

L 88 Titre : La liaison chimique à l'état solide, évolution dans la classification périodique (on se limitera aux corps simples et aux corps composés de deux éléments)

Présentée par : Agathe Legendre

Correcteur : Jean-François Olivier

Date : 21/01/2021

Compte-rendu leçon correcteur

Le compte-rendu est construit comme tel :

1. Rappels : introduction du sujet, des principaux éléments et définitions qui doivent être incluses dans la leçon,
2. Notions : rappel de toutes les notions découlant des principaux éléments introduits dans la leçon. Les exemples phares et expériences à avoir en tête pour aborder sereinement la leçon et la séance de question. Ce n'est pas une correction de la leçon, mais plutôt un *glossaire de schéma* et de *mots-clés*.
3. Avis sur le plan proposé : comporte la *correction de la leçon*, c'est-à-dire une modification des exemples, de la structure, etc si cela semble nécessaire/
4. Discussion sur des *points spécifiques* de la leçon : le contenu de cette section est lié aux discussions réalisées avec les étudiants.

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon est extrêmement difficile puisqu'elle vous force à aborder deux concepts complexes. En premier la liaison chimique, un concept le plus souvent énigmatique avec des dizaines d'explications, le plus souvent de l'ordre de l'affabulation mystique. La liaison chimique se présente sous diverses formes : ionicité, covalence, dative, hydrogènes, van der Waals, etc et fait appel à des formalismes divers, tant par leur nature classique (électrostatique) / quantique (orbitale, polarisabilité, ...) que par leur représentation usuelles (Lewis, orbitales, ...)

D'autre part, il est nécessaire de trouver un critère pour discuter de l'évolution de la liaison chimique au sein d'un solide. L'unique critère accessible à l'agrégation est l'*électronégativité*, laquelle permet d'expliquer l'évolution autour de trois pôles :

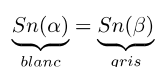
- la liaison ionique,
- la liaison covalente,
- la liaison métallique.

L'évolution de l'électronégativité au sein du tableau périodique est connue, ce qui permet d'interpréter l'évolution des paramètres au sein d'une famille ou d'une période.

Cependant, ce critère doit être utilisé avec prudence, son emploi doit être principalement réalisé

- au sein des éléments du *groupe principal* représentés à droite,
- en connaissance des *limites intrinsèques* de cette analyse : une *variété allotropique* n'est définie qu'à une pression et une température donnée. Un élément peut passer d'un comportement plutôt métallique à un comportement plutôt covalent lors d'une transition de phase.

ex [SCF] : Lorsque l'étain est au-dessus la température de 13°C, il subit une transition allotropique qui le fait passer d'un caractère covalent (isolant) à métallique (conducteur).



C'est ce que l'on appelle la *peste de l'étain*.

L'utilisation des *cristaux moléculaires* est *déconseillée* dans cette leçon car ils sont composés de liaisons chimiques de natures différentes. Leur évolution ne peut être décrite simplement par l'électronégativité.

Plusieurs difficultés sont immédiatement à mettre en avant :

- le concept de *liaison chimique* : la liaison chimique est souvent définie comme une mise en commun d'électron (la distinction n'est pas claire pour nombre de personnes avec la covalence). Les interactions de type ionique, vdW sont considérées par nombre comme des interactions *physiques* (ex : la distinction entre adsorption physique et chimique par exemple). En fonction de la spécialité universitaire du jury face à vous, le risque est d'avoir des interprétations très différentes.

Alors comment définir la liaison chimique ? Comme toujours IUPAC [IUPAC] apporte une définition simple :

« Lorsque des forces agissant entre deux atomes ou groupes d'atomes conduisent à la formation d'une **entité moléculaire indépendante stable (1)**, une *liaison chimique* est considérée comme existant entre ces atomes ou groupes. La principale caractéristique d'une liaison dans une molécule est l'existence d'une **région entre les noyaux de contours de potentiel constants (2)** qui permet à l'énergie potentielle de s'améliorer sensiblement par contraction atomique au détriment d'une faible augmentation de l'énergie cinétique. De multiples exemples peuvent être donnés : la liaison dirigée des composés organiques, la liaison ionique de NaCl, les liaisons datives des aqua-complexes (ex : $Al(H_2O)_6$), les interactions faibles (ex : dimérisation de O_2 en O_4) »

Au bilan, tous les types de liaisons et d'interactions peuvent être considérés comme faisant partie de la famille *liaison chimique*, y compris ce que nombre de personnes classent dans les interactions physiques. Il faudra rester ouvert aux éventuels débats sur le sujet.

