

Cours chimie du Solide (chapitre 1)

Master 2-Chimie des Matériaux

Chapitre 1 : Les différents types de liaisons chimiques dans les solides.

I.1 La liaison métallique

Les métaux à l'état solide sont constitués de cristaux dans lesquels la cohésion est assurée par une liaison d'un type particulier appelée liaison métallique. Dans un cristal métallique les électrons de valence des atomes sont délocalisés dans tout le cristal. Le métal peut être considéré comme un réseau régulier d'ions positifs assimilés à des sphères tangentes, baignant dans le nuage de leurs électrons de valence. L'ensemble reste constamment neutre

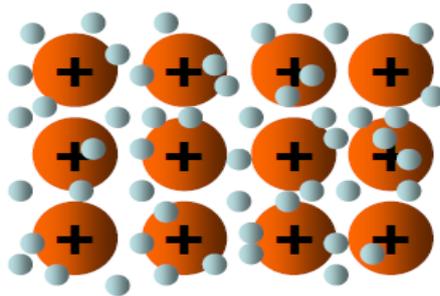


Figure 1 : Schéma de liaisons métalliques.

I.1.2 Les solides métallique

Les structures métalliques sont caractérisées par un arrangement régulier et périodique d'atomes (de cations) suivant un schéma cristallin et entouré d'un nuage d'électrons de valence agités de mouvements très rapides. En moyenne la liaison métallique est plus faible qu'une liaison de covalence. Il s'agit d'une liaison délocalisée sur l'ensemble du cristal. On peut citer quelques types de structures métalliques fréquentes telles que :

Il en résulte trois structures principales:

- Cubique à faces centrées (F) : Mo, F, Cr, V.
- Hexagonale compact (HC) : Al, Fe, Co, Ni, Cu, Pb.
- Cubique centrée (I) : Be, Mg, Zr, Ti.

I.1.2.1 structure cubique à face centrées CFC

Il s'agit d'un arrangement de type ABC. C'est un empilement compact. Les atomes occupent les sommets du cube et les centres des faces. Les couches A, B et C sont constituées d'un même élément.

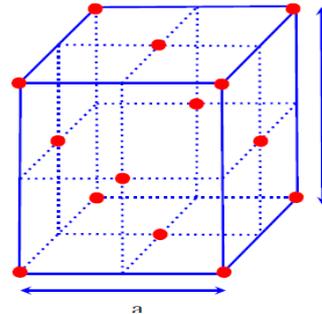
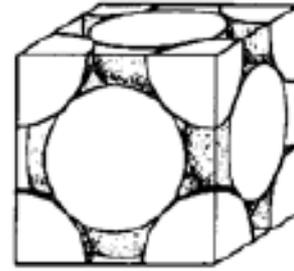
***La multiplicité :**

Les atomes occupent les sommets et le centre du cube

-(1/8) à chaque sommet : $8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) = 1$

-un atome au centre de face se compte en $\frac{1}{2}$

$$N = 8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \left(\frac{1}{2}\right) = 4 \text{ motifs/ma}$$



***Compacité C :**

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3}$$

I.1.2.2 Structure semi-compact cubique centrée (C.C)

Dans la structure C.F.C, les éléments chimiques ont tendance à occuper le maximum d'espace (maximum de compacité). D'autres structures ont tendances à occuper un espace inférieur, il s'agit notamment de la structure cubique centrée (C.C) dont l'empilement est dit non compact ou semi-compact.

Les sphères ne sont plus jointives dans une couche (Fig.2) mais elles sont plutôt tangentes d'un empilement à un autre. Cet empilement étant de type ABABAB... Les couches A et B sont constituées des mêmes éléments.

