

Fiche scientifique

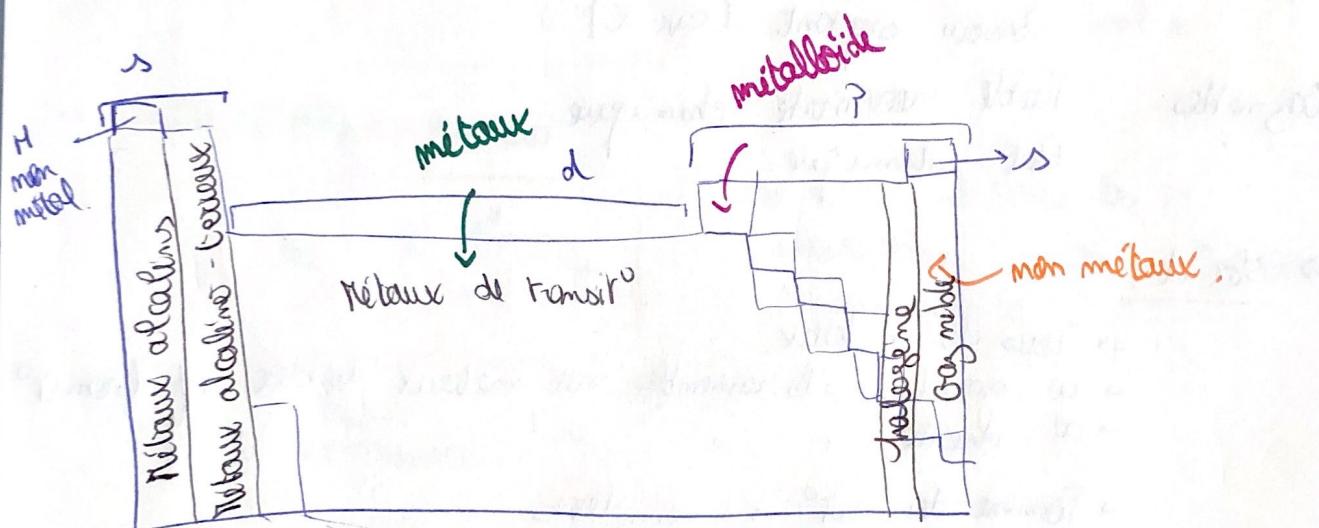
LC n° 2

liaisons inter/intramétalliques

(1)

I - Prendre du recul (construction du TP, classification, tableau des prop)

⇒ Construction du TP



Réseau de liaison interne

- ⇒ Réseau: conducteur, brillant, ductile, mallable
- ⇒ Non métal: ne conduit pas, pas mallable, pas ductile.
- ⇒ Métalloïde: meurt bien conducteur, il se comporte chimiquement comme un non métal

Classification par famille: (par bloc)

- ⇒ Bloc s: 1 ou 2 e⁻ de val sur s ⇒ e⁻ peu lib. du fait de leur faible Z

↳ caractére métallique (gaz d'e⁻ libre): conducteur.

↳ Réducteur

Alcalins: réagissent violement avec l'eau: $2K + 2H_2O = 2H^+ + 2HO^- + H_2$

Alcalino-tertiaires: moins violets: ferment des cycloes.

\Rightarrow Bloc p

des métaux : sous formes d'oxydes avec cauchou A et B \Rightarrow amphotère.

Non métal : Donne des oxydes coriolants (l'O est lée par liaison coriolante : Se_2 , Cl_2)
dans α l' x = entre l'O et l'autre atome

Halo genes : 7 e de val.

$X \rightarrow e^-$ \Rightarrow charge e^t
 établissement de liaisons covalentes au temps $\rightarrow X_2$
 Besoin oxydant (car X).

