

Structure et propriétés physiques des solides

Introduction	2
Les différents types de solide	3
Le modèle du cristal parfait	3
Les limites du modèle du cristal parfait	4
Les différents types de cristaux	4
Influence des conditions extérieures sur la formation des cristaux	5
I Notions de cristallographie	6
1 Réseau, nœuds et motifs	6
2 Mailles cubiques	7
3 Population d'une maille et formule statistique	8
4 Compacité et masse volumique	8
5 Coordinence	8
II Empilements compacts de sphères rigides	9
1 Comment réaliser un empilement compact de sphères rigides ?	9
2 Les empilements compacts A-B-A-B(...) et A-B-C-A-B-C(...)	10
III Maille cubique faces centrées (maille de l'empilement A-B-C)	10
1 Maille et condition de tangence	10
2 Nombre de sphères par maille	11
3 Coordinence	11
4 Compacité et masse volumique	11
5 Les sites interstitiels	11
6 Les sites octaédriques	12
7 Les sites tétraédriques	12
IV Les cristaux métalliques	13
1 La liaison métallique	13
2 Liens entre propriétés microscopiques et macroscopiques	13
3 Le polymorphisme	14
4 Les alliages métalliques	14

V	Les cristaux ioniques	14
1	Liaison ionique et cristal ionique	14
2	Liens entre propriétés microscopiques et macroscopiques	14
3	« Règle de remplissage » d'un cristal ionique	15
4	Prévision du type de cristal ionique	15
5	Structure de type NaCl	15
VI	Les cristaux covalents	16
1	Définition	16
2	Liens entre propriétés microscopiques et macroscopiques	17
3	Cas du carbone diamant	17
4	Cas du carbone graphite	18
VII	Les cristaux moléculaires	19
1	Définition	19
2	Liens entre propriétés microscopiques et macroscopiques	19
3	Cas de la glace	19
VIII	Exercices	20
1	Exercice d'application 1 : le réseau cubique simple	20
2	Exercice d'application 2 : le réseau cubique centré	20
3	Exercice d'application 3 (corrigé)	20
4	Etude du polymorphisme du fer	20
5	Cristal ionique : la fluorine	21
6	Oxydes du magnésium et du cobalt	21

Introduction

La matière existe sous trois états physiques :

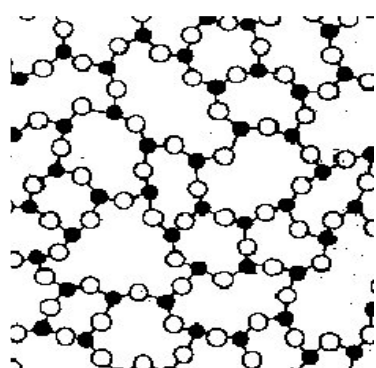
- **l'état gazeux** est caractérisé par un désordre des particules, qui sont en perpétuelle agitation et interagissent peu. Les deux autres états sont dits condensés, car les particules sont très proches les unes des autres.
- **l'état liquide** est beaucoup plus complexe. Les particules sont en mouvement permanent les unes par rapport aux autres, en contact mais de manière irrégulière. Les interactions moléculaires y sont plus importantes que dans les gaz.
- dans **l'état solide**, les positions d'équilibre des particules sont immobiles les unes par rapport aux autres ; les forces d'interactions sont très importantes. L'étude de l'état solide est donc plus facile, car elle repose sur des considérations géométriques d'arrangement des particules dans l'espace. La régularité de cet arrangement au niveau microscopique a été suggérée par la régularité de la forme externe des cristaux.

Les différents types de solide

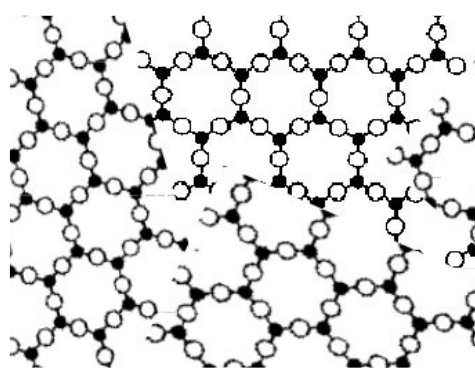
Il existe deux types principaux de solides :

Dans les **solides réels cristallins**, les atomes sont rangés les uns par rapport aux autres de façon régulière sur de vastes portions de l'espace, de quelques micromètres à quelques dizaines de centimètres (cristaux géants, en particulier de quartz). Dans un cristal, il y a un ordre (présentant néanmoins des défauts) à longue distance. Les solides cristallisés sont obtenus par le refroidissement lent et régulier d'un liquide, au cours duquel les atomes ont le temps de se réarranger. C'est le cas du sucre (glucose cristallisé), du sel (NaCl cristallisé), de la plupart des métaux, etc. Ils présentent une température de fusion précise, marquant une discontinuité de structure entre le solide et le liquide.

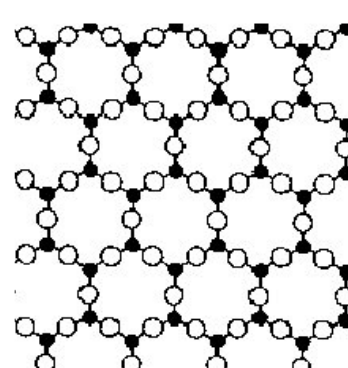
Dans les **solides amorphes**, les atomes sont fixes les uns par rapport aux autres, mais ne sont pas rangés de façon ordonnée : la connaissance de la structure du solide à un endroit donné ne permet pas de prévoir l'arrangement des atomes à un autre endroit du solide. Il y a donc un ordre local mais pas d'ordre à longue distance. L'absence d'ordre à longue distance implique que le solide est isotrope, c'est-à-dire qu'il a les mêmes propriétés (électriques, optiques,...) selon toutes les directions de l'espace. Un solide amorphe est souvent obtenu en refroidissant très rapidement un liquide (trempe) ; les atomes, qui sont désordonnés à longue distance dans le liquide, n'ont pas le temps de se réarranger au cours du refroidissement. Contrairement aux cristaux, ils n'ont pas de température de fusion nette, leur chauffage provoque leur ramollissement jusqu'à l'état liquide en passant par une succession d'état vitreux. Quand on chauffe du verre ordinaire, il se ramollit, devient un liquide visqueux épais vers 600°C, de moins en moins visqueux quand la température augmente et passe sans discontinuité à l'état liquide à plus de 1 000 °C. L'analyse aux rayons X confirme un arrangement désordonné des atomes analogues dans les corps amorphes et dans les liquides.



