

– Chapitre II –

Les différents types de liaisons et leur influence sur les structures

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). Dans ce chapitre, nous présentons les différents types de liaisons et leurs signatures au niveau des structures atomiques.

I. Liaison covalente

I-1. *Description de la liaison*

La liaison covalente est obtenue par le **recouvrement d'orbitales atomiques** associées aux électrons de valence¹ des atomes liés. Le recouvrement donne lieu à des **états électroniques collectifs** dans lesquels l'énergie potentielle et cinétique des électrons est minimisée.

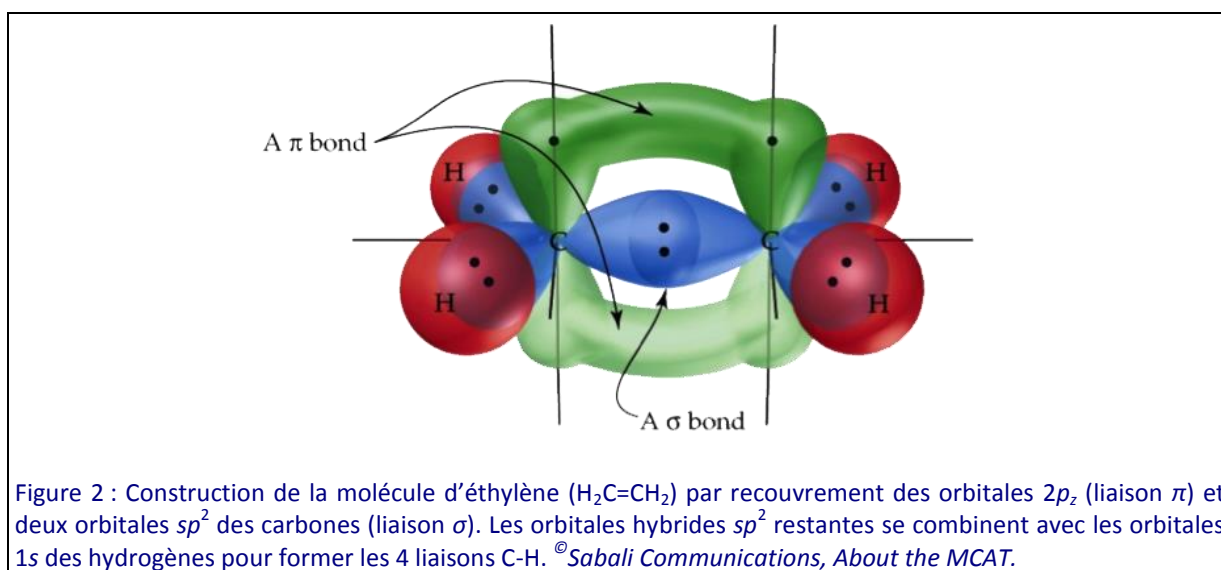
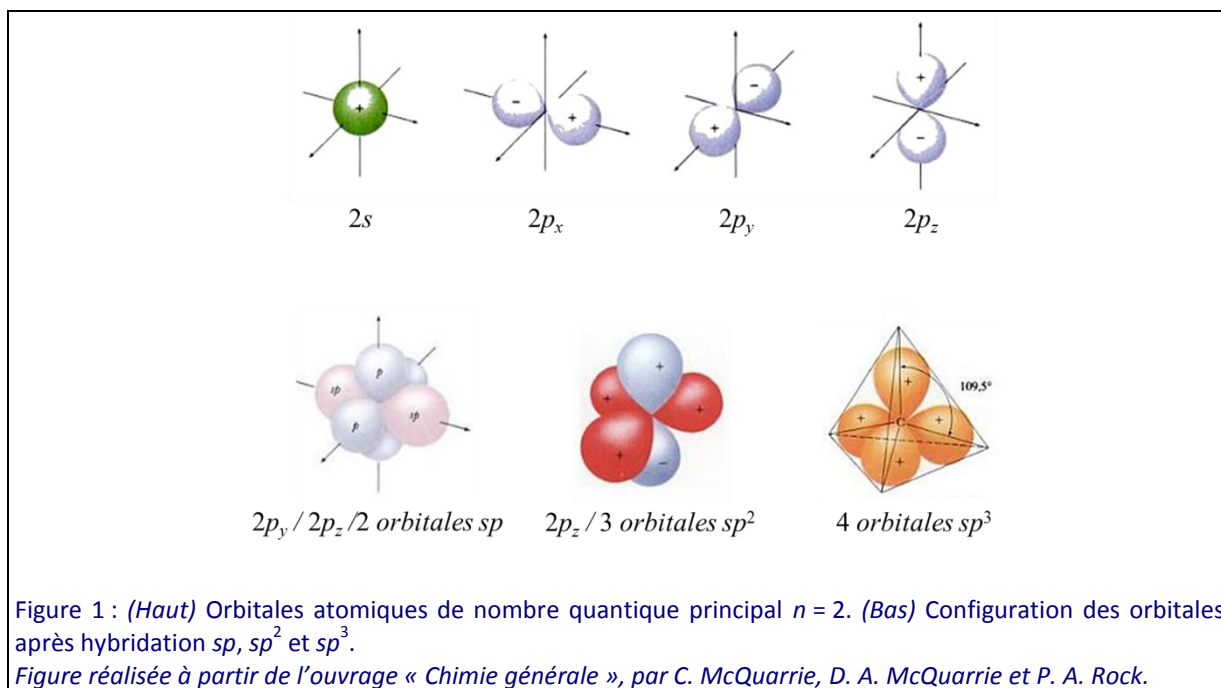
La densité de probabilité de présence des électrons dans les états liants est maximale entre les atomes liés. Ainsi, la liaison covalente peut être vue comme le **partage de deux électrons** par les atomes liés, chaque atome apportant un électron.

