

Chapitre 2

LIAISON CRISTALLINE

Introduction

Tous les corps qui nous entourent sont formés d'atomes provenant d'éléments chimiques du tableau de Mandeliev. Les différences d'aspect et des propriétés sont dues aux façons dont sont distribuées les électrons et les noyaux de ces matériaux.

Pour ce qui nous concerne, on se limitera aux matériaux cristallins et on essaiera d'énumérer les différents types de liaison cristalline entre entités formant le cristal.

Les théories anciennes font la distinction entre plusieurs types de liaison en établissant une distinction entre les liaisons chimiques fortes et les liaisons chimiques faibles. Aujourd'hui, ces distinctions sont dépassées car la mécanique quantique nous offre une vue unitaire de la liaison chimique. Cependant, il reste commode, pour des raisons purement didactiques de continuer à faire la distinction entre liaison ionique, covalente et métallique.

Les forces de liaison, qui sont essentiellement de nature électrostatique, résultent d'une redistribution plus ou moins importante des électrons de valence entre les noyaux atomiques impliqués dans la liaison. Ainsi, Les atomes sont capables de s'unir pour former des agrégats (composés polyatomiques) dont l'énergie est plus faible que celle des atomes séparés.

C'est la liaison chimique qui explique la cohésion de la matière et joue un rôle primordial dans les propriétés des matériaux.

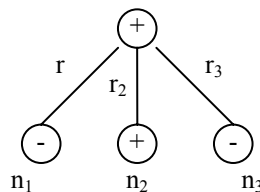
I- Liaison ionique :

Elle résulte de l'association d'ions positifs (cations) et d'ions négatifs (anions). C'est une liaison non orientée car le champ d'attraction entre les ions a une symétrie sphérique. On la rencontre dans les cristaux ioniques suivants:

- les halogénures alcalins : sel gemme Na^+Cl^- , sylvine K^+Cl^- ;
- les halogénures alcalino-terreux : $\text{Mg}^{2+}\text{Cl}^-$, $\text{Ba}^{++}\text{Cl}_2^-$;
- les oxydes : $\text{Ca}^{2+}\text{O}^{--}$, $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{--}$, ...

Soit un cation (resp. anion) entouré de n_1 anions (resp. cations) à la distance r ; puis de n_2 cations (resp. anions) à la distance r_2 , n_3 cations (resp. cations) à la distance r_3

Soit r : distance minimale entre le cation et l'anion.



S'agissant d'ions une fois chargé (charge e) ; l'énergie coulombienne d'un tel cristal contenant $2N$ ions est donnée par :

$$E_{\text{coul}} = N \left(-n_1 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + n_2 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} - n_3 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_3} + \dots \right)$$

$$\Leftrightarrow E_{\text{coul}} = -N \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} M \quad \text{où} \quad M = \sum_i \pm \frac{n_i}{\alpha_i}$$

On a : $r_1 = r$ soit $\alpha_1 = 1$ et $r_2 = \alpha_2 r$... $r_i = \alpha_i r$

M est appelé constante de Madelung : C'est une caractéristique de la structure cristalline ionique et elle est indépendante des distances inter-ioniques.

M est toujours positive, par conséquent E_{coul} est négative :

E_{coul} est donc une énergie d'attraction.

Ex :

Cas de NaCl : $n_1 = 6$; $n_2 = 12$; $n_3 = 8$; $n_4 = 6$; $n_5 = 24$... d'où $M = 1.7476$

CsCl : $M = 1.7627$

ZnS (blende) : $M = 1.6381$
ZnS (Wurtzite) : $M = 1.641$ } ces deux structures seront vues en T.P.

Si l'attraction coulombienne ci-dessus était la seule force en présence, le cristal s'effondrerait ($r \rightarrow 0$ ainsi que le volume spécifique pour baisser E_{coul}), or il n'en est rien. Pour Madelung, il ne s'agit que d'une non pénétrabilité des ions à laquelle il associe un terme de répulsion posée, de manière phénoménologique égal à $E_R = \frac{B}{r^n}$ avec B une constante positive et $n > 1$.

Il existe d'autres formes d'énergie de répulsion E_R comme : $E_R = \lambda e^{-r/\rho}$ où λ et ρ sont des paramètres empiriques.

