

C HAPITRE V

Liaisons chimiques

V.1 Introduction

La structure des matériaux est entièrement déterminée par les liaisons s'établissant entre atomes. Ces liaisons sont une manifestation d'interactions attractives entre atomes, dont l'origine est soit électrostatique (liaison ionique, liaison hydrogène), soit purement quantique (liaisons covalente et métallique, liaisons de type Van der Waals/London).

V.2 Les différentes liaisons dans les cristaux

Elles sont directement reliées à la couche périphérique.

V.2.1 Liaisons fortes

a/ Liaison covalente

Cette liaison se caractérise par la mise en commun d'électrons afin de saturer les couches électroniques externes de chacun des atomes mis en liaison. Cette liaison permet par exemple d'expliquer l'association de deux atomes d'hydrogène pour former la molécule de dihydrogène. La liaison covalente est également une liaison forte puisque elle permet de saturer la couche électronique externe des atomes.

Les liaisons covalentes sont des liaisons fortes: le gain en énergie des électrons est généralement supérieur à 5 eV par paire liée.

La majorité des molécules de petite taille présente des liaisons covalentes. Les exemples les plus simples sont les molécules diatomiques homonucléaires telles H₂, O₂, N₂...

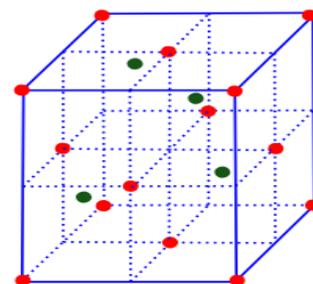
Exemples de structures basées sur des liaisons covalentes

Le diamant, le silicium et le germanium sont les archétypes des cristaux covalents. Ils cristallisent dans une maille cubique contenant $(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8 \text{ atomes})$

Ceux-ci occupent les sommets et centres des faces,

ainsi que les positions $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$,

- **coordinnence:** Les atomes sont en coordinnence tétraédrique



- C occupant un site tétraédrique
- C du réseau c.f.c

ils possèdent 4 premiers voisins situés à égale distance

- la distance entre deux atomes

$$d_{C-C} = 154\text{pm}$$

- l'angle : $\widehat{CC}C = 109^\circ 28'$

- le rayon du carbone est : $r = \frac{d_{C-C}}{2} = \frac{154}{2} = 77\text{pm}$

- le paramètre de la maille : $\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2d_{C-C} = 4r$

$$a = \frac{8r}{\sqrt{3}} = 356\text{pm}$$

- compacité : $C = \frac{8(\frac{4}{3}\pi r^3)}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34\%$

$$C = 34\%$$

b/Liaison ionique

La liaison ionique résulte d'interactions électrostatiques entre ions de charges opposées. Cette liaison se caractérise par l'échange d'électrons entre deux atomes. Cette liaison est forte suite à la saturation de la couche extérieure des atomes qui deviennent des ions. Cette liaison concerne essentiellement les éléments qui ont peu d'électrons sur leur couche externe (soient les colonnes 1 et 2 du tableau périodique) et les éléments qui ont des couches externes presque saturées (colonnes 16 et 17 du même périodique). A l'instar des liaisons covalentes, les liaisons ioniques sont des liaisons fortes: le gain en énergie des électrons est de l'ordre de 5 eV par paire liée. Les matériaux constitués à l'aide des liaisons ioniques sont caractérisés par: une mauvaise conductivité thermique, transparent, fragile, haut point de fusion.

Exemples de structures basées sur des liaisons ioniques

Les liaisons purement ioniques peuvent être observées dans les composés halogénures alcalins, liant les éléments des première et avant-dernière colonnes du tableau périodique. Les structures types de ces composés sont les structures NaCl et CsCl.

- Structure de chlorure de sodium NaCl

La maille cubique de NaCl contient $\left(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ cations } Na^+ \right)$ répartis aux sommets et

au centre des faces, et $\left(12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ anions } Cl^- \right)$

-coordinence: on compte six premiers voisins équidistants, formant une bipyramide à base carrée.

