

LC 12 : La liaison chimique à l'état solide ; évolution dans sa classification périodique

Niveau : L2

- Prérequis :
- Diagramme d'OM (L2)
 - Théorie de Lewis (L1)
 - Liaison covalente, interaction intermoléculaire (L1)
 - Classification périodique : évolution de l'électronégativité, de la polarisabilité, du rayon atomique (L1)
 - Thermodynamique : enthalpie et loi de Hess (L2)

Intro péda : → Intro au cours du solide fait en L2.

→ En L1 : état de la matière ⇒ solide cristallin

→ cours qui nécessite les OM pour aborder de manière qualitative la théorie des bandes.

Objectif : donner une vision d'ensemble des liaisons chimiques à l'état solide

→ Après : modèle pour décrire chaque type solide

→ Difficulté : différentes liaisons abordées ⇒ il faut bien avoir en tête les interactions mise en jeu

→ Prérequis :-

TD : plutôt après avoir fait le cristal.

Intro: → Forces faibles pour expliquer la cohésion des liquides
comment expliquer celle des solides?

→ Slide

HPREFA
p. 24
+ DESANGES

	Si	Al	I ₂	NaCl
ΔH_{sub} (kJ/mol)	446	333	60	650
T_{fus} (°C)	1410	660	113	801
Prop. meca.	rigide	malliable	fragile	fragile
Prop. élec	semi-conduc- teurs	conduc- teurs	isolant	isolant

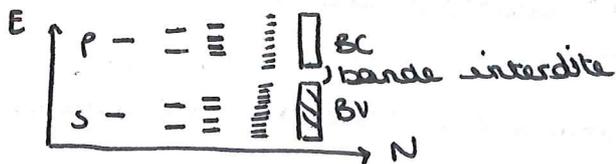
⇒ propriétés très variables

Objectifs: - Décrire les différentes liaisons dans les solides
- Comprendre leur évolution et leur lien avec la nature des atomes.

1. Les corps simples.

A) La liaison covalente: le carbone diamant.

→ C tétraédrique ⇒ enchaîne infini



⇒ bande d'énergie quasi continue pour N très grand

Remplissage pour le carbone: 4e⁻ par carbone ⇒ 4Ne⁻ de valence
BV: 2N OM liante ⇒ 4Ne⁻ à placer

MALLET p. 199

→ Toutes les OM liantes sont pleines ⇒ très grande cohésion

→ BV pleine ⇒ c'est un isolant.

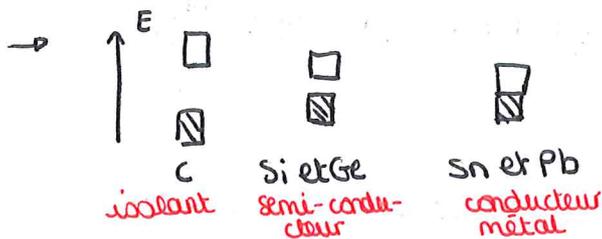
→ Slide avec les propriétés dans la colonne

T_{fus} et prop. électrique MINGOS p. 46

Tr: comment on explique l'évolution des prop. dans une même colonne?

B) De la covalence à la liaison métallique

→ Quand on descend : recouvrement moins bon car OA plus diffuse
⇒ E_{stab} et E_{desorb} ↘



⇒ libre circulation des e^-
donc conduction
mais on peuple des AL donc
moins de cohésion.

→ slide avec les propriétés dans la 2^e colonne.
↳ Tpus WIKI

Tr: il y a une brutale discontinuité après le C.

C) De la covalence au solide moléculaire

→ Avec F_2 : pas de multiple liaison covalente ⇒ pas de réseau covalent
Mais VdW donc ~~cette~~ cohésion faible ⇒ Tpus très faible

→ Avec O_2 et N_2 : plus favorables de faire des liaisons multiples
Pq? ⇒ atomes petits donc répulsion entre les doublets

→ slide avec valeur des liaisons S, D et T pour C, N et O

→ slide DESANGES p. 234.

Tr: On a considéré que des corps simples donc atomes de même nature. Que se passe-t-il si atomes de nature différentes?

II - Les solides binaires

A) Le solide ionique

→ Δx important ⇒ e^- localisés

$N_{all}(s) = (Na^+ + Cl^-)_{(s)}$ ⇒ ce sont des isolants

→ considération énergétique: CHIMIE³ p. 253

$N_{all}(s) = Na^+(g) + Cl^-(g)$ E_r : énergie réticulaire

~~Énergie d'interaction dans le solide~~: $U_{int} = \frac{-A z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$

Énergie cristalline: $U_0 = -K \frac{V}{2} \frac{z_1 z_2}{d_0}$ avec $K = 216$

AN: $U_0 = -766 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$E_f = -U_0$$

↳ calculé via un cycle de Born - Haber (AN: $E_f = 783 \text{ kJ/mol}$)

→ Pour NaCl : valeur proche

$$\Delta X = 2,1$$

Pour AgI : écart de 200 kJ/mol

$$\Delta X = 0,8$$

→ Pourcentage d'ionité (de Pauling) : $I = 100(1 - \exp(-\frac{\Delta X}{4})^2)$

$$\text{AN : NaCl} = 24$$

$$\text{AgI} = 3,9$$

Tr: Certains solides binaires sont aussi considérés comme ~~être~~ des métaux.

B) De l'ion-covalence aux métaux

→ Diagramme de bande de TiO_2 et TiS_2

⇒ l'un est conducteur, l'autre est isolant

	TiO_2	TiS_2
ΣX	4,98	4,12
ΔX	1,0	1,04

→ conducteur
isolant

⇒ ΔX ↳ alors les orbitales sont moins séparées

SMART

Conclusion: → Plusieurs types de liaison à l'état solide : métallique, covalent, moléculaire ou ionique.

Ouverture : triangle de Van Ketelaar CHIMIE³ p. 258

Biblio: - CHIMIE³

- FOSSET PCSI

- DESANGES

- MINGOS

- MALLET : Chimie des matériaux

- SMART