

LC2 : La liaison chimique à l'état solide, évolution dans la classification périodique

Element imposé : Triangle de van Arkel Katelaar

Biblio : Chimie3, Hprépa Chimie des matériaux, Jean & Volatron, Fosset PCSI, Schott, Hprépa PC, PUF, Marucco

[https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Missouri/MU%3A_1330H_\(Keller\)/23%3A_Metals_and_Metallurgy/23.5%3A_Metallic_Bonding](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Missouri/MU%3A_1330H_(Keller)/23%3A_Metals_and_Metallurgy/23.5%3A_Metallic_Bonding)

Niveau : L3

Prérequis : Diagramme d'OM, Théorie de Lewis, liaison covalente, interaction intermoléculaire, classification périodique : évolution de l'électronégativité, de la polarisabilité, du rayon atomique, thermodynamique : enthalpie et loi de Hess., Cristallographie

Intro pédagogique : Difficultés : touche beaucoup de domaine et nombreux prérequis

Introduction

3 Etats de la matière. Etat solide : forces de cohésions à courtes distances sont prédominantes.

Propriétés des solides très variables faire tableau de comparaison, Hprépa p24

La structure cristallographique est essentielle, mais la nature des forces qui lient les atomes ou groupes d'atomes entre eux est aussi importante que l'empilement. Elle définit la cohésion de l'assemblage et sa solidité, et détermine une partie des propriétés physiques du solide

I. Solide de corps simple

A. La liaison métallique

Propriétés des cristaux métalliques : HprépaPC p 272, Schott p 401, Fosset PCSI p 656

Modèle de la liaison chimique : modèle du gaz d'électron Marucco p169

Dans le cristal métallique les recouvrements entre orbitales sont particuliers. On regarde le cas simple du Li, interagit orbitale de valence semi complète 2s pour former des liaisons

Construction du diagramme orbitalaire Chimie3 p233-234, PUF p234-238

On travaille avec N orbitale de l'ordre de 10^{23} , les orbitales vont former un continuum, une bande d'énergie

Les électrons des atomes de Li sont dans la bande de valence, toutes les orbitales liantes sont remplies d'où la cohésion du solide. Les électrons ne sont pas localisés sur un atome, ils sont délocalisés sur l'ensemble → Caractère communautaire de la liaison métallique. Explique la conductivité

Longueur de liaison : Distance entre deux atomes métalliques tangents dans le cristal. Ex : Li elementarium

Énergie de la liaison métallique : On regarde l'enthalpie de sublimation des cristaux métalliques (PUF p.237)

Exemple : Fosset calcul Li moléculaire $E=0,6\text{eV}$, Li métallique $E=1,8\text{eV}$, liaison métallique stabilise les métaux

Évolution dans la classification périodique :

- Quand on descend : recouvrement moins bon car OA plus diffuse → Estab et Edestab diminue
- Libre circulation des électrons donc conduction mais on perd de la cohésion

B. Du cristal métallique au covalent

Déf liaison covalente : paire électronique associant deux atomes par la mise en commun d'électrons de valence pouvant provenir des deux atomes ou d'un seul.

La nature de la liaison chimique est liée à la configuration électronique des atomes concernés (PUF p.234)

Sur la 2e période : solide métallique, puis covalent puis moléculaire.

Interprétation : électronégativité augmente le long d'une période, plus on avance plus l'atome a davantage envie de garder ses électrons, il n'y a pas de délocalisation et la liaison est covalente et non plus métallique.

Lorsqu'on descend dans le tableau : plus de métaux, les atomes sont plus gros car le rayon atomique augmente, les électrons se délocalisent plus facilement.

Deux éléments de la même colonne même à config de valence similaire n'ont pas les mêmes propriétés au niveau de la liaison chimique.

Pour regarder l'énergie de cohésion : on regarde T_{fus} . Comparaison sur une période.

Existe aussi cas ni vraiment covalent, ni vraiment métallique : ex semiconducteur.

Transition : Après le C la T_{fus} chute drastiquement

C. Du cristal covalent au moléculaires

Modèle de la liaison moléculaire via vdW, origine électrostatique

Regardons le fluor : Il retient beaucoup ses électrons et possède des orbitales peu diffuses. De plus il possède de nombreux doublets non liants et ainsi les molécules de fluor se repoussent.

Rayon atomique décroît le long d'une période, les orbitales sont moins diffuses d'où moins de cohésion pour l'état solide on a des orbitales localisées.

Association par liaison covalente entre atome plutôt que réseau cristallin.

Exemple :

Avec F_2 : pas de multiple liaison covalente : pas de réseau covalent. VdW donc cohésion faible \rightarrow T_{fus} très faible

Avec O_2 et N_2 : plus favorable de faire des liaisons multiples, pourquoi ?

Atomes petits donc répulsion entre les doublets Desanges p234

II. Composés binaire

A. Composés ioniques

Liaison ionique : liaison entre atomes possédant une grande différence d'électronégativité. IUPAC

Propriétés des cristaux ioniques : Fosset PCSI p 658 Schott p404

Energie réticulaire : variation d'énergie interne qui accompagne la formation d'une mole de solide ionique à partir des ions le constituant en phase gazeuse à 0 K. L'indispensable

Equation de Born- Landé Housecroft p 173

Détermination par cycle de Born Haber : Chimie³ p 251, Wikipédia

Calcul pour NaCl et AgI

Pour NaCl : valeur proche, pour AgI : écart de 200 kJ/mol

Transition : comment expliquer l'écart ?

B. Prédire la nature des liaisons

Electronégativité des composés bons indicateurs :

Degré d'ionicté : $1 - \exp(-1/4 (\chi_A - \chi_B)^2)$ pour la liaison entre A et B, avec χ l'électronégativité de Pauling. Calcul pour NaCl et AgI

Triangle de Van Arkel Katelaar Chimie³ p258, Fosset PCSI p 665

Conclu : Chimie³ p217

Ouverture : Certains solides binaires sont aussi considérés comme des métaux

Diagramme de bande de TiO₂ et TiS₂ Smart \rightarrow l'un est conducteur l'autre est isolant .