Remarque :

La non pénétrabilité évoquée par Madelung (qui date d'avant la naissance de la mécanique quantique) n'est autre qu'une conséquence du principe de Pauli.

* E_R a peu d'influence sur la valeur de l'énergie totale :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{coul}} + E_R \quad E_{\text{total}} < 0$$

* E_{tot} n'est autre que l'énergie de cohésion E_{coh} du cristal.

Ex :

Cas du NaCl

- distance Na^+Cl^- à l'équilibre : $r_0 = 2.81 \text{ \AA}$ d'où $E_{\text{coul}} = -8.9 \text{ eV}$.
- E_ℓ = énergie de liaison = -7.9 eV (pratiquement égale à E_{coh}).

Comme E_ℓ est l'énergie nécessaire pour dissocier le cristal en Na^+ et Cl^- , $E_\ell \neq E_{\text{coh}}$ car E_{coh} est l'énergie de sublimation qui correspond à une dissociation en atomes Na et Cl.

Comme la création de Na^+ à partir de Na coûte l'énergie d'ionisation E_i , et que la création de Cl^- à partir de Cl fournit l'énergie d'affinité E_a , on a alors :

$$E_{\text{coh}} = E_\ell + E_i + E_a$$

$E_\ell + E_i + E_a$ sont déterminées expérimentalement

$$E_{\text{coh}} = -6.5 \text{ eV} \quad E_a = -3.71 \text{ eV} \quad E_i = 5.14 \text{ eV}$$

D'où :

$$E_\ell = -7.9 \text{ eV}$$

L'énergie totale est donnée par : $E_{\text{tot}} = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r} M + \frac{B}{r^n}$

à l'équilibre :

$$\left. \frac{dE_{\text{tot}}}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \Leftrightarrow r_0 = \left(\frac{n \cdot B \cdot 4\pi\epsilon_0}{Ne^2 M} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

et :

$$n = \frac{E_{\text{coul}}(r_0)}{E_{\text{coul}}(r_0) - E_{\text{tot}}(r_0)}$$

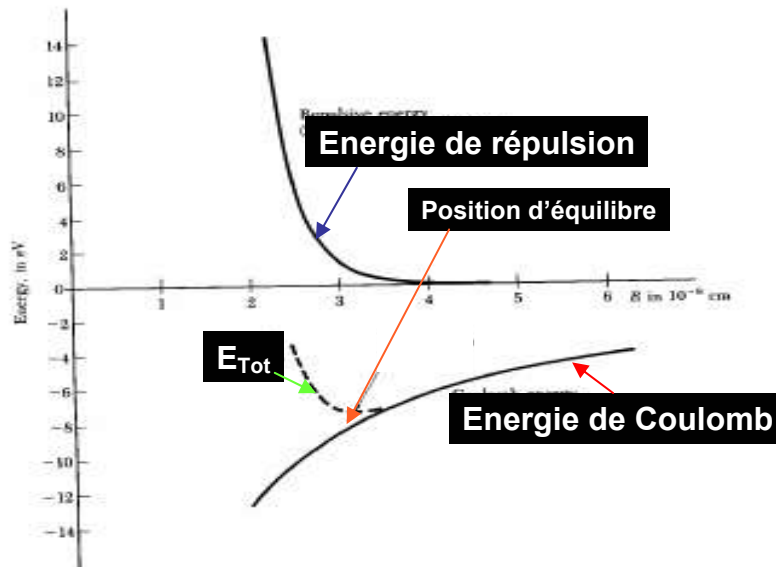
Cas de NaCl : $n = 8.9$

Cette valeur de n montre la caractère abrupt de la répulsion.

Pour KCl :

i) $E_R = \lambda \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)$ avec $\lambda = 2.4 \cdot 10^4$ eV et $\rho = 0.30$

ii) $E_{\text{coul}} = -\frac{25.2}{r}$ eV



Energie par molécule de KCl montrant les contributions de Madelung et de répulsion.

Structure	α
NaCl	1.747565
CsCl	1.762675

Remarques :

*Toute modification de la distance interatomique r par rapport à r_0 entraîne l'apparition d'une force qui tend à replacer les atomes dans la position d'équilibre.

