

LG n°1 : La liaison chimique à l'état solide : nature et évolution dans la classification périodique (on se limitera aux corps simples et aux corps composés de deux éléments)

Prérequis :

- Évolutions de grandeurs dans les tableaux périodiques (χ , rayon atomique)
- Notions de cristallographie
- Théorie des bandes
- Forces intermoléculaires

Bibliographie :

- Marucco
- Kittel
- HP matériaux inorganiques
- OCP n°51,73
- Trinquier

Introduction : Si on connaît des évolutions, pour les propriétés atomiques, il est plus difficile de caractériser l'état solide ou les effets collectifs ne sont plus négligeables. Une des grandeurs qui caractérise l'importance de cette évolution est l'énergie de cohésion qui mesure l'effet. On va donc essayer de montrer l'évolution de grandes tendances dans le tableau périodique, puis de voir les évolutions pour des composés binaires ou il faut prendre en compte les interactions.

I Corps simples

1 Composés métalliques

Caractérisé par un χ faible. Modèle de Sommerfeld, propriétés générales, évolution globale dans le tableau périodique, évolution avec température. On voit que le caractère métallique va dans le sens inverse de l'électronégativité : plus fort recouvrement car orbitales plus diffuses, empilement compact pour maximiser recouvrement *Trinquier p73* caractère macroscopique prépondérant *Marucco p 115-116*. Définition du rayon métallique *Marucco p3* évolue comme rayon atomique, mais plus grand pour alcalins car on a plutôt M^+ . Diagramme de bande pour métal. Évolution sur une ligne *OCP 73*, coup du carré d'Orbide qui explique énergie de cohésion en M pour orbitales d car répulsion électronique forte dans orbitales contractées. *Kittel p72*

2 Solide covalent

χ augmente, recouvrement des bandes plus important, liaison directionnelle, qui donne un gap énergétique conductivité qui diminue. Évolution sur la colonne 14 *Marucco p171*, évolution avec température. Valable car pas mal d'électrons, plus favorable énergétiquement de faire de la localisation via distorsion de Peierls pour avoir un gap que de faire du tout délocalisé avec une bande continue. *Smart p134*

3 Cristaux moléculaires

χ très élevé une liaison intramoléculaire forte et des liaisons intermoléculaires faibles. *OCP p39 HP p29* Énergie de cohésion faible, mais ici, attention, définition différente!!

○ En général, on a des composés mixtes il faut donc regarder ce qui se passe pour composés mixtes.

II Composés binaires

1 $\Delta\chi$ élevé : composés ioniques

Structure NaCl, pourcentage d'ionicité *HP p49*, rayon ionique *Marucco p6 Kittel p85*. interactions électrostatiques *Trinquier p84-93* Cycle de Born-Haber.

○ *OCP p57*

2 $\Delta\chi$ faible

a χ faible

OCP p56 alliage substitution on sait pas trop, SSinsertion métallique en général *Marucco p212*

○ *OCP p57*

b χ élevé

OCP p66

○ *OCP p57*

3 Composés à liaison H

Bottin Mallet p12 Très directionnel, fortement charpenté, explique anomalie du ρ de la glace *HP p32*

Conclusion : *HP p34* Bilan, tendances globales. Supraconductivité. Diagramme de Mooser et Pearson. *Angenault p316*