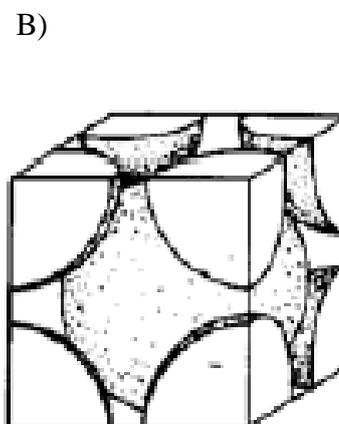
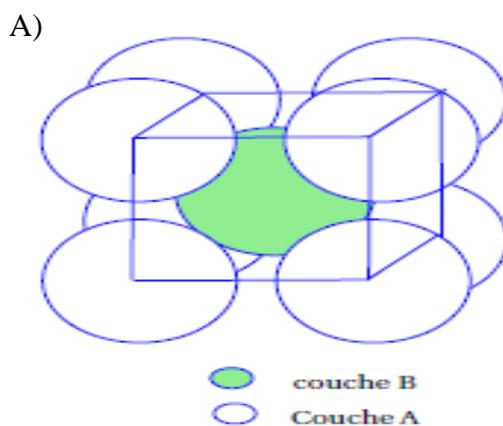


Figure 2 : A) Maille cubique centré, B) Illustration du nombre d'atomes appartenant à la maille de la structure (C.C).

Le calcul de la multiplicité de la maille cubique centrée

Les atomes occupent les sommets et le centre du cube

-(1/8) à chaque sommet : $8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) = 1$

-Centre du cube : 1

$$N = 8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) + 1 = 2 \text{ motifs/maille}$$

I.1.2.3 Structure Hexagonale Compacte HC

Dans la structure hexagonale, les atomes ont tendance à occuper le maximum d'espace. En réalité il n'y a que deux assemblages compacts, un à symétrie cubique (C.F.C) et un autre à symétrie hexagonale (H.C).

Les structures d'un grand nombre d'éléments chimiques appartiennent soit à l'un, soit à l'autre de ces types de structures. Par exemple la structure compacte (H.C) est caractéristique des petits alcalino-terreux (Be, Mg) et de très nombreux métaux de transition (Sc, Ti, Co, Y, Zr, Ru, Cd, La, lanthanides).

La figure 3 représente la structure éclatée d'un empilement hexagonal compact ; on peut remarquer que les plans denses hexagonaux sont disposés de deux en deux suivant la verticale les uns des autres.

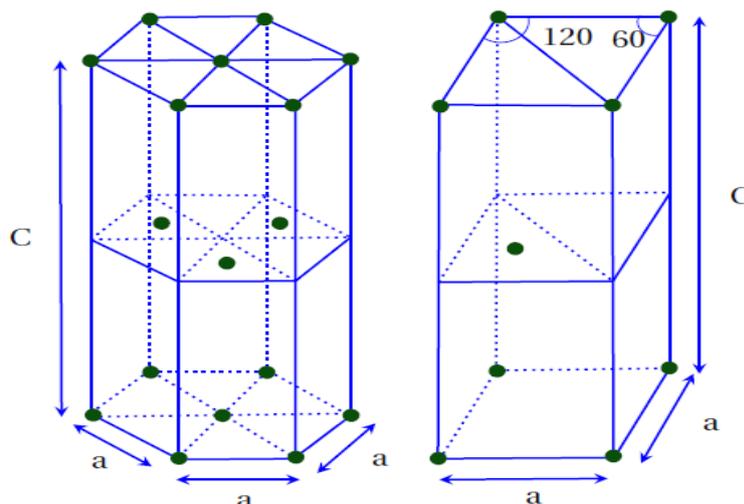


Figure 3 : Description de la maille, (A) : Prisme droit à base hexagonale,
 (B) : Prisme droit à base losange (1/3 de la maille).

-Description de la maille

Les Paramètres de la maille :

a : arête des bases hexagonales

c : hauteur de l'hexagone

Le nombre de motif par maille :

3 atomes au centre.

2 atomes sur les bases appartenant chacun à 2 mailles.