Les liaisons covalentes sont **directionnelles**. La géométrie des liaisons est déterminée par la dépendance angulaire des orbitales atomiques, qu'elles soient pures ou hybridées (Figure 1).

Il est à noter que le recouvrement concerne les orbitales dirigées dans l'axe de la liaison aussi bien que les orbitales dirigées perpendiculairement à l'axe de la liaison. Ces liaisons sont appelées **liaisons de type σ** et **liaisons de type π** , respectivement. Les deux types de liaisons peuvent coexister le long d'un même axe, permettant l'établissement de liaisons doubles [$\sigma\pi$] ou triples [$\sigma\pi\pi$] (Figure 2). La rotation des groupements atomiques autour de leur axe de liaison n'est possible que dans le cas d'une liaison simple de type σ .

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

¹ La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer les états électroniques au sein d'un atome, sous forme de fonctions complexes des variables d'espace notées $\psi_n^{lm}(r, \theta, \varphi)$. Ces états sont caractérisés par 3 nombres quantiques : n , l [$0 \leq l \leq (n-1)$], et m [$-l \leq m \leq l$]. Le module au carré de $\psi_n^{lm}(r, \theta, \varphi)$ décrit la probabilité de présence de l'électron de nombres quantiques n, l, m autour du noyau. Lorsque l'ensemble des états électroniques de nombre quantique n sont occupés par des électrons, la couche électronique n de l'atome est dite « remplie » ou « fermée » ($n=0$: couche K, $n=1$: couche L...). **On distingue les électrons de cœur, qui appartiennent aux couches n fermées, et les électrons de valence, qui appartiennent à une couche partiellement remplie et participeront à l'établissement des liaisons chimiques.**



I-2. Exemples de structures basées sur les liaisons covalentes

La majorité des molécules de petite taille présente des liaisons covalentes. Les exemples les plus simples sont les molécules diatomiques homonucléaires telles H_2 , O_2 , N_2 ... Des constructions moléculaires de géométrie plus complexe peuvent également être obtenues à partir d'orbitales atomiques hybrides, au sein de molécules de petite taille (Tableau 1) ou de macromolécules (chaines carbonées dans les cristaux liquides et polymères).

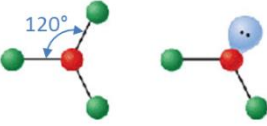
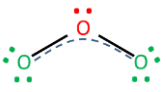
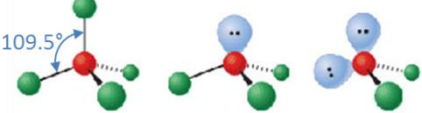
Hybridation	Géométrie des molécules	Exemples
sp		$O=C=O$ dioxyde de carbone
sp^2		$H_2C=CH_2$ //  (éthylène // ozone)
sp^3		$CHCl_3$ // NH_3 // H_2O (chloroforme // ammoniac // eau)

Tableau 1 : Exemples de molécules construites par combinaison d'orbitales atomiques hybrides de type sp , sp^2 et sp^3 .

Le diamant, le silicium et le germanium sont les archétypes des cristaux covalents (Figure 3). Ils cristallisent dans une maille cubique contenant $(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4) = 8$ atomes. Ceux-ci occupent les sommets et centres des faces, ainsi que les positions $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, et $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. Les atomes sont en **coordination tétraédrique** : ils possèdent 4 premiers voisins situés à égale distance, les axes de liaison faisant des angles de 109.5° deux à deux. Cet arrangement structural reflète l'établissement des liaisons covalentes entre orbitales hybrides de type sp^3 .

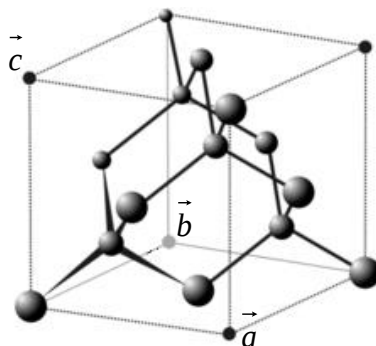


Figure 3 : Rappel de la maille cubique du diamant. En tenant compte de la répétition de la maille dans les 3 directions de l'espace, on peut se convaincre que chaque atome de la structure est en coordination tétraédrique (hybridation sp^3 du carbone). Le silicium et le germanium cristallisent exactement dans la même structure (hybridation sp^3 des orbitales $3s/3p$ et $4s/4p$, respectivement).

II. Liaison ionique

II-1. *Description de la liaison*

La liaison ionique résulte d'**interactions électrostatiques** entre ions de charges opposées.