Cette leçon appelle à avoir une certaine maîtrise des l'histoire scientifique associée à la liaison chimique (c'est quand même la clef de notre discipline) qui ont permis de comprendre la nature de la liaison chimique. Parmi ceux-ci, les deux grands noms à absolument connaître sont :

- G. Lewis : Il a apporté de nombreuses contributions sur la liaison chimique :
 - 1904 : règle de l'octet,

H		Main Group Elements						He	
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	<div>Metals</div> <div>Metalloids</div> <div>Non-Metals</div>							

- number of electrons in the atomic shell. Thus we may write $\text{H}:\text{H}$, $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$, $\text{H}:\ddot{\text{I}}:$, $:\ddot{\text{I}}:$, but we shall see that in many cases such a formula represents only one of the numerous extreme tautomeric forms.

Il faut en premier lieu et avant tout souligner l'*origine de cohésion des modèles* des différents pôles. Parmi les options ci-dessous, il faut choisir celles

en adéquation avec le niveau de votre leçon.

Solide	Modèle	Exemple de système modèle
Ionique	Coulomb	Calcul de la constante de Madelung, cycle de Born-Haber
Métal	Modèle de l'électron (quasi-)libre	Modèle de Drude Modèle de Drude-Sommerfeld : électron libre
Covalent	Diagrammes orbitales	Modèle de la chaîne H-H.....H en 1D

Attention au modèle de l'électron libre. A mon sens, il est beaucoup trop « physique » pour le jury de chimie. Son emploi pourrait vous être reproché bien qu'il soit *essentiel dans la description des métaux*. Un modèle de bande simple reste la meilleure manière de comparer métaux et covalents sans avoir à rentrer dans les détails.

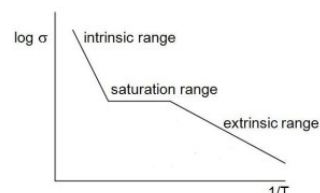
L'extension au bloc d est de nouveau déconseillé, car il faudrait faire le lien entre l'évolution des paramètres du champ cristallin (Δ , P) avec l'évolution des grandeurs du tableau périodique (périlleux à réaliser en temps trop limité sauf si vous êtes fin connaisseur).

L'important est d'illustrer les *propriétés limites* attendues pour les différents pôles. Un rappel des grandes idées pour les différents pôles est réalisé ci-dessous :

- conductivité électrique** - σ : Plusieurs niveaux de comparaison sont possibles.
 - Comparer les *ordres de grandeurs de conductivité* et montrer les caractères *conducteurs/isolants*. Possibilité de faire le lien avec le mécanisme de conductivité électrique :
 - ionique : diffusion des ions (différents mécanismes existent, basés sur l'existence d'impureté en général) ,
 - métaux-covalents : conductivité électronique. Dans ce cas, l'emploi du modèle de bande et l'explication par le gap entre la bande de covalence et la bande de valence est l'explication la plus simple.
 - Montrer la *différence de comportement de la conductivité électrique avec la température entre deux éléments* (loi de Matthiessen) :
 - Cristaux covalents (isolants) : Conductivité électrique augmente avec la température (domaine intrinsèque du semi-conducteur intrinsèque.),
 - Métaux (conducteurs) : Conductivité électrique diminue avec la température.

Ces tendances inverses peuvent être relativisées avec les mains.

Les cristaux ioniques sont un peu particulier. Ils sont peu conducteurs mais deviennent *fortement conducteurs* sous forme de liquide ionique après fusion.



- propriétés mécaniques** - module d'Young E : montrer la différence de comportement,
 - métal - *ductile et malléable* - liaisons non dirigées
 - covalent - *dur et cassant* - liaisons dirigées.
 - ioniques - *fragile* - cohésion assurée par le respect d'un enchaînement ... + - + - + ... entre proches voisins
- propriétés thermiques** - température de fusion T_f : comparer les ordres de grandeurs de température de fusion afin de montrer la différence de cohésion entre les différents pôles.

Evolution de la conductivité d'un semi-conducteur dopé.