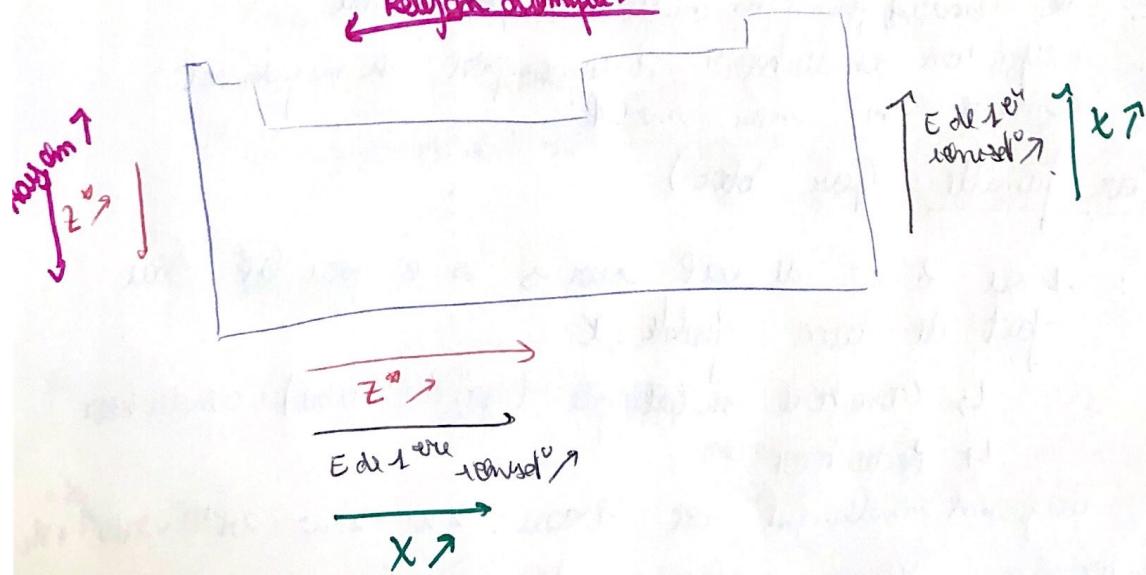
Gaz meubles : Faible réactivité chimique.
Etat atomique.

\Rightarrow Block d.

- Tous des métallos.
 - a' gauche, ils ressemblent aux métallos de bloc s/f transition
 - a' droite a a a a d
 - Forment des cat° → complexes.

⇒ évolut° des prep dans le TP :

Reasons of migration



II - Propriétés

(2)

⇒ Electronegativité

Capacité d'un atome à attirer vers lui les e⁻.

→ échelle de Mullikan : forte affinité pour les e⁻ = Energie \rightarrow difficulté d'arracher un e⁻

$$X_M = k \frac{EI + A}{Z}$$

- Affinité élec \rightarrow facile d'apporter un e⁻.

→ échelle d'Allred-Rochow

$$X_{AR} = k' \frac{Z^*}{Z^2} + C$$

si X \rightarrow il attire les e⁻ excédentaires $\propto Z^*$ (car le nbr d'e⁻ \propto).

Rayon
de l'atome

→ Echelle de Pauling.

$$|X_{P,A} - X_{P,B}|^2 = k'' (D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}})$$

D_{AB}: l'E a favorisé à l'état gaz pour remplir la liaison AB.

⇒ Polarité

A-B : B plus X que A : la barrière des charges positives (moyens) ne coïncide plus avec celui des charges négatives (e⁻) \Rightarrow polarité de la liaison.



S: barrière tue que partielle.

$\vec{\mu}$: "vecteur" de la polarité

Direc^o: axe de liaison

Sens: du O au +

intensité:

$$\|\vec{\mu}\| = 18 \cdot e \cdot l \cdot d$$

en C.m (SI)
ou Debye (D)

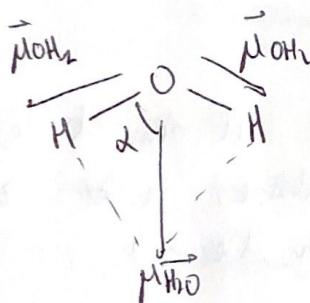
distance
interélectrons

$\vec{\mu}$ d'une molécule:

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i$$

$$1 D = 3,33 \cdot 10^{-30} C.m$$

Ex: l'eau:



$$\vec{\mu}_{H_2O} = \vec{\mu}_{OH_2} + \vec{\mu}_{H_2O}$$

$$\mu_{H_2O} = 2 \|\vec{\mu}_{OH_2}\| \cos(\alpha)$$

III - les liaisons

→ **Liaison covalente**: il y a un équilibre d'ém des pôles
et de la charge externe

→ respect de la règle des 8e
(élément du bloc d : de l'oxygène)

Liaison covalente attitive / semi-pétrie / de coordination:

A) donneur B) accepteur pour le complexe
metal-ligand.

ODG: Energie de liaison covalente : quelques 100 kJ/mol.

Orbitale: liaison: Recouvrement des OA d'électrons vél.
de m symétrique → Recouvrement maximal

⇒ liaison métallique

(3)

⇒ GEL

⇒ Modèle des bandes.

ODG (de quelques 100 kJ/mol à 800-900 kJ/mol)

⇒ liaison ionique

liaison - Na^+ - Cl^- 2 élément d'X des éléct $\sim \Delta X \approx 2$.

ex NaCl

Na perd un e^- : $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$ (liaison ionique)

Cl gagne un e^- : $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$

↓
force électrostatique

Arrangement régulier dans les 3D pour minimiser l'énergie du système.

↓
force électrostatique

ODG: |Ede liaison| $\sim 600 - 3000$ kJ/mol

⇒ liaisons faibles

VDW (quelques kJ/mol)

• Keesom: dipôle permanent - dipôle permanent.

souvent de façon à minimiser leur E d'interaction.