Les ions les plus simples sont formés à partir d'un seul atome dont le numéro atomique Z est proche de celui d'un gaz rare. Dans ce cas, **la perte ou le gain d'électrons permet d'atteindre la configuration électronique de ce gaz rare**, caractérisée par une distribution sphérique des électrons très stable chimiquement². Prenons l'exemple des ions sodium et chlorure, Na^+ et Cl^- . La configuration des atomes neutres est, d'après la classification périodique, $\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s$ et $\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Les ions ont les configurations $\text{Na}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6$ et $\text{Cl}^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, qui sont respectivement celles du néon et de l'argon.

Dans un composé à liaisons purement ioniques, la symétrie sphérique de la distribution électronique de chaque ion est préservée. **Les électrons restent localisés sur les ions** et ne sont pas partagés comme c'est le cas dans une liaison covalente.

La liaison ionique **n'est pas directionnelle** par nature. La structure des composés ioniques correspond à une configuration des ions pour laquelle l'énergie d'interaction électrostatique est minimale. Ces composés prennent généralement la forme de grands réseaux cristallins dans lesquels chaque ion est entouré d'ions de charge opposée.

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.

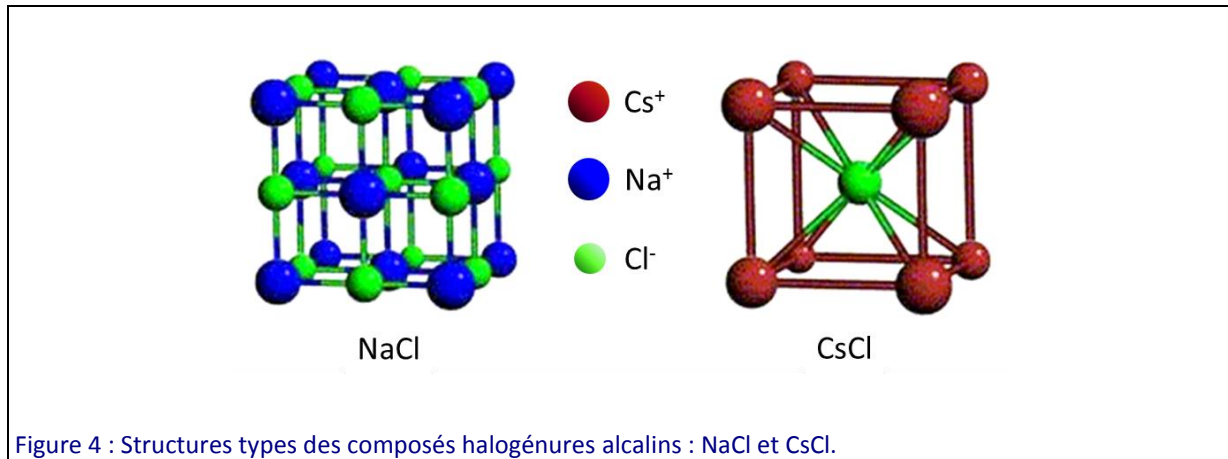
II-2. *Exemples de structures basées sur des liaisons ioniques*

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 (Figure 4).

La maille cubique de NaCl contient $(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}) = 4$ cations Na^+ , répartis aux sommets et au centre des faces. Le réseau formé par les anions Cl^- est identique et décalé du réseau cationique par une translation de vecteur $(\frac{1}{2} 0 0)$. Les cations comme les anions se trouvent en **coordination octaédrique** : on compte six premiers voisins équidistants, formant une bipyramide à base carrée.

² Chaque famille d'orbitales nl donne lieu à une distribution électronique sphérique si les $(2l+1)$ états électroniques correspondants sont occupés. Dans un atome de gaz rare, les familles d'orbitales nl présentent la particularité d'être soit totalement occupées, soit totalement vides.

La maille cubique de CsCl contient seulement $(8 \times \frac{1}{8} + 1) = 2$ ions. Les cations occupent les sommets de la maille tandis que l'anion occupe son centre. On peut remarquer que les réseaux formés par les cations et les anions sont à nouveau identiques, mais sont cette fois décalés par la translation $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. La coordinence des cations et des anions est égale à 8.



III. Liaisons iono-covalentes

Un grand nombre de composés présente des liaisons présentant à la fois des caractères ioniques et covalents.

Une liaison covalente impliquant deux atomes de natures chimiques différentes ne peut être parfaitement symétrique, en raison notamment de la différence d'électronégativité. Dans ce cas, la distribution électronique de la liaison est décalée vers l'atome présentant l'électronégativité la plus forte, apportant un caractère ionique à la liaison.

Hormis les éléments alcalins, alcalino-terreux, chalcogènes et halogènes³, peu d'atomes peuvent atteindre une configuration de gaz rare par ionisation, car l'énergie requise pour ioniser un grand nombre d'électrons est relativement élevée. Pour ces éléments, la formation de liaisons iono-covalentes avec d'autres atomes permet de constituer un nuage électronique dont la distribution peut s'apparenter à celle d'un gaz rare, tout en limitant les transferts de charge.