solide amorphe



solide cristallin réel



modèle cristallin

Le modèle du cristal parfait

Nous avons vu précédemment qu'un cristal cristallin réel se distingue d'un solide amorphe par son ordre au niveau microscopique. Mais cet ordre n'est pas parfait comme nous pouvons le voir sur le schéma du milieu ci-dessus. Nous allons modéliser l'état solide cristallin à l'aide du modèle du cristal parfait (voir schéma de droite).

On appelle **cristal parfait**, un modèle de cristal...

- parfaitement périodique ;
- d'extension spatiale infinie.

La plupart des **propriétés macroscopiques** d'un cristal (masse volumique, température de changement d'état, dureté...) peuvent être interprétées à partir du modèle du cristal parfait.

Mais le modèle du cristal parfait ne suffit pas toujours pour expliquer toutes les propriétés macroscopiques des cristaux : couleur, résistance à la traction ou au cisaillement... Il est alors indispensable de prendre en compte **ses défauts**.

Les limites du modèle du cristal parfait

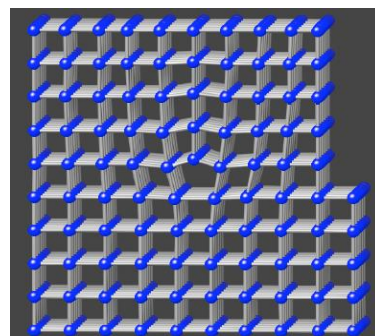
Lors d'une opération métallurgique de préparation d'un métal, on estime sa pureté à 99,999% par exemple ; cela signifie que sur 10^{23} atomes du métal, il y a 0,001% d'impuretés, ce qui correspond tout de même à 10^{18} atomes étrangers ! Il est certes possible d'obtenir des cristaux plus purs (un atome étranger sur 10^{13} pour le silicium des circuits imprimés) mais de façon générale, et dans les cristaux naturels en particulier, **les impuretés** sont présentes et jouent un rôle non négligeable. Dans les cristaux transparents, **les défauts ponctuels** ou leurs associations peuvent former des « centres colorés » : en modifiant les niveaux d'énergie des ions ou atomes du cristal, ils modifient également les longueurs d'ondes absorbées et donc la couleur visible.

Ces modifications de l'arrangement spatial modifient les propriétés du cristal et sont parfois recherchées (lacunes $\Rightarrow$ centres colorés, impuretés $\Rightarrow$ dopage des semi-conducteurs).

Par exemple, pour le quartz (SiO_2 , cristal ionique) : le quartz transparent, l'améthyste (violet) et la citrine (jaune) ne se distinguent que par leurs **impuretés** (voir photos en annexe).

Et si on calcule pour un cristal parfait la force nécessaire pour faire glisser un plan par rapport à un autre (cisaillement), il faut compter sur des forces de l'ordre de 10^9 N. La force réellement requise est plutôt de l'ordre de 10^6 N. Le modèle du cristal parfait ne permet donc pas de tout expliquer... Afin d'expliquer cette facilité relative d'un matériau à subir un cisaillement, il faut introduire la notion de **dislocation**.

Dans la dislocation coin (voir ci-contre) il y a un plan de motifs qui s'insère comme un coin dans une bûche. Le réseau se dilate dans la partie concernée pour laisser l'espace nécessaire à ce plan partiel.



Les différents types de cristaux

Les cristaux métalliques (voir IV)

Dans le métal, chaque atome a perdu un ou plusieurs électrons ; on considère qu'un métal peut être assimilé à **un réseau de cations « baignant » dans un gaz d'électrons libres**. Les cations sont supposés lourds, immobiles et assimilés à des **sphères dures** (il n'y a pas pénétration des nuages électroniques) de rayon R appelé **rayon métallique**. La cohésion du cristal est due à la force électrostatique entre cations et électrons. Cette liaison, de nature électrostatique, est **non directionnelle**, elle se manifeste dans toutes les directions.

Les cristaux ioniques (voir V)

Les cristaux ioniques sont des assemblages électriquement neutres de cations et d'anions d'électronégativités très différentes. Chaque ion s'entoure d'un maximum d'ions de signes opposés. Les interactions qui assurent la cohésion du cristal sont de nature électrostatique. Les interactions électrostatiques étant souvent très fortes, les cristaux ioniques sont souvent très stables. **L'énergie de liaison pour un cristal ionique est de l'ordre de la centaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.**

Les cristaux covalents (voir VI)