*Les forces magnétiques ont un effet très faible sur la cohésion du cristal, alors que les forces de gravitation sont tout simplement négligeables.

Variation de la coordination en fonction des rayons du cation et de l'anion :

On se placera dans le cas de cristaux ioniques formés d'ions porteurs de charges identiques en valeur absolue .

La coordination des ions varie en fonction de $\frac{R_c}{R_a}$ où R_c est le rayon du cation et R_a est le rayon de l'anion.

* Si $\frac{R_c}{R_a} > 0.73$, c'est la structure primitive du CsCl qui est la plus stable ; le degré de coordination est 8.

* Si $0.41 < \frac{R_c}{R_a} < 0.73$, la forme cristalline la plus favorisée est un c.f.c. Le nombre de coordination est égal à 6. C'est le cas de NaCl.

* Si $0.23 < \frac{R_c}{R_a} < 0.41$, la coordination des ions dans la structure la plus favorisée est 4. C'est le cas de ZnS.

On pourra vérifier ces coordinations en séances de T. P.

Compressibilité χ : Elle est définie par $\chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$

où V étant le volume et P la pression.

Le module de compression est donné par $\frac{1}{\chi} = B$. C'est une mesure de l'énergie requise pour produire une déformation donnée.

A 0° K , l'entropie est nulle ; d'où : $dE_{\text{tot}} = -P dV$

D'où :

$$\frac{1}{\chi} = V \cdot \frac{d^2 E_{\text{tot}}}{dV^2}$$

A l'équilibre ($V = V_0$) : $\left. \frac{dE_{\text{tot}}}{dV} \right|_{V=V_0} = 0$

Ex : $B = 2.40 \cdot 10^{11} \text{ dynes/cm}^2$ pour NaCl.

La rigidité d'un cristal augmente avec son module de compression $\frac{1}{\chi}$.

On rappelle qu'une Dyne est la force qu'il faut communiquer à 1 gramme de matière pour avoir une accélération de 1 cm/s^2 . C'est une unité C.G.S.

II- Liaison covalente :

C'est une redistribution des électrons, comme dans la liaison ionique, entraînant aussi une baisse de l'énergie globale du système.

Dans le cas d'une liaison entre deux atomes identiques, il n'y a aucune raison d'avoir un transfert d'électrons préférentiel car les deux atomes ont la même énergie d'ionisation et la même électroaffinité. Dans ce cas, la liaison résulte du partage des électrons périphériques qui se déplacent sur des orbitales communes aux deux atomes.

La liaison covalente est directionnelle, c'est-à-dire qu'elle ne se forme que dans des directions déterminées de l'espace.

Cette particularité est liée à la forme des orbitales pour les états p, d, f ...

Les orbitales moléculaires (O.M) s'obtiennent par combinaison linéaire d'orbitales atomiques C.L.O.A (L.C.A.O. Linear Combination of Atomic Orbitals) introduite en 1930 par Mulliken et qui est toujours valable.

Lorsque la liaison covalente intervient entre deux atomes différents, la répartition électronique n'est pas symétrique en raison des différences d'énergie d'ionisation et d'électroaffinité. D'où l'apparition d'un moment dipolaire qui détermine l'asymétrie de la répartition électronique. Dans ce cas, on a affaire à une liaison iono-covalente.

D'une manière générale, les liaisons iono-covalentes ne peuvent se former que si les orbitales atomiques ont approximativement la même énergie.

III- Liaison métallique :

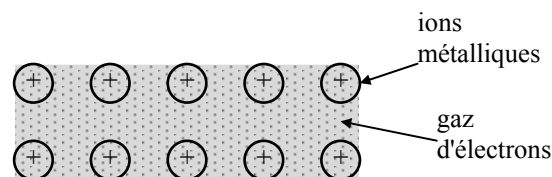
Les métaux, matériaux formant à peu près 75% des éléments du tableau de Mandeliev, sont caractérisés par une faible énergie d'ionisation et une faible électroaffinité.

Les électrons de valence sont très faiblement liés au noyau d'un atome métallique.

En pratique, ces électrons de valence ne sont pas liés à un atome déterminé, mais ils sont délocalisés et répartis dans l'ensemble du cristal : la liaison métallique est donc caractérisée par une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électrons.