Les composés des colonnes 13 et 15 du tableau périodique (GaAs, InSb...) sont des exemples typiques de composés à liaisons iono-covalentes. Ceux-ci présentent des propriétés de semi-conducteur et une structure similaires à celles du silicium pur (colonne 14). La structure de GaAs est présentée en Figure 5. Noter que la structure type correspondante est appelée « blende de zinc » en référence au composé binaire ZnS. Dans la maille cubique, les atomes Ga et As se répartissent sur les mêmes positions atomiques que dans le cas du silicium. Les atomes de gallium se trouvent aux sommets et au centre des faces de la maille. On peut se convaincre que les atomes d'arsenic forment un réseau identique à celui des atomes de

³ Première, deuxième, antépénultième et avant-dernière colonnes du tableau périodique.

gallium, décalé de la translation $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$. Chaque atome est en coordinence tétraédrique, soulignant le caractère covalent des liaisons. A l'instar des réseaux ioniques où chaque ion est entouré d'ions de charge opposée, chaque atome de gallium est entouré uniquement d'atomes d'arsenic et inversement.

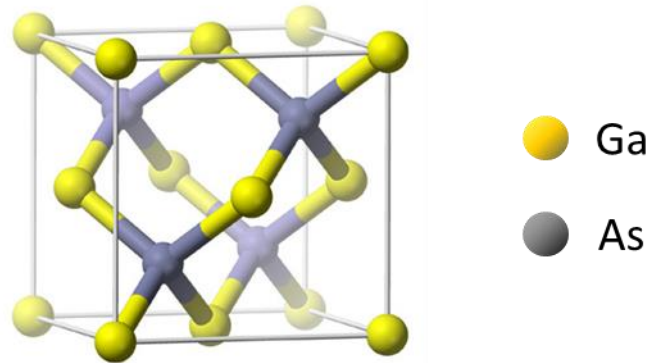


Figure 5 : Composé semi-conducteur GaAs cristallisé dans la structure-type blende de zinc.

Parmi les composés iono-covalents, on trouve également la grande famille des oxydes contenant l'anion O_2^- . Une des structures types importante dans ce domaine est la structure **pérovskite** de formule générale ABO_3 (Figure 6), la somme des charges des cations A et B devant évaluer +6 pour assurer la neutralité. La structure pérovskite est formée à partir d'octaèdres d'oxygène reliés par leurs sommets. Les cations B, plus petits que les cations A, prennent place au centre de ces octaèdres. Les cavités cubo-octaédriques, plus grandes et formant l'espace extérieur aux octaèdres, accueillent en leur centre les cations A. Il est à noter que la formation des unités octaédriques BO_6 se fait grâce à l'hybridation d^2sp^3 des orbitales de l'atome B.

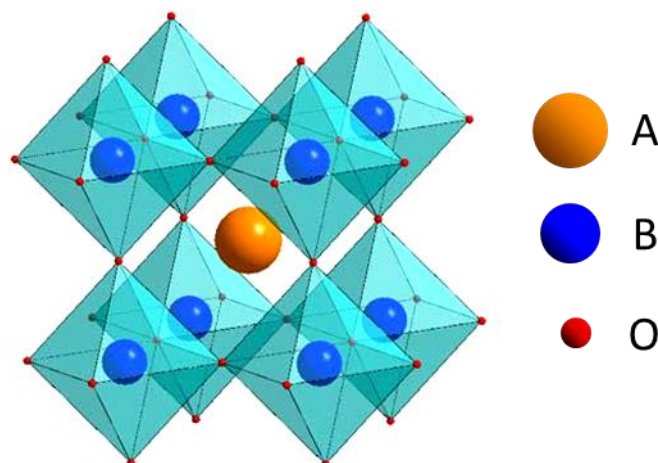


Figure 6 : Représentation de la structure pérovskite comme enchaînement d'octaèdres BO_6 . Une grande variété de cations A et B permettent la formation des oxydes pérovskites ABO_3 , ce qui amène l'observation de propriétés physiques très diverses : ferromagnétisme, ferroélectricité, conduction ionique...

IV. Liaison métallique

IV-1. *Description de la liaison*

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.

La stabilité de la liaison métallique trouve son origine dans l'**abaissement de l'énergie cinétique de localisation** des électrons. Il s'agit d'un effet purement quantique, lié au principe d'incertitude d'Heisenberg⁴.

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.

IV-2. *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.

Nous cherchons à construire un amas de N sphères en laissant le moins d'espaces vides possible et en se limitant dans un premier temps à un plan. Lorsque $N = 2$, les deux sphères sont mises en contact. Elles sont séparées de la distance R . Pour $N = 3$, la sphère supplémentaire peut être mise au contact des deux sphères déjà présentes. L'ensemble forme un triangle équilatéral de côté R . Les deux sphères voisines de la sphère centrale

⁴ Prenons un électron localisé de l'espace à une dimension. Sa position est déterminée par un point fixe de coordonnée x_0 , avec une incertitude Δx nulle. Sa quantité de mouvement moyenne $\langle p_x \rangle$ est nulle également, mais en vertu du principe d'Heisenberg $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$, l'incertitude sur p_x est infiniment grande. On vérifie alors

que $\langle p_x^2 \rangle = \langle (\Delta p_x)^2 \rangle$ tend vers $+\infty$. L'électron possède ainsi une énergie cinétique de localisation $\frac{\langle (\Delta p_x)^2 \rangle}{2m}$ non nulle, alors même que sa quantité de mouvement moyenne est nulle ! Dans le cas où l'électron est localisé dans un segment de longueur Δx , l'énergie cinétique de localisation vaut $\frac{\langle (\Delta p_x)^2 \rangle}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{m \langle (\Delta x)^2 \rangle}$.

occupent alors un angle de 60° sur l'ensemble de son pourtour. Par suite, la sphère centrale peut admettre $360/60 = 6$ sphères voisines en contact dans le plan (sites A sur la Figure 7). Cet arrangement peut s'étendre à l'infini et forme un **plan compact** ou **plan dense** de type « A ».