-Stabilité de la structure

• $r^+ = r(Na^+)$ et $r^- = r(Cl^-)$

• contact anionique limite :

$$4r^- \leq a\sqrt{2}$$

• contact mixte :

$$2(r^+ + r^-) = a$$

$$\text{Donc } \frac{1}{2}(1 + x) \geq \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$x \geq \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

• Conclusion : Pour une coordinence (6,6), la condition de stabilité est

$$0,414 \leq x < 0,732$$

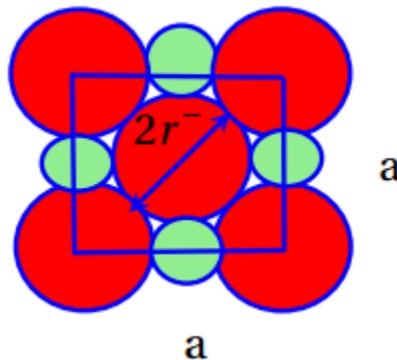
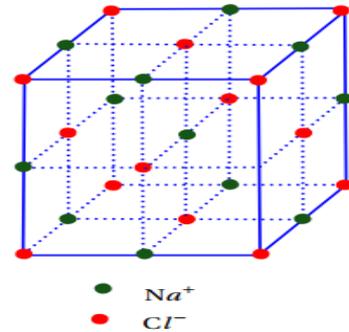
-Compacité

$$\bullet C = \frac{N\left(\frac{4}{3}\pi(r_+^3 + r_-^3)\right)}{a^3} = \frac{4(4\pi r_-^3)(1+x^3)}{3a^3}$$

• $r_+ = 95\text{pm}$; $r_- = 181\text{pm}$, $x = 0,52$

• $a = 2(r_+ + r_-) = 552\text{pm}$

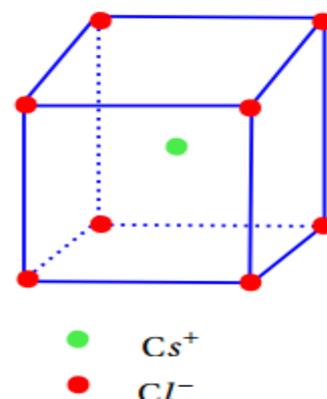
la compacité $C = 68\%$



-Structure de chlorure de césium CsCl

• Cl^- constitue une cubique simple

• Cs^+ occupe le centre du cube



- $N_{Cl^-} = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ ion/maille

- $N_{Cs^+} = 1 = 1$ ion/maille

-coordinnence :

Cs^+ est entouré par 8 Cl^- et de même pour Cl^- est entouré par 8 Cs^+ , donc il s'agit de la coordinnence 8.

-Stabilité de la structure Soient r^+ et r^- les rayons de Cs^+ et Cl^-

- la condition de contact entre Cs^+ et Cl^-

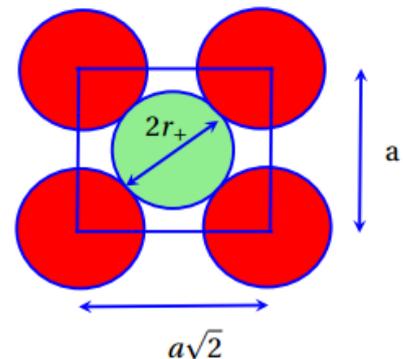
est : $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

- on pose $x = \frac{r^+}{r^-}$ donc $x < 1$

- le contact anionique suivant la diagonale : $a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-)$

- le contact anionique limite : $a \geq 2r_-$

- $\sqrt{3} \leq x+1$ donc $x \geq \sqrt{3} - 1 = 0,732$



- Conclusion : Pour une coordinnence 8, la condition de stabilité est

$$0,732 \leq x < 1$$

-Compacité

- $C = \frac{V_{occ}}{V_{maille}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_+^3 + r_-^3)}{a^3} = \frac{4}{3}\pi \frac{r_-^3}{a^3} (1 + x^3)$

- Pour $CsCl$: $r_+ = r_{Cs^+} = 169$ pm; $r_- = r_{Cl^-} = 181$ pm

donc $x = 0,93$

- $a = 2(r_+ + r_-) \Rightarrow a = 404$ pm

la compacité $C = 0,68$

c/Liaison métallique

Dans un corps présentant des liaisons métalliques, les électrons de valence ne sont plus localisés auprès de leurs atomes d'origine. Ceux-ci se délocalisent et forment un gaz d'électrons baignant les ions constitués par les noyaux et leurs électrons de cœur.