Les autres propriétés sont beaucoup plus complexes à aborder pendant la leçon. Cependant, il faut s'attendre à des questions dessus :

- propriétés optiques** :
 - dans les métaux, les propriétés de réflectance des métaux / d'éclat métallique font appel à énormément de concept d'électromagnétisme (fréquence plasmon, longueur de peau, ...) qui sortent du cadre de la présentation. Cependant, il n'est pas impossible d'avoir ce genre de question pendant la séance de torture qui suit.
 - dans les cristaux ioniques (i) / moléculaires (m) : plusieurs origines différentes peuvent être identifiées
 - m : la théorie du champ de ligand - transitions électroniques d-d,
 - transferts de charges
 - centres colorés
- conductivité thermique** : souligner la différence de mécanisme entre les solides covalents - solides métalliques.
 - dans les métaux, il y a deux origines à la conductivité thermique que sont les phonons (modes collectifs de vibration du réseau) et les électrons (qui transportent aussi une énergie cinétique, donc de l'énergie thermique)

$$\lambda = \lambda_p + \lambda_o$$

Cette relation intime entre transport et de chaleur est mise en évidence par Wiedemann & Franz (1853) :

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = L$$

où L est une constante, indépendante de la température, appelée constante de Lorentz. Cette loi est très importante. Elle porte l'idée fondamentale que dans un métal, les électrons transportent les charges mais aussi l'énergie.

Metal	$L \times 10^8 \text{ watt-ohm/deg}^2$	
	0°C	100°C
Ag	2.31	2.37
Au	2.35	2.40
Cd	2.42	2.43
Cu	2.23	2.33
Mo	2.61	2.79

Constante de L dans les métaux [tiré du Kittel, Chp 6, Free Electron Gaz]

- dans les autres cristaux, il y a trop *peu d'électrons libres*. Les phonons sont à l'origine de la conductivité thermique.
- autre possibilités** : capacité thermique, propriétés magnétiques, propriétés thermoélectriques, ... mais je ne pense que le jury puisse partir sur ça.

Bien sûr, il ne s'agit pas de faire un état de l'art des propriétés, mais de comparer des éléments chimiques entre eux (si possible au sein d'une famille ou au sein d'une période).

Le dernier point important de cette leçon est d'illustrer l'écart entre *modèle* et *réalité*. Aucun système est purement ionique/.../covalent, il y a un écart à modèle. Le calcul de l'énergie réticulaire par un cycle de Born-Haber et sa comparaison aux valeurs expérimentales est la façon la plus simple d'illustrer cet écart. ex : *NaCl est quasi ionique* alors qu'*AgCl est entre ionicité et covalence*.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples :

Niveau : L2

Pré-requis:

- Le tableau périodique : familles, périodes, blocs s-p-d-f,
- Électronégativité, **rayon atomique**,
- Forces intermoléculaires,
- Cristallographie (vocabulaire),
- Cycle thermodynamique,
- Théorie des bandes.

I/ Corps simples **Les modèles limites de la liaison chimique dans les solides**

1. Solides métalliques
2. Solides covalents
3. Solides moléculaires **ioniques**

II/ Corps à deux éléments **Solide réels : une évolution entre les différents modèles au sein du tableau périodique**

1. Grand $\Delta\chi$
2. Faible $\Delta\chi$
3. Prédiction de la nature de la liaison à partir de l'électronégativité

L'architecture du plan est adéquat dans ses grandes lignes. A l'heure actuelle, le *triangle de Katelaar* apparaît tardivement alors qu'il constitue le fil conducteur de cette leçon. La première partie constitue à poser les différents pôles de ce triangle (l'ionique en TD). La deuxième partie constitue à analyser les solutions solides binaires au travers de leurs liaisons. L'agrégative construit les échelles d'électronégativité $|\Delta\chi|$ et $\bar{\chi}$ qui permettent de savoir quel est le pôle dominant.

En terme de discours, inclure les solides moléculaires me semble dangereux. Le titre invite à discuter de l'évolution de la *liaison chimique dans le tableau périodique*. Plusieurs arguments immédiats peuvent être mis en valeur :

- les solides moléculaires sont des solides dont la cohésion est due à des liaisons covalentes et des interactions moléculaires faibles, le plus souvent de type liaison hydrogène ou van Der Waals. Les interactions faibles ne sont pas à discuter dans cette leçon, ce qui exclut l'étude des solides moléculaires,
- Les solides moléculaires ne résultent pas d'une variation continue d'une propriété au sein du tableau périodique. Ce sont les fonctions chimiques qui déterminent les interactions existantes (cycle benzénique ou fonctions alcènes $\rightarrow \pi$ stacking, ...)

Rq : La liaison ionique est un peu différente des autres interactions faibles. Les liaisons hétérolytiques présentent toutes un caractère ionique plus ou moins marqué. L'ionité absolue n'est qu'un cas limite de la liaison covalente, chose que le triangle de Katelaar met en valeur.