En passant à 3 dimensions, on peut ajouter des voisins supplémentaires à la sphère centrale. Les sites B ou C peuvent être utilisés : ils permettent de placer les sphères supplémentaires au contact de 3 sphères déjà placées. Quels que soient les sites choisis (B ou C), 3 + 3 sphères voisines viennent s'ajouter au-dessus et en dessous de la sphère centrale. On atteint ainsi la coordinence maximale de 12. L'occupation de l'ensemble des sites B ou C permet la construction de plans denses de type B ou C, respectivement.

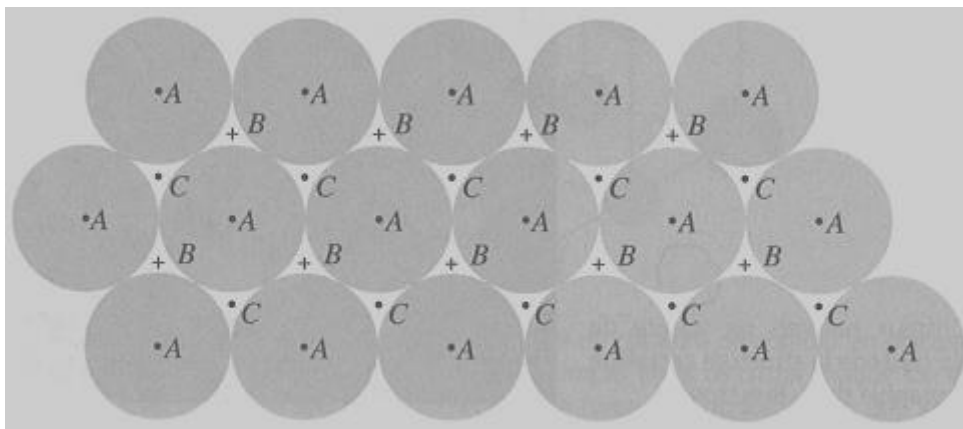


Figure 7 : Couche compacte de sphères dont les centres sont marqués A. Des couches identiques peuvent être placées au-dessus et en-dessous, les centres des sphères étant alors à l'à-pic des points B ou C. Figure extraite du livre « Physique de l'état solide », par Ch. Kittel.

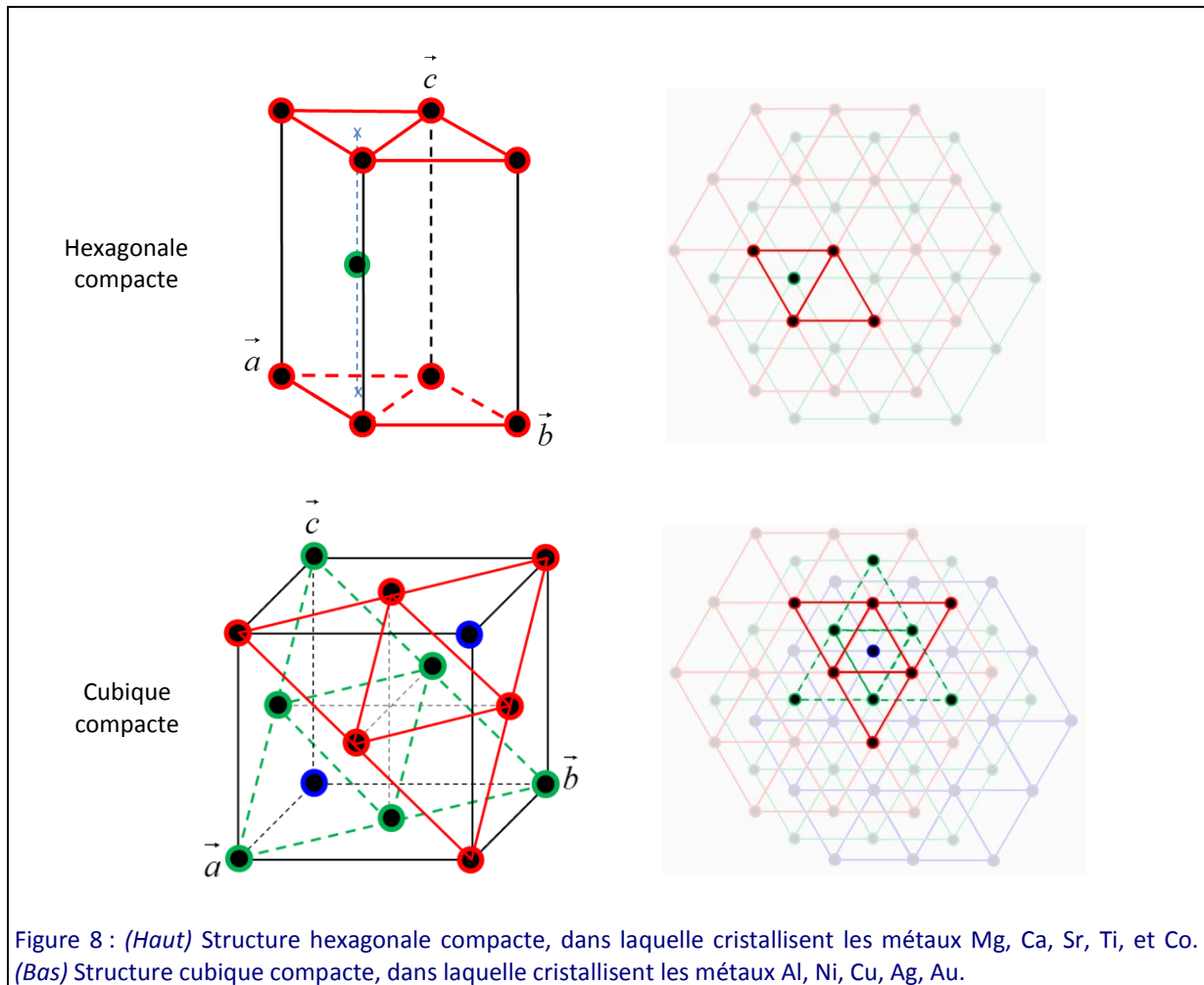
Les structures étendues les plus compactes sont nécessairement régulières, et donc de forme cristalline. Deux structures périodiques peuvent être construites à partir de l'empilement des plans de type A, B et C (Figure 8) :