Du fait de la répartition homogène des électrons, la liaison métallique n'est pas directionnelle. L'arrangement structural n'est déterminé que par l'optimisation de la compacité (rapport du volume occupé par les atomes sur le volume total). La coordinence maximale de 12 est souvent atteinte dans les métaux, qu'ils soient liquides ou solides.

La liaison métallique est considérée comme une liaison forte. Cependant, elle n'est pas aussi forte que les liaisons covalente et ionique (~ 1 eV par paire liée), du fait des forces répulsives qui s'exercent entre les électrons libres de charge $-e$. Ainsi, les métaux seront en général plus malléables que les cristaux ioniques et covalents.

Notons par ailleurs que la mobilité des électrons est à l'origine des bonnes propriétés de conduction électrique et thermique dans les métaux.

Exemples de structures basées sur des liaisons métalliques

Qu'elles soient liquides, amorphes ou cristallines, les structures métalliques se modélisent à partir d'assemblages de sphères dures de rayon R , pour lesquels on recherche une compacité maximale. Les structures étendues les plus compactes sont nécessairement régulières, et donc de forme cristalline.

La compacité de la structure hexagonale compacte (HC) et la structure cubique compacte est maximale et vaut 0.74.

Notons enfin l'existence de cristaux métalliques présentant une structure cubique centrée. La compacité de cette structure est de 0.68.

Exemples de Cristaux Métalliques

CC : Fer α / Chrome / Tungstène / ...

CFC : Fer γ / Or / Ag / Alu / Cuivre / ...

HC : Zinc / Titane / Cadmium / ...

Cubique simple : Seulement le Polonium

V.2.2 Liaisons faibles (Cristaux moléculaires)

Dans les cristaux moléculaires, les nœuds du réseau sont occupés par des molécules simples, de faible atomicité, de même géométrie et de même nature qu'à l'état gazeux. On distingue entre deux types :

- cristaux moléculaires de Van der Waals
- cristaux moléculaires à liaison d'hydrogène

a/ Cristaux moléculaires de Van der Waals

Considérons deux atomes identiques de gaz rare, ou bien deux molécules apolaires identiques dans lesquelles tous les électrons sont en couche fermée ou impliqués dans une liaison covalente. Sans qu'aucun électron de valence ne soit disponible, ces entités peuvent pourtant former une liaison via l'interaction de leurs moments dipolaires instantanés et induits.

Les forces de Van der Waals sont donc bien attractives. Il s'agit d'une liaison très faible: le gain en énergie des électrons est de l'ordre de 1 meV par paire liée.

Exemples de structures basées sur des liaisons de type Van der Waals

Les liaisons de type Van der Waals, très faibles, ne se manifestent qu'à basses températures ou lorsqu'elles se trouvent très nombreuses, entre macromolécules par exemple.

Ainsi, les petites molécules telles que le butane, le propane etc. se présentent à l'état gazeux ou liquide, alors que les macromolécules de structure chimique comparables sont des solides, amorphes ou semi-cristallins. Le graphite en est l'exemple le plus connu; sa structure est constituée d'une succession de feuillets de structure hexagonale décalés les uns par rapport aux autres.

- l'exemple le plus simple est I_2

- Structure de I_2

- la molécule I_2 n'est pas sphérique mais linéaire

- la maille ressemble à $cf c$, mais déformé selon à une direction du fait de la géométrie de I_2 , on obtient un prisme droit à base rectangle : maille orthorhombique

- $d_{I-I} = 270\text{pm}$

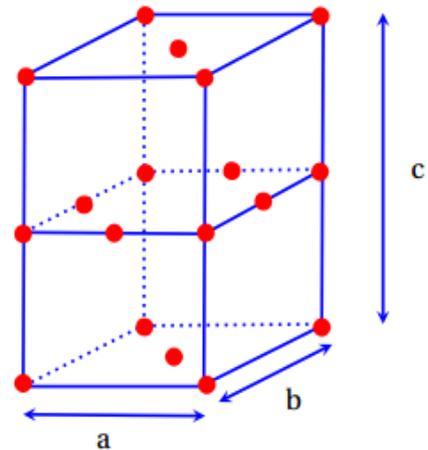
- $d = 353\text{pm}$ entre atomes de molécules voisines