Les corrections au plan sont incluses en **jaune**.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Les commentaires ci-dessous sont en lien avec la leçon ou liés aux questions/discussions réalisées avec les étudiants pendant la séance de question. Hors contexte, ils n'ont aucun sens :) !

- **Échelles d'électronégativité :**

Il faut connaître les principales échelles d'électronégativité et leurs origines. Ce sont des questions typiques. Les trois échelles ci-dessous sont les plus fréquentes, mais il en existe toute une arborescence.

1. Pauling : Modèle basé sur la comparaison des énergies de dissociations standard en phase gazeuse.

$$|\chi_A - \chi_B| \propto \sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}}}$$

2. Mulliken : Échelle basée le calcul de l'énergie de première ionisation I_p et sur l'affinité électronique A_e d'une molécule AB

$$\chi = \frac{I_p + A_e}{2}$$

3. Allred-Rochow : Echelle électrostatique basée sur le modèle de Slater (charge effective Z_{eff}) et sur le calcul des rayons de covalence r_{cov} .

$$\chi = A + B \frac{Z_{eff}}{r_{cov}^2}$$

La meilleure des lectures pour se défendre sur les échelles d'électronégativité et la définition des différents rayons restent *le premier chapitre du Marruco*.

- **Une échelle de ionité théorique : l'échelle de Pauling**

Pour calculer l'ionité, il faudrait faire un calcul quantique complet, extraire les densités électroniques sur toutes les orbitales occupées et calculer les charges atomiques. Aucun doute, quelque chose de toujours compliqué, même aujourd'hui.

A l'agrégation, on fait appel à l'ionicté de Pauling pour calculer le pourcentage d'ionicté d'une liaison chimique, de formule :

$$I = 1 - \exp\left(-\frac{|\Delta\chi|^2}{4}\right)$$

Cette formule repose sur un modèle extrêmement simplifié. Comment Pauling a fait ? Il a utilisé les valeurs des dipôles moléculaires, connues à l'époque, dans la série des acides halohydriques :

Grandeurs/HX	HF	HCl	HBr	HI
$l_{HX} [pm]$	91.7	127.4	141.4	160.9
$\mu [D]$	1.82	1.10	0.83	0.45
$\delta [\%]$	41.3	18.0	12.2	5.83

Calculs d'ionicté réalisés à partir de la longueur de liaison et du moment dipolaire [cervelle de JF]

Ensuite, il a cherché une formule analytique capable de faire le lien de corréler les valeurs ci-dessus avec son échelle d'électronégativité, répondant aux propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} I(\chi_A, \chi_B) &\in [0, 1] \\ I(\chi_A, \chi_B) &= I(\chi_B, \chi_A) \\ I(\Delta\chi \rightarrow 0) &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

Il se trouve que la forme analytique proposée répond à ces propriétés et est corrélée avec les mesures réalisées sur les acides halohydriques (le /4 vient juste de la régression) :

Grandeurs/HX	HF	HCl	HBr	HI
$\chi(X)$	3.98	3.16	2.96	2.66
$I [\%]$	54.7	20.6	13.4	5.15

Ionicté calculé à l'aide du modèle de Pauling.

Il se trouve que son modèle rationalise qualitativement le comportement observé sur d'autres couples A-B (série des alcalins-halogènes, ...) :

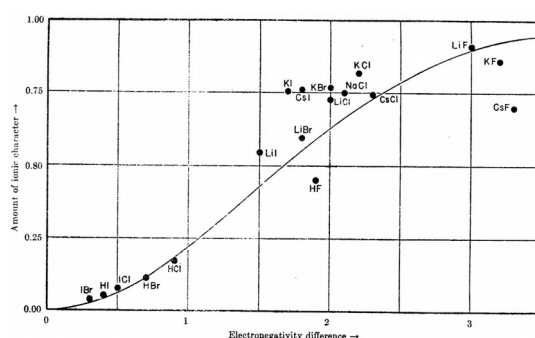


Figure tiré de *The Nature of Chemical Bond*, L. Pauling.

Cependant ce modèle n'est pas quantitatif comme vous pouvez le voir lorsque l'on s'écarte des acides halohydriques. Même si vous devez l'utiliser, il faut connaître ses limites !