- la **structure hexagonale compacte (HC)**, formée de l'empilement de plans ...AB AB A...
- la **structure cubique compacte (CC)**, formée de l'empilement de plans ...ABC ABC ABC A....

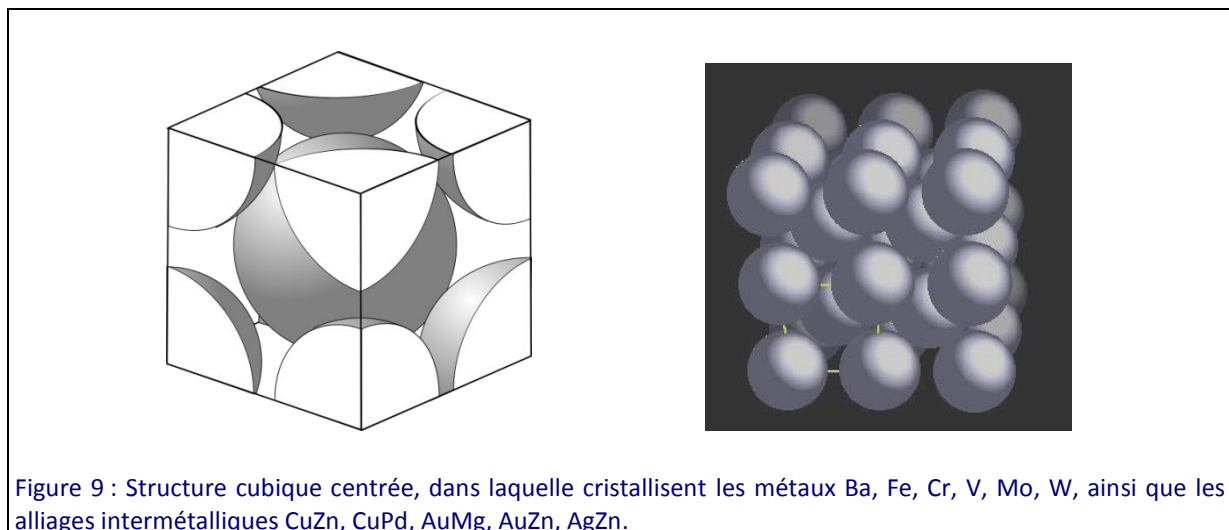
La compacité de ces deux structures est maximale et vaut 0.74.

Dans la structure HC, deux arêtes de la **maille hexagonale** forment un angle de 120° dans le plan de base et présentent la même longueur $2R$. La troisième arête est perpendiculaire aux deux premières et de longueur $2R\sqrt{\frac{8}{3}}$. Les atomes de métal occupent les sommets de la maille et la position $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$.

Dans la structure CC, les arêtes de la maille cubique présentent une longueur de $\frac{4R}{\sqrt{2}}$. Les atomes de métal occupent les sommets et le centre des faces de la maille.



Notons enfin l'existence de cristaux métalliques présentant une **structure cubique centrée** (Figure 9). Les atomes de métal occupent les sommets et le centre d'une maille cubique d'arête $\frac{4R}{\sqrt{3}}$. Un atome est entouré de 8 voisins à la distance $2R$ et de 6 voisins à la distance $\frac{4R}{\sqrt{3}} \approx 2.3R$. La compacité de cette structure est de 0.68.