- l'angle d'inclinaison : 32°

- le rayon de Van der Waals : la moitié de la distance d'interaction entre I_2 voisins

$$r_{vdw} = 176\text{pm}$$

Enfin, les liaisons de type Van der Waals sont à l'origine de la cristallisation des gaz rares à basses températures (inférieures à $\sim 5\text{ K}$), au sein de structures cubiques compactes.



b/ Liaison hydrogène

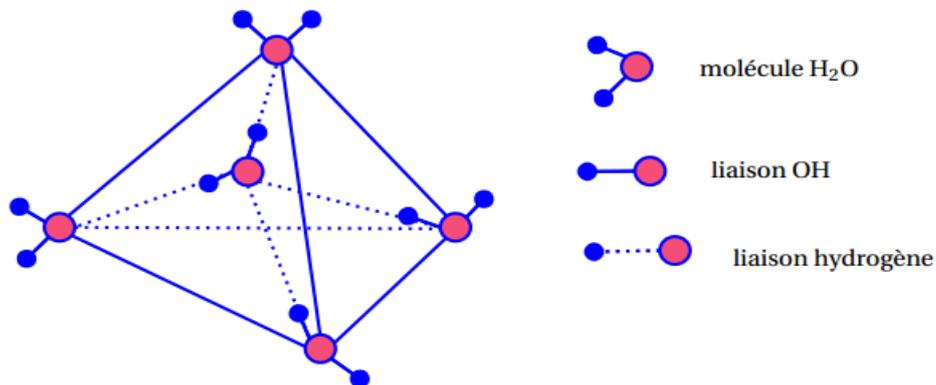
La liaison hydrogène s'établit entre : un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif A, et un autre atome fortement électronégatif X et/ou porteur de doublets libres. C'est une liaison de nature électrostatique entre l'atome d'hydrogène de charge partielle positive H^+ , et l'atome électronégatif X^- .

La liaison hydrogène est une liaison faible: le gain en énergie des électrons est de l'ordre de 0.1 eV par paire liée.

Exemples de structures basées sur des liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène déterminent de nombreux paramètres de la structure de l'eau. Dans la phase liquide. Dans la glace, elles conduisent à un arrangement géométrique des molécules tel que la densité devient inférieure à celle du liquide à la même température

- l'exemple le plus important est celui de la glace



- l'environnement de la molécule de l'eau solide est tétraédrique
- l'une des variétés allotropiques correspond à une maille type diamant : réseau c f c des oxygènes avec occupation de la moitié des sites tétraédriques (en alternance) par les oxygènes: les hydrogènes pointent vers les sommets du cube d'arête $\frac{a}{2}$.

V.1.3 Propriétés des cristaux moléculaires

propriétés thermiques

- les liaisons intermoléculaires (Van der Waals, liaison hydrogène) sont faibles par rapport à la liaison covalente, ce qui explique la faible cohésion des cristaux moléculaires.

- les constantes physiques (température de fusion, température d'ébullition...) augmentent fortement dès qu'il existe des liaisons hydrogènes intermoléculaires
- les constantes physiques augmentent la taille d'une molécule dans une série semblable (force de Van der Waals croissante avec nombre d'électrons)
- Exemple : H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te : O, S, Se, Te sont dans la colonne 16 aux lignes $n = 2, 3, 4, 5$: la croissance quasi-linéaire de la température de fusion de H_2Se à H_2Te est en accord avec les forces de Van der Waals, l'anomalie de l'eau s'interprète par l'existence dans l'eau des liaisons hydrogènes

- propriétés électriques

Les cristaux moléculaires sont tous des isolants puisque les électrons restent localisés au sein des molécules

- propriétés mécaniques

La dureté est trop faible et le coefficient de dilatation thermique est trop fort