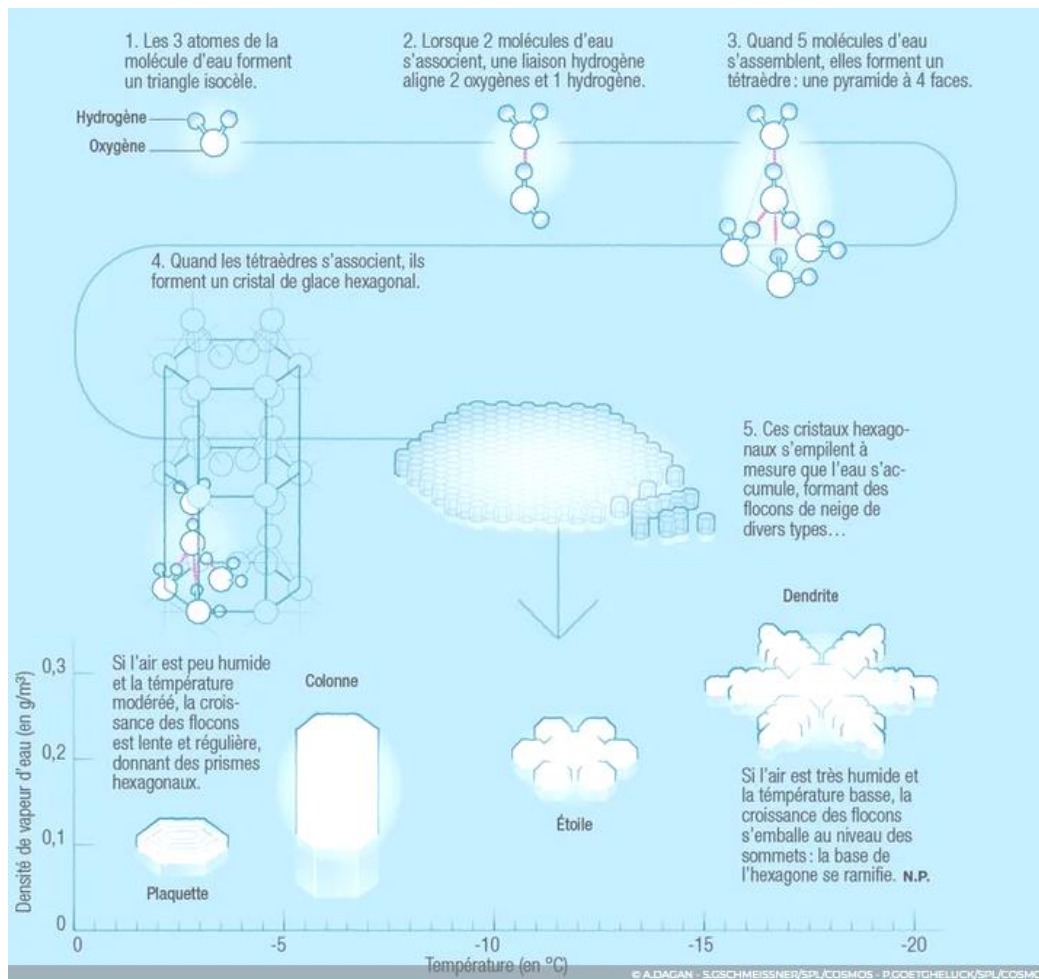
Les cristaux covalents sont constitués d'un assemblage d'atomes liés les uns aux autres par des liaisons covalentes. On peut voir un tel cristal comme une molécule géante figée. Les liaisons covalentes étant fortes, les cristaux ont des températures de fusion élevée. **L'énergie de liaison pour un cristal covalent est de l'ordre la centaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.**

Les cristaux moléculaires (voir VII)

Les cristaux moléculaires sont constitués d'un assemblage de molécules. Les molécules sont liées les unes aux autres par des interactions assez faibles: **de type Van der Waals (énergie de liaison de l'ordre du $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ou liaison hydrogène (de l'ordre de la dizaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).**

Influence des conditions extérieures sur la formation des cristaux

Question : pourquoi les flocons de neige sont-ils tous à symétrie hexagonale (ils ont toujours 6 branches) mais ont finalement tous des structure différentes ?



Questions :

- Comment se fait-il qu'un solide constitué uniquement d'atomes de carbone puisse avoir soit l'apparence du graphite (charbon) soit celle du diamant ?
- Sous quelles pressions le graphite peut-il se transformer en diamant ? Où peut-on rencontrer de telles pressions ?
- Quelle est la forme stable du carbone à 0°C sous 1 bar ?
- Pourquoi est-il cependant possible de voir du diamant dans les conditions normales de température et de pression ?

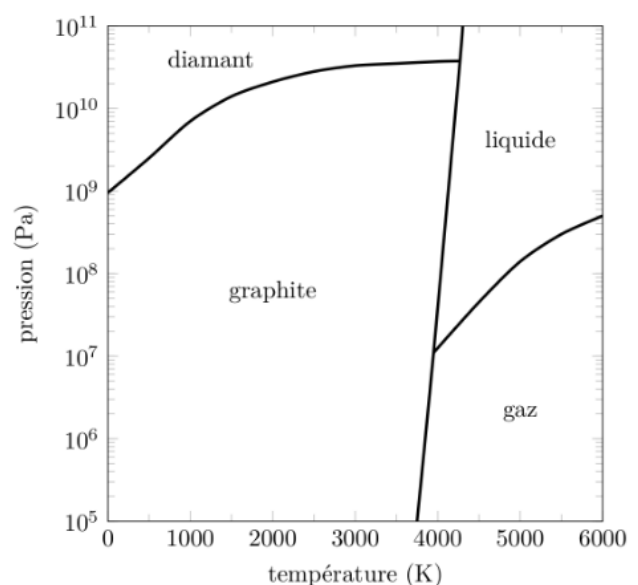
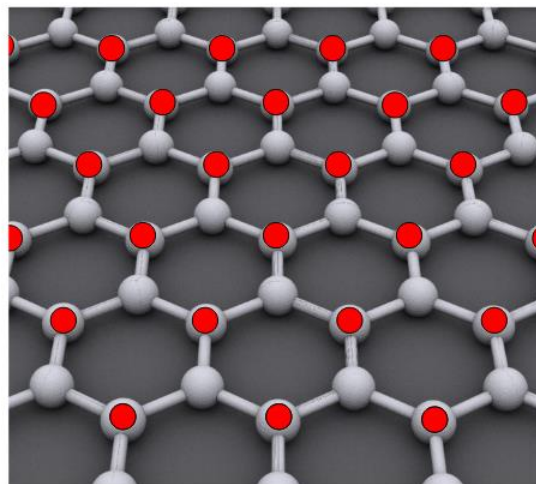
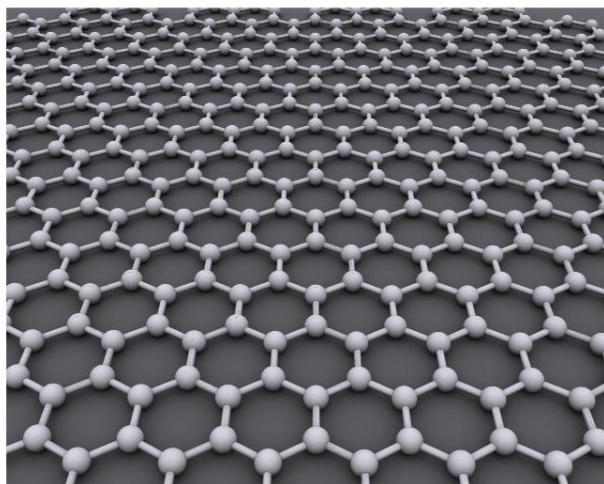