Ce gaz d'électrons assure la liaison entre les ions positifs. C'est une liaison forte et isotrope. Elle favorise la création de structures cristallines simples, de grande symétrie et très compactes (h.c, cc, c.f.c) (**voir tableau 3, chapitre I**).

C'est la présence du gaz d'électrons qui explique les grandes conductivités électrique et thermique des métaux .



Remarques :

* Dans les métaux de transition, des effets s'ajoutent dus aux interactions entre les couches électroniques profondes, d'où de fortes énergies d'ionisation qui peuvent avoir comme origine des liaisons du type Van Der Waals.

* Le rayon atomique dépend du type de liaison.. En effet, l'ion métallique a toujours un rayon supérieur à celui de l'ion participant à une liaison ionique.

Ex :

a- Ion ferreux Fe^{2+} (liaison ionique) rayon = 0.74 Å

Ion métallique rayon = 1.24 Å

b- Fluor covalent rayon = 0.71 Å

Ion F^- rayon = 1.35 Å

ion	dans un cristal ionique	dans un métal
Na	1 Å	1.86 Å
Al	0.5 Å	1.43 Å

IV- Liaisons secondaires :

A côté des liaisons ionique, covalente et métallique, il existe des liaisons faibles qui n'entraînent que des modifications minimales de la position des électrons.

En effet, dans le cas des atomes de gaz rares (qui sont neutres), il doit bien exister entre eux une attraction puisqu'ils peuvent se condenser en liquides et même en solides

Ex :

Ne est solide jusqu'à 24 K.

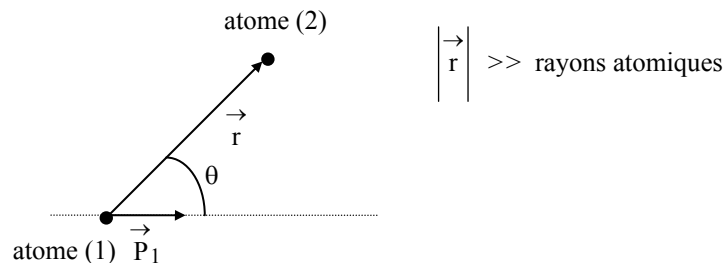
Kr est solide jusqu'à 117 K à pression ordinaire.

a) Liaison de Van Der Waals :

C'est en étudiant les interactions entre les molécules neutres de gaz rares sous forte pression que Van Der Waals (1873) a compris l'existence de forces d'attraction faibles et à courte portée entre ces molécules.

Ces forces ont été par la suite décrits en termes quantiques par London en 1930.

Dans ce cours, nous allons nous limiter à une étude semi-quantitative classique en prenant le cas de deux atomes neutres d'un même gaz rare.



Pour un temps long : $\langle P \rangle = 0$

P : moment électrique ou moment dipolaire

Par contre, à un instant donné, le mouvement orbital des électrons de l'atome (1) (par exemple) donne naissance à un moment dipolaire électrique $\vec{P}_1$. Ce dernier va créer en (2) un champ électrique $\vec{E}$ lequel induit sur (2) un moment dipolaire $\vec{P}_2$ tel que :

$$\vec{P}_2 = \mathcal{P} \vec{E}$$

où $\mathcal{P}$ est la polarisabilité de l'atome (2).

Les deux dipôles interagissent et l'énergie d'interaction est donnée par :

$$E(r) = -\vec{P}_2 \cdot \vec{E} = -\mathcal{P} E^2$$

Rappels :

Le potentiel créé en (2) par le dipôle en (1) est :

$$V = \frac{P_1 \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \vec{P}_1 \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{r} \right)$$

Comme $\vec{E} = -\vec{\nabla} V$ et $\vec{E} = \vec{E}_r + \vec{E}_\theta$
Soit :

$$\vec{E} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^3} \left[\vec{P}_1 - \frac{3(\vec{P}_1 \cdot \vec{r})}{r^2} \vec{r} \right]$$

D'où :

$$E(r) = -P \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \cdot \frac{1}{r^6} (1 + 3 \cos^2 \theta) = E_{\text{attractive}} \quad (2)$$

On remarque que $E(r)$ est toujours négative.