Le piège de l'ionicté vs électrostatique :

L'existence de l'ionicté d'une liaison a tendance à être interprété par les agrégatifs en terme de *différence d'électronégativité*. Certes, ce critère est fondamental mais il ne signifie par qu'une liaison covalente de type A-A n'est pas ionique. Pour citer un morceau de titre d'un article de P. Chaquin : *En tout cas, électrostatique*. La *liaison covalente* est avant tout de l'*électrostatique* ! Peu importe ce que l'on peut raconter, la chimie est fondamentalement de l'électrostatique enrobé de mécanique quantique.

Pour être capable de se défendre si vous affirmez ça devant des personnes récalcitrantes, la représentation la plus simple est celle du *dihydrogène*. La *formule de Lewis* n'est pas une représentation exacte de la structure électronique de H_2 . H_2 est la superposition de trois états de valence, appelées les formes de *Heitler & London*, du nom des deux chercheurs qui ont travaillé dessus :

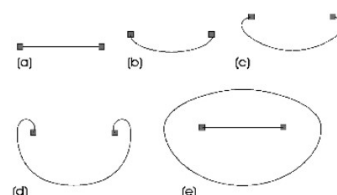
$$H_A - H_B = c_0(H_A^+, H_B^-) + c_1(H_A^-, H_B^+) + c_2(H_A - H_B)$$

Pour décrire un objet quantique aussi simple que H_2 nécessite d'inclure *deux formes purement ioniques*.

Sources de dislocations :

Lorsqu'un matériau est soumis volontairement à une contrainte, des dislocations sont formées. Il existe de très nombreux mécanismes de dislocations, mais la majorité obéissent à ce schéma global :

- le solide dispose de déformations pré-existantes (a),
- la contrainte exercée étend la dislocation dans le réseau afin de dissiper l'énergie fournie par la force extérieure (b-c-d),
- lorsque la dislocation en rencontre une autre, il se forme un point d'arrêt. Le système ne peut plus dissiper l'énergie en étendant cette dislocation et va dissiper l'excès d'énergie en créant de nouvelles dislocations qui vont elles-mêmes s'étendre (e).
- Ainsi de suite ...



Au bilan, le travail mécanique va multiplier la *densité volumique de dislocations* dans le réseau. Si celle-ci devient trop importante, le matériau finit par devenir cassant.

tiré de *Understanding Solids*, Richard Tilley, Wiley, 2004 (pas adapté pour l'agrégation, niveau M2).

Bibliographie :

- **Sites**

https://scilearn.sydney.edu.au/fychemistry/calculators/lattice_energy.shtml : Calculateur de l'université de Sydney permettant d'estimer l'énergie réticulaire pour différents mélanges binaires.

<https://virtual-museum.soils.wisc.edu/> : Si on veut avoir rapidement une structure chimique (aussi dans les options avec le calculateur de l'université de Sydney).

https://www.meta-synthesis.com/webbook/37_ak/triangles.php : Ce site contient de très nombreux triangle de Katelaar qui peuvent vous permettre de placer vos comparaisons au sein d'une famille/période directement sur votre fil rouge.

- **Ressources**

PC/PC* Chimie Tout-en-un / autre livre de CPGE : Trame générale de l'approche niveau L2,

H-Prépa, ancien programme : le livre de CPGE le plus complet sur le sujet,

Cours de chimie, Tome 2, J. Bottin & J.-C. Mallet : les principaux procédés industriels de chimie générale y sont largement décrits.

Chimie des solides, J.-F. Marucco : le livre le plus complet et le plus approprié à l'agrégation en chimie du solide,

Introduction à la chimie du solide, L. Smart & E. Moore : le livre qui complète le mieux le Marucco,

Chimie du solide, J.-P. Boilot : Cours extrêmement complet qui contient énormément d'information tirés de nombreux ouvrages. Il est extrêmement approprié pour l'agrégation.

Usuel de chimie général et minérale, M. Bernard & F. Busnot : de nombreuses données de chimie générale y sont rassemblées, ce qui peut compléter les données manquantes.

Liaison(s) chimique(s) : Forces ou énergie ? En tout cas, électrostatique ! Patrick Chaquin, Claudine Gutlé & Peter Reinhardt, Avril 2014, n° 384 : Je conseille sa lecture pour ceux qui veulent bien comprendre le concept de liaison chimique.

A Quantitative van Arkel Diagram, W. B. Jensen, JCE, Vol. 72, N°5, Mai 1995 : Contient tout une panoplie de triangles avec des éléments chimiques placés dessus, devant vous aider à créer un solide fil rouge dans votre leçon.