V. Liaison hydrogène

V-1. Description de la liaison

La liaison hydrogène s'établit entre : 1) un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif A, et 2) un autre atome fortement électronégatif X et/ou porteur de doublets libres⁵. C'est une **liaison de nature électrostatique** entre l'atome d'hydrogène de charge partielle positive $H^{\delta+}$, et l'atome électronégatif $X^{\eta-}$ ($[A^{\delta-}-H^{\delta+} \cdots X^{\eta-}]$). Les liaisons hydrogènes les plus fortes découlent de l'interaction directe entre $H^{\delta+}$ et un doublet non liant de X : c'est le cas dans l'eau par exemple.

L'axe de la liaison hydrogène est déterminé par l'orientation du segment A-H et, s'il y a lieu, l'axe du doublet non liant de l'atome X. Il s'agit donc d'une **liaison directionnelle**.

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

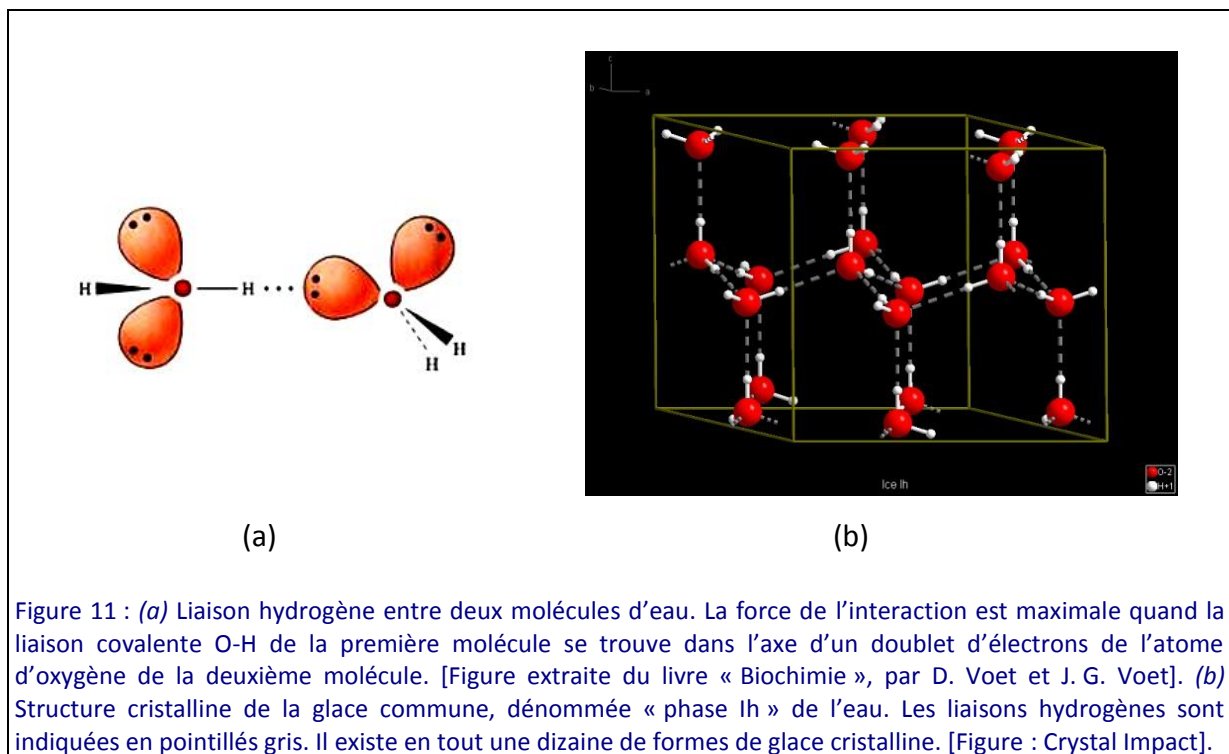
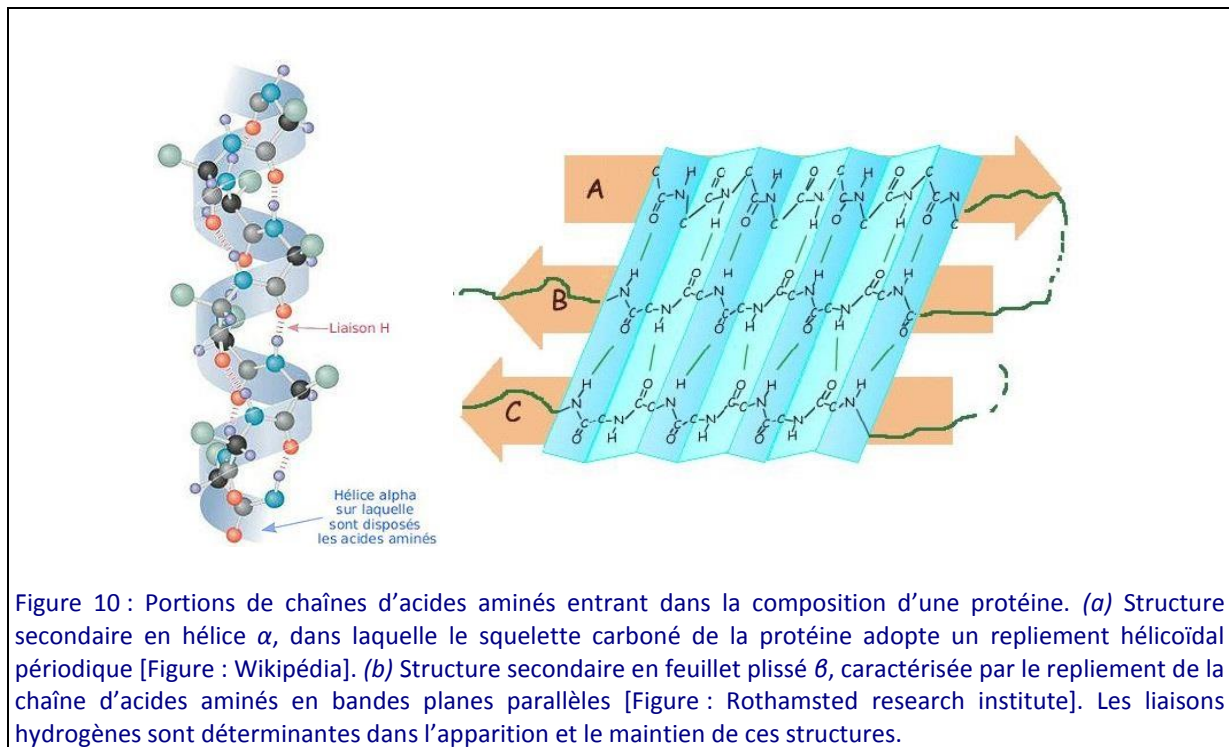
Le faible rayon de l'atome d'hydrogène favorise la proximité des atomes A et B. Les atomes liés sont séparés de 2 à 3 Å, soit à peine plus que dans le cas des liaisons fortes.