Diagramme de phases du carbone

On appelle **crystal parfait**, un modèle de cristal...

- parfaitement périodique ;
- d'extension spatiale infinie.

Chaque notion du modèle est illustrée ici sur l'exemple d'un cristal à deux dimensions : le graphène. Le graphène est un assemblage plan d'atomes de carbone trigonaux (i.e. formant trois liaisons). Dans le modèle du cristal parfait, le plan de graphène est infini et les atomes de carbone sont répartis de manière parfaitement périodique sur ce plan (voir figures ci-dessous).



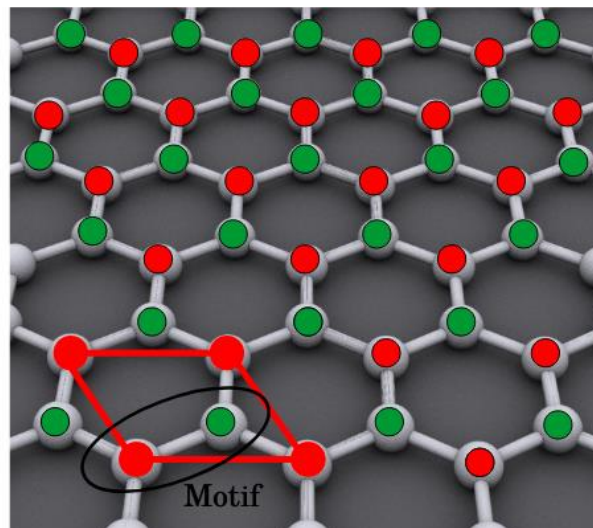
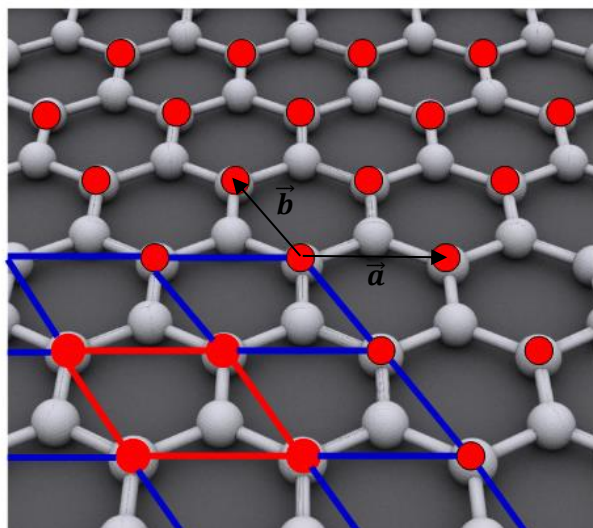
On appelle **réseau** un ensemble de points équivalents de l'espace appelés **nœuds**.

Les points rouges représentés sur un plan de graphène ont un environnement identique : ils sont donc équivalents et constituent les nœuds du réseau.

L'ensemble de ces nœuds est le réseau associé au graphène. Dans ce cas le réseau est de type hexagonal.

La maille d'un réseau est un élément de volume fermé qui engendre le réseau par translation.

La maille du réseau hexagonal associé au graphène est un parallélogramme dont les 4 sommets sont des nœuds du réseau (la maille est ici une surface et pas un volume car le cristal est bidimensionnel). Par périodicité du réseau, on peut paver l'espace à l'aide de mailles identiques.

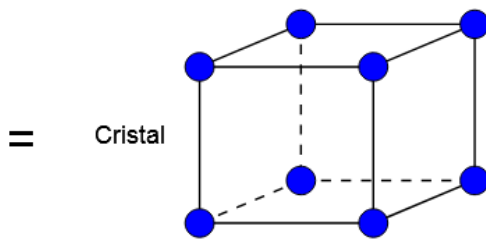
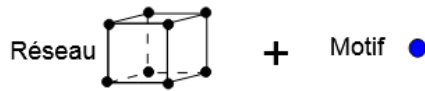


Le motif d'un cristal est la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation. En pratique le motif est un atome ou un groupe d'atome.

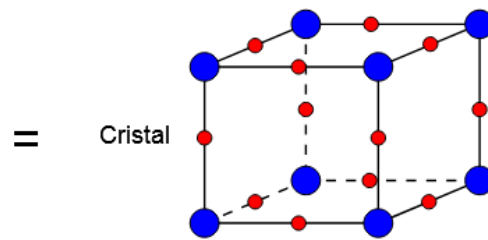
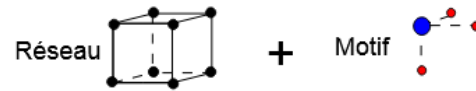
Le motif du graphène est constitué d'un atome de carbone centré sur un nœud et d'un atome de carbone appartenant en propre à la maille (voir figure page précédente).