Cette attraction entre atomes neutre, à faible portée, engendre les forces de Van Der Waals et London qui prennent naissance dans des fluctuations momentanées et locales des moments dipolaires des atomes et des ions.

$$E_{\text{att}}(r) = -\frac{C}{r^6}$$

N. B. :

$$\text{Si } \vec{P}_1 // \vec{P}_2 \quad ; \quad E_{\text{att}}(r) = -\frac{4P}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6} \quad ; \quad C = \frac{P(1 + 3 \cos^2 \theta)}{(4\pi\epsilon_0)^2} > 0$$

L'énergie de répulsion dans les gaz rares peut-être exprimée par l'une des deux formes empiriques cités auparavant dans I :

$$(1) \quad E_R = \frac{B}{r^{12}} \quad \text{où } B = \text{cte} > 0$$

ou encore

$$(2) \quad E_R = \lambda e^{-r/\rho} \quad \text{où } \rho \text{ mesure le rayon d'action de } E_R \\ \lambda = \text{cte} > 0$$

Dans le cas (1) :

$$E_{\text{tot}} = -\frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \text{ connue sous le nom d'énergie de Lenmard-Jones}$$

Remarque :

On rappelle que l'énergie cinétique des atomes du gaz rare est négligée.

b) Liaison hydrogène :

L'hydrogène n'a qu'un seul électron ($Z = 1$), il ne peut à priori avoir qu'une seule liaison chimique. Pourtant, il lui arrive d'être sollicité par deux atomes à la fois. Une des deux liaisons est appelée liaison hydrogène.

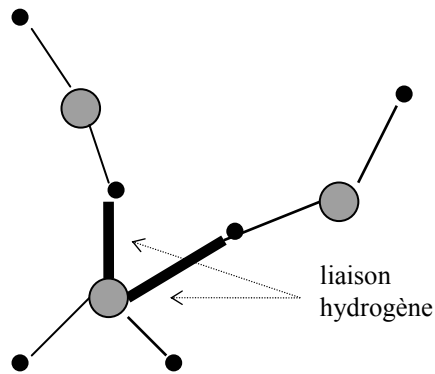
En effet, cette liaison hydrogène intervient lorsque H est lié à un atome "petit" et à forte électroaffinité comme (F, O, N) par une liaison iono-covalente très polaire.

Ex :

H₂O

● H (Z = 1)

● O (Z = 8)



Les liaisons secondaires jouent un rôle important dans les propriétés des matériaux organiques (qui sont des matériaux moléculaires). En effet, des liaisons covalentes assurent les liens intra-moléculaires. Par contre les liaisons secondaires assurent la cohésion intermoléculaire.

Ex :

La liaison hydrogène assure la cohésion entre les chaînes du nylon (polyamide 6-6) et elle est responsable de son point de fusion important.

La liaison hydrogène maintient les molécules de protéines dans leur configuration géométrique normale.

Remarque :

Liaison	Energie de liaison (eV)	Distance (nm)
Chimique	1.5	0.1 - 0.2
Hydrogène	0.1 - 0.3	0.25 - 0.30
Van Der Waals	< 0.1	0.3 - 0.4

La liaison Van Der Waals est susceptible d'unir faiblement des partenaires non actifs chimiquement (atomes ou molécules stables) et de former ainsi une entité dite complexe de Van Der Waals.

L'énergie de liaison est < 0.1 eV et elle est même souvent inférieure à l'énergie thermique ambiante (0.03 eV).

Plusieurs centaines de complexes de Van Der Waals sont connus à ce jour comme Ca-HCl ou Xe-Cl.

Des techniques telle que la détente supersonique d'un mélange gazeux permet de produire à volonté des complexes de Van Der Waals.

En résumé, on peut dresser le tableau suivant :

	métallique	covalente	ionique
Liaison	Métallique isotrope	Homopolaire directionnelle	Hétéropolaire isotrope
Saturation des liaisons	Délocalisée	Inter atomique	Locale
Coordination	6 ou plus	4	6 ou plus
Densité	Elevée	Basse	Elevée
Mécanique	Ductile	Dur	Cassant
T° de fusion	Basse	Elevée	Basse
Energie de cohésion	Petite	Grande	Petite
Conductivité électrique	Conductivité grande	Semi-conducteur	Isolant