12 sur les sommets appartenant chacun à 6 mailles

*La multiplicité :

-Nombre d'atomes par prisme droit à base hexagonale :

1 atome à chaque sommet se compte en $\frac{1}{6}$;

1 atome au centre des deux bases se compte en $\frac{1}{2}$;

3 atomes au centre.

$$N = 12 \cdot \left(\frac{1}{6}\right) + 2 \left(\frac{1}{2}\right) + 3 = 6 \text{ motifs/maille}$$

-Nombre d'atomes par prisme droit à base losange :

1 atome à chaque sommet : 8 x 1/8

1 atome au centre : 1

$$N = 8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) + 1 = 2 \text{ motifs/maille}$$

I.2 La Théorie des bandes

Lorsque N atomes sont réunis dans un solide, le principe de Pauli requiert que seulement deux électrons occupent un même niveau d'énergie. Il se crée donc une bande d'énergie au niveau de chaque orbitale.

Dans les solides, plus les électrons sont près du noyau, plus les niveaux d'énergie des électrons forment une bande étroite appelé **bande interne**. Les niveaux d'énergie des électrons de valence forment des bandes plus larges appelées **bandes de valence**. Lorsque les électrons sont excités, ils occupent la **bande de conduction**. L'énergie supérieure de la bande

de valence et l'énergie inférieure de la bande de conduction sont désignés respectivement par E_v et E_c . La **bande interdite**, E_g , est la largeur de bande qui sépare la bande de valence et la bande de conduction ($E_c - E_v$).

Application à la conductivité des métaux et des semi-conducteurs

Tous les solides contiennent des électrons. La question importante au sujet de la conductivité électrique est de savoir comment les électrons réagissent face à un champ électrique appliqué. Selon la mobilité des électrons et le remplissage de la bande de conduction, on distingue trois types de matériaux :

Les isolants

Dans un cristal où la bande d'énergie est entièrement pleine et la bande de conduction vide, ainsi le gap d'énergie est grand par exemple 10 eV. Donc aucun électron ne peut se déplacer vers la bande de conduction en présence d'un champ électrique, alors le cristal se comporte comme matériau isolant.

Les semi-conducteurs

Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet la vibration des atomes autour de leurs positions d'équilibre. Selon l'intensité des liaisons covalentes, certains électrons acquièrent suffisamment d'énergie de vibration pour se libérer de la liaison et pour circuler librement dans le cristal. Ces électrons participent alors à la conductibilité. Pour les matériaux semi-conducteurs la bande de conduction est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV).

Les métaux

Les métaux possèdent des couches de valence non complètes et leurs électrons peuvent acquérir, sous l'effet d'un champ électrique, une énergie cinétique suffisante pour passer à des niveaux d'énergie supérieure qui résulte de l'absence de la bande interdite. Les métaux sont donc des *conducteurs électriques*.

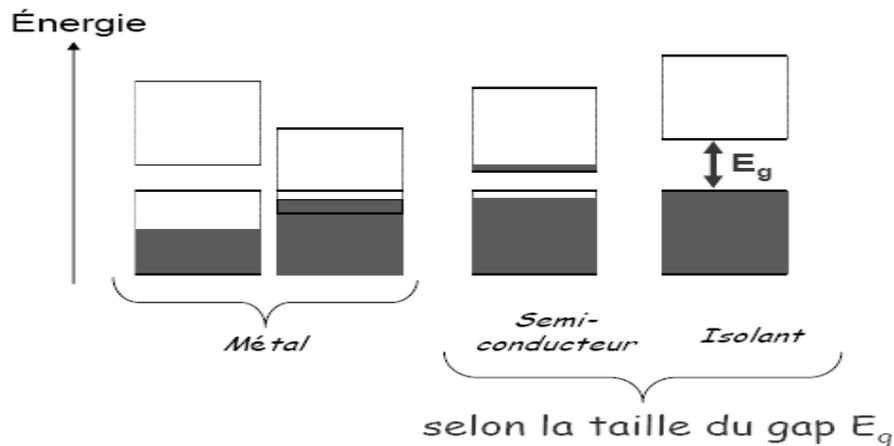
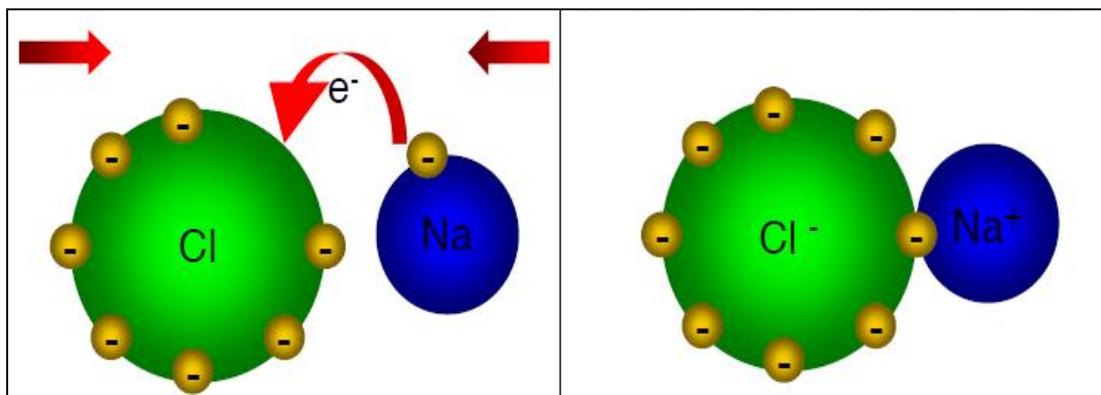