La structure d'un cristal parfait est décrite par la donnée de son réseau cristallin et de son motif :

$$\text{cristal} = \text{réseau} + \text{motif}$$

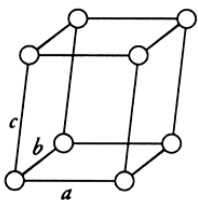


(a) Cristal 1

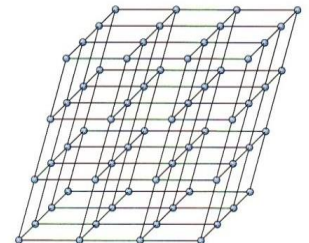


(b) Cristal 2

Comme on peut le voir sur la figure en bas à gauche de la page précédente, une **maille bidimensionnelle** est un parallélogramme formé par deux vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{b}$ non colinéaires, tels que par translation d'un vecteur $h\vec{a} + k\vec{b}$ (avec h et k entiers), on peut assurer le pavage complet du plan, c'est-à-dire qu'on reconstitue le cristal bidimensionnel.

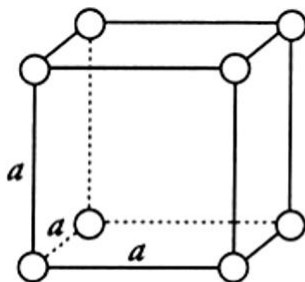


Une **maille tridimensionnelle** est dans le cas général un parallélépipède formé par trois vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ non coplanaires, tels que par translation d'un vecteur $h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$ (avec h , k et l entiers), on peut assurer le pavage complet de l'espace, c'est-à-dire qu'on reconstitue le cristal tridimensionnel.

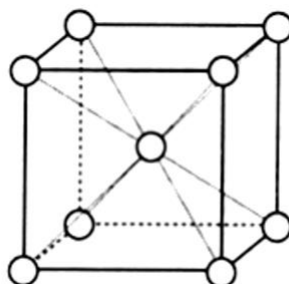


Il existe une infinité de mailles possibles permettant de décrire le réseau. On choisit le plus souvent la maille dite **conventionnelle** c'est-à-dire la maille dont les axes sont parallèles aux directions de symétrie du réseau. Celle-ci peut être **primitive** (ne contenant qu'un seul nœud par maille) ou **multiple**.

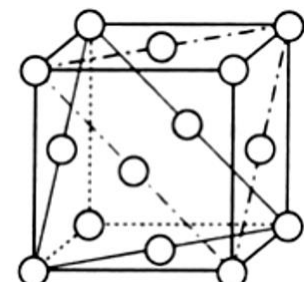
Nous ne nous intéresserons pas cette année au choix de la maille, celle-ci sera fournie. Les 3 mailles tridimensionnelles étudiées cette année sont les suivantes :



cubique simple



cubique centrée



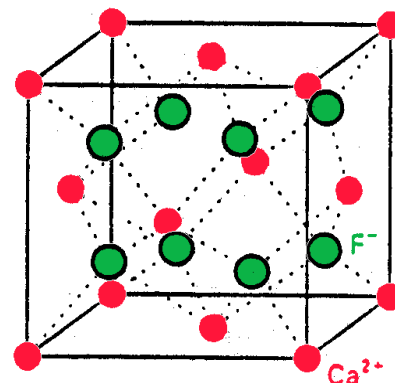
cubique faces centrées

La population d'une maille est par définition égale au nombre de motifs par maille.

La contribution d'un motif à la valeur de la population Z de la maille dépend de sa position, elle est :

- de s'il est à l'intérieur de la maille
- des'il se situe sur une des faces de la maille
- des'il se trouve sur une des arêtes de la maille
- de s'il est positionné sur un sommet de la maille

Exemple de la fluorine (ou fluorure de calcium) :



La compacité est par définition égale au nombre qui mesure le taux d'occupation réel de l'espace

$$C = \frac{\text{volume occupé}}{\text{volume disponible}} =$$

La masse volumique est égale à : $\rho =$

où M , V et Z représentent respectivement la masse molaire du motif, le volume et le nombre de motifs par maille.

Démonstration (à savoir refaire très rapidement) :

La coordinnence est par définition égale au nombre de plus proches voisins.

Exemple (pour un cristal ionique de CaF_2) :

$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}^{2+} = [\dots]$ signifie qu'un ion Ca^{2+} est entouré de ... autres ions Ca^{2+} (coordinnence pour un c.f.c)

$\text{F}^- / \text{Ca}^{2+} = [\dots]$ signifie qu'un ion F^- est entouré de ... ions Ca^{2+}

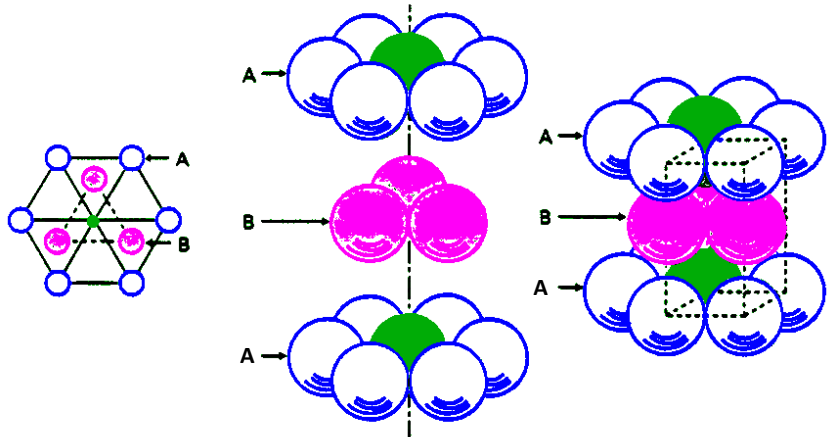
(F^- au centre d'un formé par des ions Ca^{2+})

$\text{Ca}^{2+} / \text{F}^- = [\dots]$ signifie qu'un ion Ca^{2+} est entouré de ... ions F^- (le double de $\text{F}^- / \text{Ca}^{2+}$)

