

Biblio: - L'indispensable en liaisons chimiques, Dumas fiche 16

- Tout-en-un, PCSI, Fosset
- Chemical principles, Atkins
- Introduction to solid state, Kittel
- cours liaisons chimiques, univ. Strasbourg + cours P. Verot
- Chimie des solides, Pauwels
- Chimie<sup>3</sup>, Burrows

## I) La liaison ionique

### A) Formation et définitions

ex: NaCl L'indisp. 70-71 + Atkins p 58-59 + calcul E de format

↳ DX très grde. ⇒ format ⇒ 2 ions de charges opposées

→ Force électrostatique de Coulomb:  $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$

\* Moment dipolaire:  $\mu = |q|d$  charge dist. ⇒ charges nm  
P. Debye ⇒  $\mu_0 = 48 \frac{q}{e} d$  (en debye) cours univ. Strasbourg  
(PN 1936)

ex: HBr cf cours Strasbourg

\* Ionicité: selon IUPAC:  $= 1 - e^{-\frac{(X_A - X_B)^2}{4}}$  loi empiriq  
et Pauling electroneg. de Pauling  
ou exp<sup>act</sup>  $= \frac{\mu_{exp}}{\mu_{thé}} = \frac{\mu_{exp}}{|q|d}$  (illustrat. The crystal chem of the ionic bond, M.O. no)

\* Rayon ionique: dist. ⇒ cations et anions dans un cristal ionique

Rq: → contrairem<sup>t</sup> à l. cov.; l. ionq = non direct<sup>o</sup>.



## B) Le solide ionique (Fasset p 658, image Atkins p 60)

- \* Prop:  $\rightarrow$  fragiles et dureté variable
  - $\rightarrow$  fble conductivité électq
  - $\rightarrow$  se dissocient ds liqdes polaires
  - $\rightarrow$  fble dilatat et  $T_{fus}$  g $\ddot{e}$ r élevée

### \* Modèle structural:

Rup (modèle le  $\oplus$  simple):  $\rightarrow E_{min}$   
 $\rightarrow$  ions = sph. dures ac charge déf.

### \* $E_{pot}^e$ d'interact coulombienne (dém<sup>o</sup> Atkins p 60-61):

$$E_{\uparrow} = M \frac{N_A z^+ z^- e^2}{4\pi \epsilon_0 R_0}$$

$\rightarrow$  pt min qd  $R_0 \rightarrow 0 \rightarrow$  il y a une  $E$  repulsive (Fasset)  
 $\rightarrow$  dist  $\rightarrow$  2 ions voisins  
 $\rightarrow$  cste de Madelung (d $\ddot{e}$ pd struct cristalline)

\* Energie réticulaire:  $E$  nécessaire pour décomp. une mole d'un solide cristallisé en ses constituants en l'gaz.

$\rightarrow$  Equat<sup>n</sup> de Born-Landé:  $E = - \frac{N_A M z^+ z^- e^2}{4\pi \epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$  ex: l'indisp.  
(Wikipédia)

$\rightarrow$  fact. de Born ( $\in [5, 12]$ ) d $\ddot{e}$ tr. théor<sup>iq</sup> ou exp<sup>al</sup> par mesure de compress. du solide  
 $\rightarrow$  d $\ddot{e}$ pd de la charge des ions et de leur polarisabilité.

## II) Réseaux et liaison métallique détails Parrucco p 115-139

### A) Solide métallique

+ cours P. Vérot  
(Fasset p 656-657)

- \* Prop: (= def état métall<sup>q</sup>):
  - ductile, malléable et tenace
  - $\pi$  g $\ddot{e}$ néral<sup>r</sup>  $\uparrow$
  - opaque au rayonnem<sup>r</sup> EM et pouvoir réflécheur
  - g $\ddot{e}$ de conduct. électq et thq (et  $\propto$  qd  $T \uparrow$ )
  - $E$  1<sup>re</sup> ionisat fble; réducteurs

\* Rayon métallique: rayon de l'atome de un solide métallique.



\* Modèle structural :

\* Modèle de Drude - Lorentz (= modèle du gaz d' $e^-$ ) = empilement régulier de cations dans un gaz d' $e^-$ .

Cohésion due à des l. fortes non orientées et non localisées.

→ explique la grande conduct.  $\sigma_{dc}$  et  $\sigma_{hf}$  et pouvoir réflecteur

→ explique prop méca

(modèle des bandes : cf C))

B) Energie de la liaison métallique ( $\approx \Sigma_{\text{cor.}}$ )

↳ estimée à partir de l'enthalpie de sublimat (ou d'atomisation) =  $\Sigma$  à fournir à 25°C, sous 1 bar, à 1 mole de solide pour la vaporiser ( $\Pi(s) \rightarrow \Pi(g)$ )

Rq: Il y a une corrélat quasi linéaire  $\rightarrow \Delta_{\text{atom}} H^\circ$  et  $T_{\text{et}}$ .

C) Approche succincte de la th. des bandes ( $Z'$  indep.) cours P. Verot)

→ décrit des caract conduct. ; semi-conduct ou isolant des solides.

\* Alcalins : → bande à  $1/2$  remplie → conduct. → métal.

\* Alcalino-terreux : chevauchement bande ns (total<sup>+</sup> remplie) et np → conduct → métal

\* Non métaux : gap entre bande de valence et bande de conduction.

↳  $1/2$ -conduct. : gap assez faible ( $\approx < 4 \text{ eV}$ ) →  $e^-$  peuvent passer d'une bande à l'autre grâce à l' $\Sigma k_B T$  ( $k_B T$ ) → conduct. ↑ ac T.

D) Descript dans le modèle du cristal parfait

Atkins p 182-184

Chimie<sup>3</sup> p 222 (Barrois)

Bibli: descript des élém<sup>ts</sup>/gros : Atkins chap 15.