Figure 4 : Classification des matériaux selon la conductivité.

I.3 La liaison ionique

Lorsqu'il s'établit une liaison chimique entre un atome A très peu électronégatif et un atome B très électronégatif, il y a un transfert très important de charge négative de A vers B. On peut alors considérer que les atomes sont des ions A^{n+} et B^{n-} , et qu'ils sont liés essentiellement par des forces d'attraction électrostatique non dirigées.

Exemple de liaison NaCl : la liaison peut alors être représentée à l'aide d'un atome de sodium ayant perdu un électron (ion Na^+) et d'un atome de chlore ayant capté un électron (Cl^-). La liaison ionique résulte de l'interaction coulombienne entre les anions et les cations ainsi formée. Cette liaison est forte car elle stabilise fortement la structure électronique des atomes en saturant leur couche électronique externe.



I.3.1 Les solides ioniques

Les cristaux ioniques se présentent sous forme de deux réseaux décalés l'un par rapport à l'autre : le réseau des cations et le réseau des anions. La stabilité du cristal ionique exige que l'édifice solide possède l'énergie la plus faible possible, ce qui se traduit par la mise en contact du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé, l'ensemble restant électriquement neutre. Les représentants typiques des cristaux ioniques sont les halogénures alcalins.

Exemple :

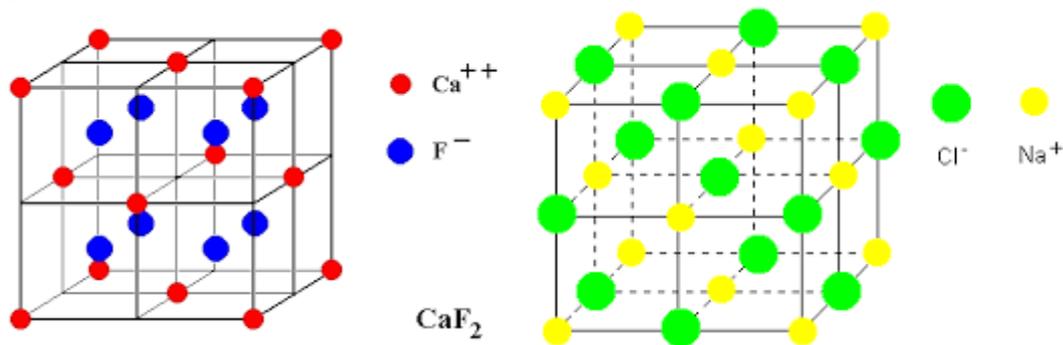


Figure 5 : a) structure de type AB₂ Fluorure CaF₂, b) structure de type AB Chlorure de sodium NaCl.