Autour de chaque sphère, il y a 6 creux mais seuls 3 peuvent être occupés. Il y a donc plusieurs empilements possibles en fonction des c

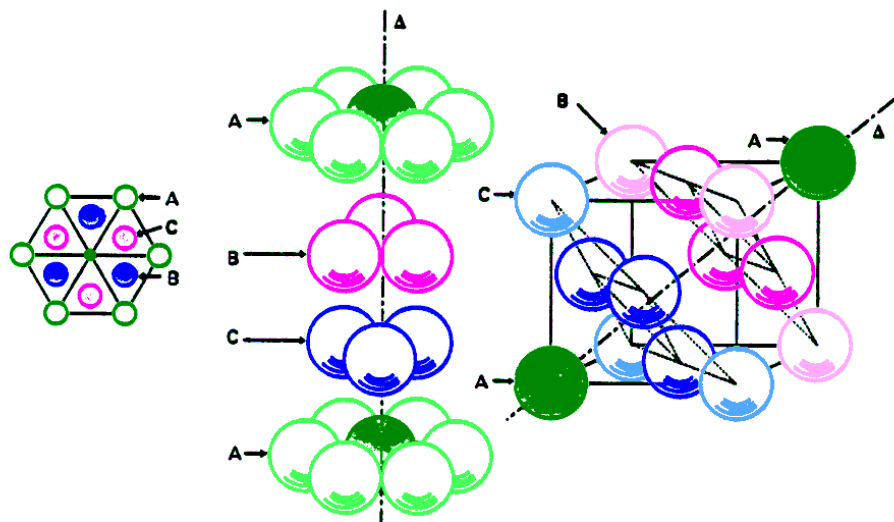
2.1 Empilement A-B

Si la troisième couche reprend des positions analogues à celle de la première, et ainsi de suite (empilement de type ABABAB...), alors on obtient la structure **hexagonale compacte** (hc) qui est celle de nombreux cristaux métalliques (Be, Mg, Zn... plutôt vers la gauche du tableau des éléments).



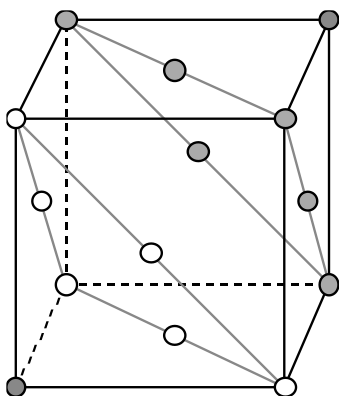
2.2 Empilement A-B-C

Si la troisième couche reprend au contraire des positions complémentaires à celle de la première, et ainsi de suite (empilement de type ABCABCABC...), alors on obtient la structure **cubique à faces centrées** (cfc) qui est celle de nombreux cristaux métalliques (Fe, Cu, Al... plutôt vers la droite du tableau des éléments), non métalliques, ou des "gaz rares".

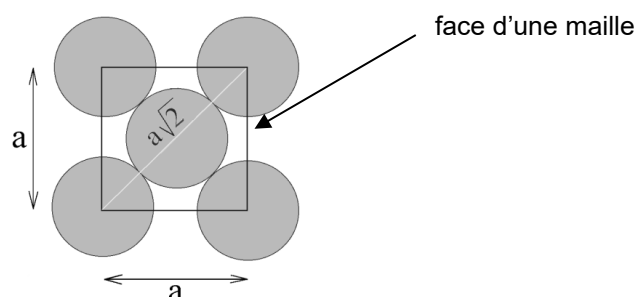


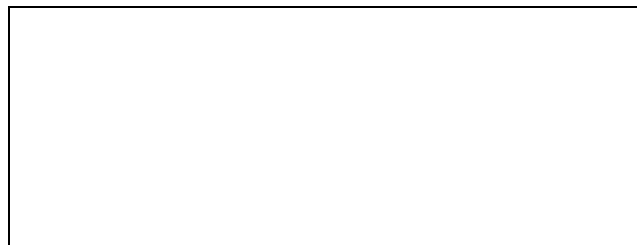
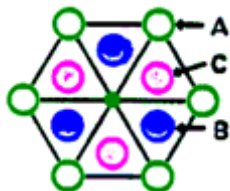
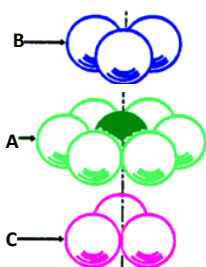
La maille hexagonale compacte est hors-programme (mais pourra faire l'objet d'exercice...).

La seule maille officiellement au programme est la maille cfc étudiée dans le paragraphe suivant.



La maille élémentaire est une maille cubique face centrée de côté a





Dans l'empilement compact cfc, la compacité est égale à $C = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 74\%$ (compacité maximale) et la masse volumique est égale à $\rho = \frac{4m_{\text{atome}}}{V} = \frac{4M}{N_A} \cdot \frac{1}{a^3}$

Démonstration de l'expression de la compacité (à savoir refaire) :

Il est possible d'insérer des atomes plus petits dans les vides laissés par les atomes du réseau.

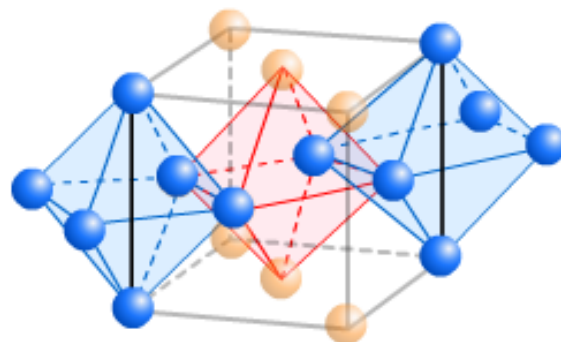
Les sites disponibles sont caractérisés par les polyèdres dont les sommets sont définis par les atomes du réseau entourant le site.