E d'interaction dans le vide:

$$E_K = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

μ : moment dipole
distances entre les molécules 1 et 2

• Debye: dipôle permanent - dipôle induit

$\vec{\mu} \rightarrow \vec{E}$: déforme la nuage électrique d'une molécule: dipôle induit.

d: polarisabilité d'une molécule.

$$E_D = -\frac{\alpha \mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

dipôle: dipôle induit-induit - (ou induction) *application n° 2*

mêmes charges : les densités des charges ρ_1 et ρ_2 sont confondues EN MOYENNE.

mais en mesurant dans de fortes murs \Rightarrow dipôle induit

$$\boxed{E_L = -\frac{2}{3} \rho_1' \rho_2' \frac{I_1 I_2}{(I_1 + I_2) r^6}}$$

ρ' : valeur de densité moyenne
 I : E d'ensemblé.

\Rightarrow Énergie attractive: $E_{att} = E_{Vdw} = E_K + E_D + E_L = -\frac{A}{r^6}$

\Rightarrow Énergie répulsive: si on en avait pas il faudrait s'approcher à une distance intermédiaire = 0.
Mais c'est pas le cas: ils mettent en distance définie.

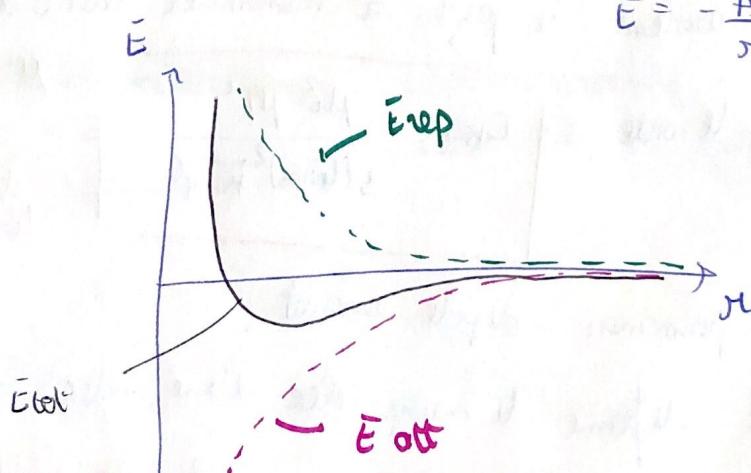
du à l'imperméabilité des molécules et échappées.

$$\boxed{E_{rep} = \frac{B}{r^{12}}}$$

Problème Forces et pot de demande - Jones:

$$E = E_{att} + E_{rep}$$

$$E = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$



⇒ liaison H

(4)

un atome H perd pour un atome A ses électrons et un autre atome B les électrons porteur d'un doublet non liant

É de liaison ODG : diagramme de la molécule

Differents solides :

⇒ Solide métallique

Liaison métallique

ductiles, malleable, brûle, conductrice > résistant.

⇒ Cristaux ioniques :

NaCl
CaCl
CaF₂

É de réseau : ≠ d'Ép mte

Liaisons stérées,

fragile, faible σ , dissout dans les liquides polaires T fus → une charge

É potentiel d'interaction : $E_c = \frac{M_{\text{Na}} z_+ z_- e^2}{4\pi \epsilon_0 R_0}$

Modèle

les ions du réseau solide et les ions mobiles

⇒ Cristaux covalents :

C diamant
C Si
Ge

Liaison covalente.

dureté, faible résistance à la déformation.

σ elec faible T fus élevé.

⇒ Cristaux métastables :

$\overline{\text{I}_2}$
 CO_2

Liaison covalente

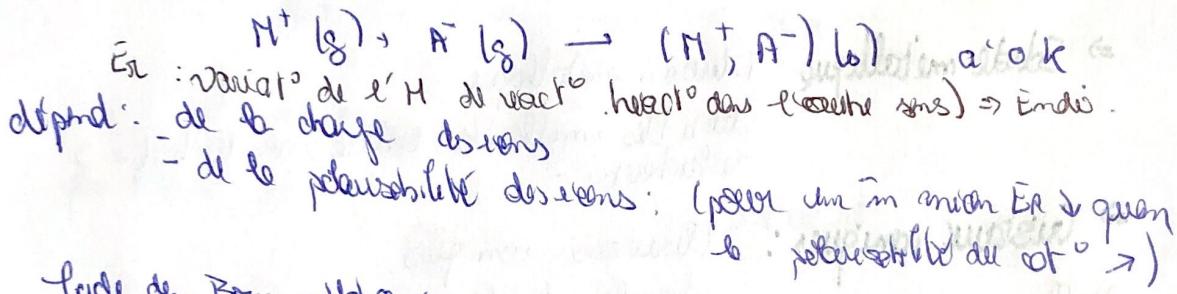
résistant électrique, fragile, faible dureté