I.3.2 Structure du chlorure de Césium CsCl

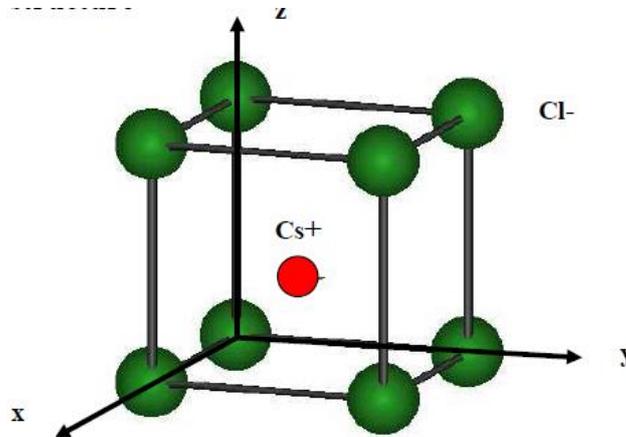


Figure 6 : Maille élémentaire de CsCl.

Dans cette structure (Figure 6), les anions Cl⁻ forment un réseau cubique simple (CS ou CP): ils occupent les sommets d'un cube d'arête a. Les cations Cs⁺ occupent le centre du cube.

*La multiplicité :

-La maille élémentaire comporte 8 anions Cl⁻ comptant chacun pour 1/8.

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

$$N_{\text{Cs}^+} = 1 \cdot 1 = 1 \text{ ion / maille.}$$

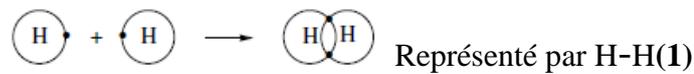
-le nombre de motifs ou groupements formulaires CsCl par maille est donc: $N=1$.

-La maille est neutre électriquement.

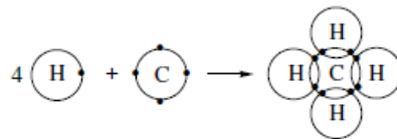
I.4 La liaison covalente

La liaison covalente résulte de la mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons par deux atomes dont la couche électronique externe est incomplète. Cette paire devient commune aux deux atomes qui complètent ainsi leur couche électronique externe qui acquiert la configuration des gaz rares.

Dans le cas de la liaison covalente simple, les deux atomes mettent une paire d'électrons en commun. Ainsi, la molécule d'hydrogène H_2 est construite à partir de deux atomes d'hydrogène H:



La liaison covalente simple se représente par une barre. A partir d'un atome de carbone (quatre électrons dans la couche externe) et de quatre atomes d'hydrogène, on obtient la molécule de méthane :



I.4.1 Les solides covalents

Les structures covalentes sont des structures dans lesquelles les liaisons sont véritablement covalentes. En général, il s'agit de structures dont les atomes sont neutres et mettent en commun leur deux électrons pour former la liaison. Dans ce type de structure, la liaison est forte et dirigée puisque les angles entre ces liaisons sont connus. A titre d'exemple l'énergie de liaison dans la molécule d'hydrogène $E_1(H_2)=458 \text{ j.mol}$.

Le carbone existe sous plusieurs formes allotropiques dont deux, le diamant et le graphite.

Structure diamant

La structure du diamant peut être décrite comme étant un empilement cubique à faces centrées d'atomes de carbone, avec en plus des atomes de carbone dans la moitié des sites tétraédriques en quinconce.

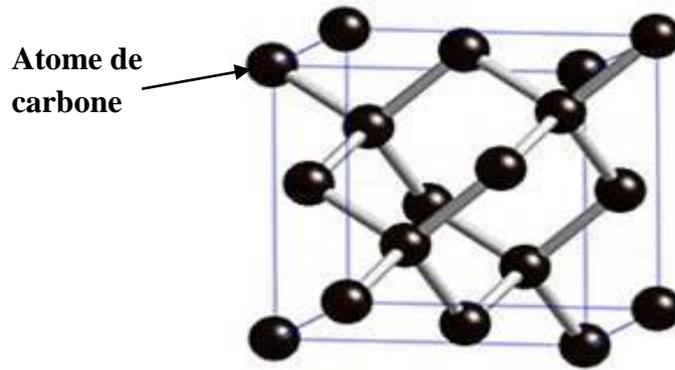


Figure 7 : La maille élémentaire du diamant.