Remarques :

- pour qu'un atome s'insère dans un site, **son rayon doit être inférieur au rayon de la sphère r_T ou r_o du site considéré** (tétraédrique ou octaédrique). Les valeurs de ces rayons seront déterminées dans les cas des empilements compacts ...ABC... et des empilements pseudo-compacts ...AA...
- pour les cristaux ioniques nous verrons que l'ion qui s'insère dans le site a un rayon légèrement plus grand que le rayon du site ; l'empilement hôte n'est alors plus compact.

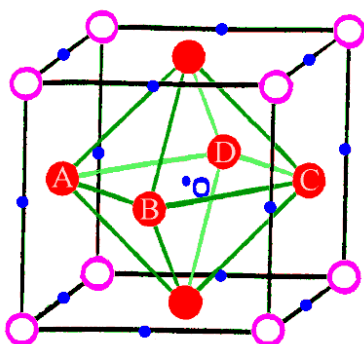
Le centre du cube O est un site d'insertion. L'atome qu'on peut y placer est entouré des atomes du réseau placés aux centres des faces de la maille. Il y en a donc La coordonnée de ce site est égale à Ces 6 atomes sont les sommets d'un régulier (deux pyramides à bases carrées accolées par la base). On parle de site octaédrique.

On remarque aussi que les milieux des arêtes du cube sont des sites identiques à celui du centre de la maille.



Le nombre de sites octaédriques dans la maille cubique faces centrées est égal à

Calcul du rayon r_o du site octaédrique en fonction de R (démonstration à savoir refaire)



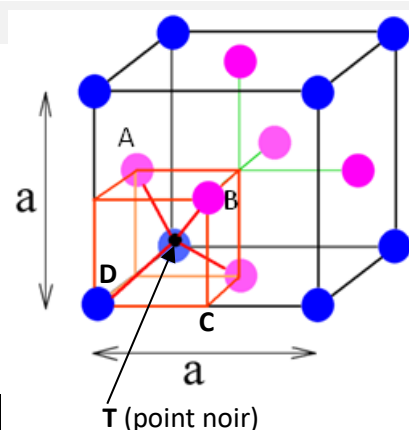
Le rayon maximum r_o de l'atome qu'on peut placer dans un site octaédrique

La maille peut être divisée en huit cubes d'arête $\frac{a}{2}$

Le centre de chacun de ces cubes est un site d'insertion. L'atome qu'on peut y placer est entouré de atomes du réseau. La coordonnée de ce site est égale à

Ces quatre atomes sont les sommets d'un régulier. On parle de site tétraédrique.

Le nombre de sites tétraédriques dans la maille est égal à



Calcul du rayon r_T du site tétraédrique en fonction de R (démonstration à savoir refaire)

Le rayon maximum r_T de l'atome qu'on peut placer dans un site tétraédrique

Dans le métal, chaque atome a perdu un ou plusieurs électrons ; on considère qu'un métal peut être assimilé à **un réseau de cations « baignant » dans un gaz d'électrons libres** (modèle de Drude). Les cations sont supposés lourds, immobiles et assimilés à des **sphères dures** (il n'y a pas pénétration des nuages électroniques) de rayon r appelé **rayon métallique**. La cohésion du cristal est due à la force électrostatique entre cations et électrons. Cette liaison, de nature électrostatique, est **non directionnelle**, elle se manifeste dans toutes les directions.

L'énergie de liaison pour un cristal métallique est de l'ordre de la centaine de kJ.mol^{-1} (100 kJ.mol^{-1} pour les alcalins et 800 kJ.mol^{-1} pour les éléments de transition des couches profondes).

La force de la liaison métallique explique :

- la température de fusion élevée de la plupart des métaux : $T_{\text{fus}} \approx 500 \text{ K} - 1000 \text{ K}$;
- la dureté des métaux.

La non-directionnalité de la liaison métallique explique :

- la malléabilité des métaux (aptitude à se déformer sans se rompre) ;
- la ductilité des métaux (aptitude au laminage et au filage).

La nature de la liaison métallique explique :

- l'éclat métallique des métaux (réflexion de la lumière) ;
- la bonne conductivité thermique et électrique des métaux.

On parle de polymorphisme lorsqu'un cristal métallique peut exister sous différentes structures cristallines (**variétés allotropiques**). Ainsi le fer (sous une pression de 1 Bar) existe sous la forme cubique centrée (Fe_α) en dessous de 906°C , sous la forme cubique faces centrées (Fe_γ) entre 906°C et 1390°C puis de nouveau sous la forme cubique centrée (Fe_δ) entre 1390°C et 1535°C (au dessus de cette température, le fer est liquide). Le passage d'une variété à une autre se fait à pression et température constante ; il s'agit d'une **transition de phase**.

Des atomes étrangers peuvent, selon leur taille, pénétrer dans le réseau d'une structure métallique de base (pour rappel, **le rayon de l'atome qui s'insère dans le réseau hôte doit être inférieur au rayon du site considéré**). On obtient alors des alliages :

- Par refroidissement d'un mélange de métaux liquides, on peut obtenir des **solutions solides de substitution** : des atomes étrangers remplacent des atomes du réseau hôte.

C'est le cas par exemple du bronze (cuivre - étain), du laiton (cuivre - zinc), de l'acier (fer - carbone). L'or à 18 carats : dans 24 g d'or, il y a 18 g d'atomes d'Au et 6 g d'atomes de Cu ce qui correspond à un mélange équimolaire d'atomes dans un réseau cfc. La substitution est encore plus complète si les métaux sont voisins dans le tableau périodique : rubidium - césium (bloc s), cuivre - nickel (bloc d)...

- Même lorsque la structure du réseau hôte possède une compacité maximale (74%), il reste toujours 26% d'espace inoccupé ; des atomes peuvent venir se placer dans les sites interstitiels du réseau hôte, on parle de **solutions solides d'insertion**. On peut ainsi augmenter la dureté des métaux de base par carburation (insertion d'atomes d'oxygène) ou nitruration (insertion d'atomes d'azote).

