'origine.

Deux hypothèses importantes : — les porteurs de charge sont les électrons qui constituent un gaz auquel on peut appliquer la théorie cinétique ; — les porteurs de charge positive, beaucoup plus lourds, peuvent être considérés comme immobiles. C'est ce "fluide d'électrons" qui assure la cohésion de ce solide : on parle de liaisons métalliques (ce sont des liaisons dites "communautaires"). Cette liaison forte provient de l'attraction entre ces électrons et les cations. Contrairement aux liaisons covalentes, les liaisons métalliques se répercutent à plusieurs atomes de distance

Question :

- Qu'est ce que l'énergie de cohésion ?
On peut la relier à l'enthalpie de de sublimation. En effet à l'état gazeux, il n'y a plus d'interactions -> toutefois la fusion peut donner un ordre d'idée de la cohésion
- Est-ce qu'il y a un lien avec la température ?
Oui si on la relie avec l'enthalpie libre $G = H - TS$
- Quelle autre grandeur intervient ici ?
L'entropie, plus la température de changement d'état est élevée plus la part entropique sera faible.
- Quelle échelle utilise-t-on pour juger de la dureté ou la mollesse ?
Echelle de mohs. L'échelle de Mohs fut inventée en 1812 par le minéralogiste allemand Friedrich Mohs afin de mesurer la dureté des minéraux. Elle est basée sur dix minéraux facilement disponibles (du talc au diamant)
- Le carbone graphite est friable pourquoi puisque c'est un solide covalent ?
Il a une structure lamellaire, faible cohésion entre les feuillets (liaison VdW)
- Pourquoi il existe des métaux liquides ?

Effets relativistes des électrons. Exemple le gallium, le mercure

- Réexplication pourquoi le gap diminue dans le diagramme des bandes ?
Les orbitales sont moins directionnelles les unes vers les autres car plus diffuse, ainsi les énergies d'interactions diminuent et les bandes se rapprochent (analogie HO, BV)
- Où se situent les solides métalliques dans le tableau périodique ?
Dans la partie où la moyenne de l'électronégativité est basse sinon on a un solide covalent
- Pourquoi l'électronégativité réaugmente après le silicium (dans la colonne du carbone)?
Les électrons d'écrantent faiblement le noyau donc les électrons sont attirés
- Pourquoi avoir utilisé Kaputinski ?
Il s'agit de la formule la plus simple qui ne prend pas en compte les géométries.
- Et Born-landé ?
On utilise la constante de Madelung qui prend en compte les interactions dans la maille, plus difficile à calculer.