*La multiplicité :

$$N = 8 \cdot \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \cdot \left(\frac{1}{2}\right) + 4 \cdot 1 = 8 \text{ atomes /maille}$$

-Il y a donc 8 atomes de carbones par maille.

-La distance entre deux atomes de carbone

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

-L'angle : $\hat{C}C\hat{C}=109^{\circ}28'$

Structure du graphite

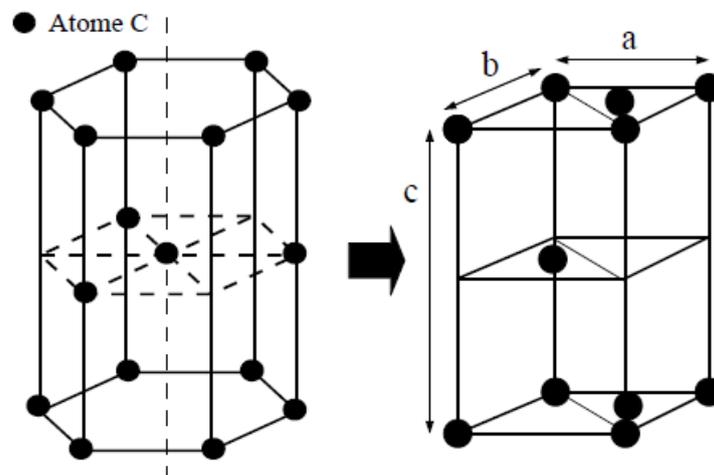


Figure 8 : La maille élémentaire du graphite.

IL s'agit de la variété hexagonale du carbone (Fig. V-2). Son domaine de stabilité est particulièrement étendu puisque son diagramme présente un point triple [sol ↔ liq ↔ vap] aux environs de 3800 °C et 130 Kbar. Dans ce cas le carbone est formé de plans de feuillets hexagonaux et ces plans s'empilent les uns sur les autres, suivant l'axe Oz, pour former une symétrie hexagonale.

***La multiplicité :**

-12 atomes aux sommets du cube, chacun comptant pour $1/6$; 3 aux milieux des arêtes, chacun comptant pour $1/3$ et 1 au centre.

$$N = 12 \cdot \frac{1}{6} + 3 \cdot \frac{1}{3} + 1 = 4 \text{ atomes/maille.}$$

-Dans cette maille il y a donc 4 atomes de carbone.

-La distance entre deux atomes de carbone

$$d_{c-c} = 142 \text{ pm}$$

Le tableau I.2 rassemble quelques caractéristiques des quatre types de structures.

Tableau I.2 : Caractéristiques des divers types de structures.

TYPE	CARACTERISTIQUES	EXEMPLE	T_F (°C)
I O N I Q U E	<ul style="list-style-type: none"> -Ensemble de cations et d'anions -Lien ionique dû aux forces électrostatiques -Forte absorption en infrarouge -Cassant et dure -Un point de fusion élevé -Mauvaise conductibilité thermique -Faible conductivité électrique à basse température -bonne conductivité ionique à température élevé -structure compacte (forte coordinence) 	<p>NaCl CsCl</p>	<p>801 643</p>
M E T A L L I Q U E	<ul style="list-style-type: none"> -Cations dans une mer d'électrons -Lien métallique du au partage communautaire des électrons -Structure macromoléculaire -Grande conductivité électrique -Grande conductibilité thermique -Grande malléabilité et ténacité -Pouvoir réflecteur généralement élevé -Eclat caractéristique -Température de fusion variable mais souvent élevé 	<p>Fer Sodium</p>	<p>1530 97.7</p>
C O V A L E N T	<ul style="list-style-type: none"> -Constitution par des atomes -Lien de covalence du au partage d'électrons entre les atomes -Très dur et casant -Point de fusion élevé -Grande chaleur de sublimation -Inerte chimiquement -Faible conductivité électrique à basse température -Liaison fortes 	<p>Diamant Germanium</p>	<p>> 3000 958</p>