IV - L'énergie

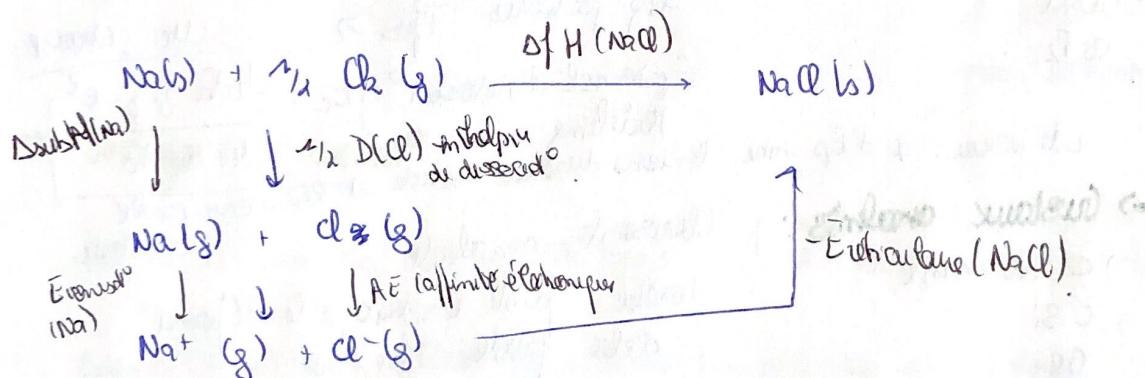
⇒ d'énergie vélculaire liaison ionique

L'É de liaison des ions dans une molé de cristal.

L'É interne de form^o d'une molé de cristal solide à partir de ses ions pris à l'état gaz :



Loi de Born - Haber.



Perte définit^e de l'É de réseau (en Energie potentielle)

Expression différence d'Ep entre les ions du réseau solides et les ions isolé (gazeux)

$$\Delta U = \frac{-3+3 \cdot e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

Dans un cristal : des millions d'interactions

$$\Delta U = -A \frac{N_a \cdot 3+3 \cdot e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

$$\boxed{E_{\text{épau}} = -\Delta U}$$

\Rightarrow Energie de cohésion (maison métallique)

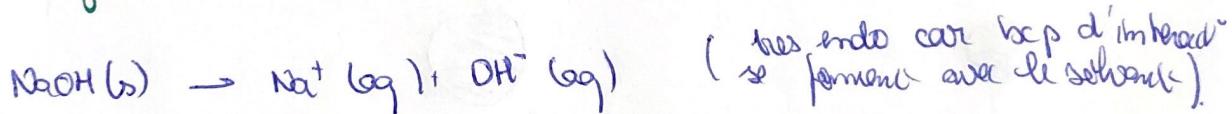
5

peut être assimilé à l'enthalpie de sublimation ou d'adsorption. Donc H° correspondent à l'énergie qu'il faut fournir à 25°C , 1 bar, à 1 mole de selde pour la vaporiser. $\text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{H}(\text{g})$

Δ alon H⁰ facile pour des chemins avec peu d'élevage (200 kJ/mol
4 élév 4 n u a bcp " " 1 200 kJ/mol

Le bec est parfois malade ou
peu d'os de vol.

\Rightarrow Energie de dissént^o:



$$\Rightarrow \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{NaOH}) = \Delta f H^\circ(\text{Na}^+) + \Delta f H^\circ(\text{HO}^-) - \Delta f H^\circ(\text{NaOH}) \quad (\text{ Hess})$$

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ = -Q_{\text{diss}} \quad \rightarrow \text{chaleur dissipée}$$

V - Rayons

⇒ **Rayon atomique**: distance du centre du noyau au max de la distance radiale de l'orb occupé le plus externe.

Mais l'atome peut varier : si il gagne ou perd des e⁻, en fin de le déformé aboutit pour un champ électrique...
On va à plus près avec d'autres rayons.

⇒ **Rayon métallique**: mesure de la distance entre les centres des 2 atomes plus proches voisins (DRx).

Rayon r_m dépend du nbr d'e⁻ de val = GEL.

métal alcide.



e⁻ plus dispersé

R →

Énergie cohésion ↓

métal de transition



e⁻ plus rapprochés

Rayon plus faible

Énergie cohésion →

⇒ **Rayon covalent**: Rayon de solide purment covalent.

⇒ Dépend des orb, → plus compact que p
 $R \rightarrow \propto \gamma$. des σ

⇒ Dépend de X, si X → Rc →

la caractére ionique : contacte le métal Rc ↓

⇒ Résultat « unique ».

(6)

Hyp: Transfer de charge totale chaque élément devant assurer son équilibre
⇒ charge formelle.

↳ distance entre les nœuds de moins et ceux les plus proches.