V-2. Exemples de structures basées sur des liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène jouent un rôle particulièrement important dans la **cohésion intermoléculaire** de composés macromoléculaires, qu'ils soient de synthèse (polyamides, polyuréthanes), ou d'origine naturelle (cellulose et protéines [Figure 10]).

Les liaisons hydrogène déterminent de nombreux paramètres de la structure de l'eau. Dans la phase liquide, elles sont à l'origine de l'ordre orientationnel des molécules. 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 (Figure 11).

⁵ Paire d'électrons appariés ($\uparrow\downarrow$) situés dans une des orbitales de l'atome et non impliquée dans des liaisons.



VI. Liaisons de type Van der Waals/London

VI-1. *Description de la liaison*

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 moments dipolaires instantanés peuvent se créer par suite des fluctuations quantiques de la densité électronique autour des noyaux. Pendant leur brève existence, ceux-ci induisent d'autres moments dipolaires avec lesquels ils interagissent. Le potentiel d'interaction s'écrit :

$$U_{vdw} = -\frac{2\bar{\mu}\alpha}{R^6}$$

où R représente la distance entre les atomes/molécules interagissant, $\bar{\mu}$ désigne le moment dipolaire instantané moyen, et α la polarisabilité de l'atome / de la molécule. On constate que l'énergie d'interaction diminue lorsque R diminue : **les forces de Van der Waals sont donc bien attractives**.

Le caractère aléatoire des moments dipolaires instantanés fait de la liaison Van der Waals/London une liaison **non directionnelle**. Il s'agit d'une **liaison très faible** : le gain en énergie des électrons est de l'ordre de 1 meV par paire liée.

VI-2. *Exemples de structures basées sur des liaisons de type Van der Waals/London*

Les liaisons de type Van der Waals/ London, 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.

Les liaisons Van der Waals se rencontrent également dans les structures cristallines dites en feuillets ou **lamellaires**. Le graphite en est l'exemple le plus connu ([Figure 12](#)) ; sa structure est constituée d'une succession de feuillets de structure hexagonale décalés les uns par rapport aux autres. Les liaisons sont covalentes dans un même feuillet (hybridation sp^2) et de type Van der Waals entre feuillets. Là encore, c'est le nombre important d'atomes dans les feuillets qui permet aux forces de Van der Waals de donner une certaine cohésion au solide. Le graphite reste cependant une structure fragile, dont les plans se désolidarisent facilement. Ces propriétés mécaniques particulières justifient son usage en tant que lubrifiant, mines de crayon... Alors même que le cristal de diamant, aussi constitué de carbone, est l'un des matériaux existants les plus durs !

Enfin, les liaisons de type Van der Waals/London sont à l'origine de la **crystallisation des gaz rares à basses températures** (inférieures à ~ 5 K), au sein de structures cubiques compactes.

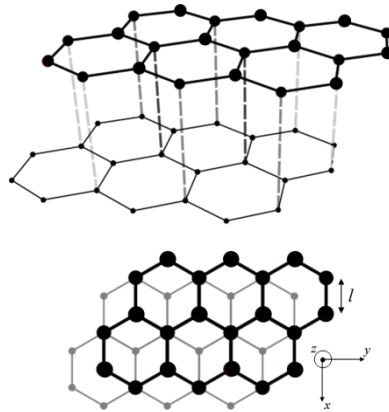


Figure 12 : Structure du graphite, l'une des formes allotropiques du carbone les plus connues avec le diamant.