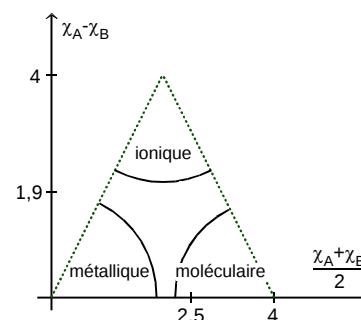
Les cristaux ioniques sont des assemblages électriquement neutres de cations et d'anions. Chaque ion s'entoure d'un maximum d'ions de signe opposé. Les interactions qui assurent la cohésion du cristal sont de nature électrostatique. Ces interactions sont **non directionnelles**.

Nous avons vu plus tôt dans l'année que la liaison est d'autant plus ionique que la **différence d'électronégativité** entre les atomes est importante.

Exemple de NaCl : $\chi(\text{Na}) = 0,95$ et $\chi(\text{Cl}) = 3,15$

L'énergie de liaison pour un cristal ionique de l'ordre de la centaine

de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (comprise entre 200 et $500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Pour rappel, nous avons vu qu'elle était comprise entre 100 et $800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un métal. Par comparaison, nous savons qu'elle est comprise entre 0,1 et $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour des interactions de Van der Waals (et qu'elle peut aller jusqu'à $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour une liaison hydrogène).



La force de la liaison ionique explique :

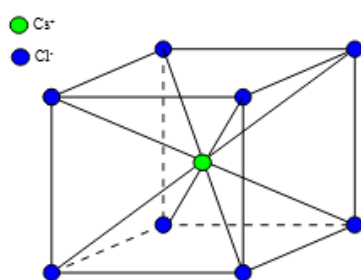
- la température de fusion élevée de la plupart des cristaux ioniques : $T_{\text{fus}} \approx 500 \text{ K} - 1000 \text{ K}$;
- la dureté des cristaux ioniques.

La nature de la liaison ionique explique :

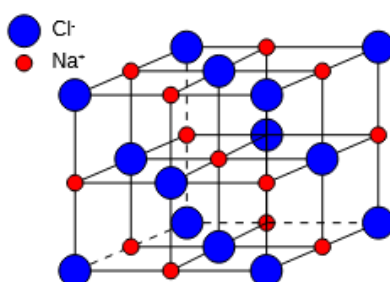
- la solubilité des cristaux ioniques dans un solvant polaire (typiquement dans l'eau).

- tout cristal est électriquement neutre.
- les ions les plus petits, généralement les cations, occupent les sites interstitiels du sous réseau hôte, constitué par les ions les plus gros, généralement les anions.
- les forces de nature électrostatique tendent à rapprocher les cations et les anions. En conséquence il s'établit généralement des contacts entre les ions de signes contraires tandis que les ions de mêmes signes ne sont pas en contact.
- l'ion qui s'insère dans le site a un rayon légèrement plus grand que le rayon du site ; le sous réseau hôte n'est donc pas organisé selon un assemblage parfaitement compact.

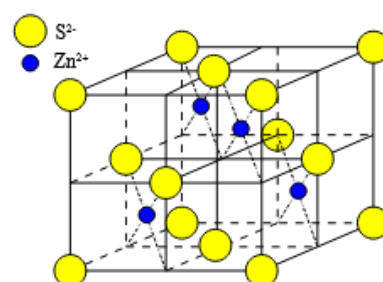
Le rapport r_+ / r_- permet de prévoir (à peu près) le type de site qui peut être occupé par le cation.



(a) Structure (8, 8)



(b) Structure (6, 6)



(c) Structure (4, 4)

$$\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \approx 0,225$$

$$\sqrt{2} - 1 \approx 0,414$$

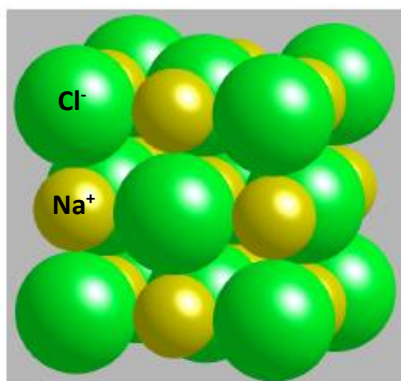
$$\sqrt{3} - 1 \approx 0,732$$

$$1 \quad \frac{r_+}{r_-}$$

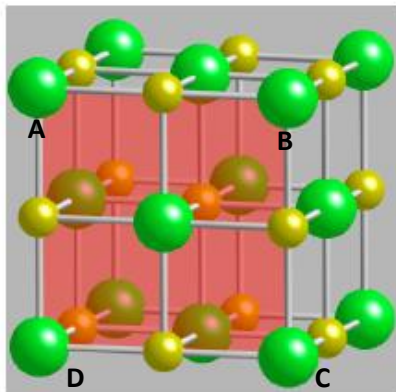
Type de site occupé			
Coordinance X^+/X^-			
Type de cristal			

↑ le seul officiellement au programme

5.1 Contenu de la maille



Modèle compact



Modèle éclaté

Ions Cl^- : réseau

Ions Na^+ : occupe le milieu des arêtes et le centre du cube (sites)

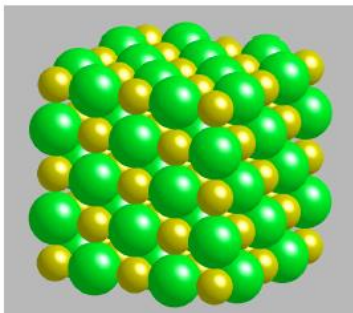
Nombre d'ions Cl^- par maille :

Nombre d'ions Na^+ par maille :

donc motifs NaCl par maille.

La coordinaire est pour Na^+ et pour Cl^-

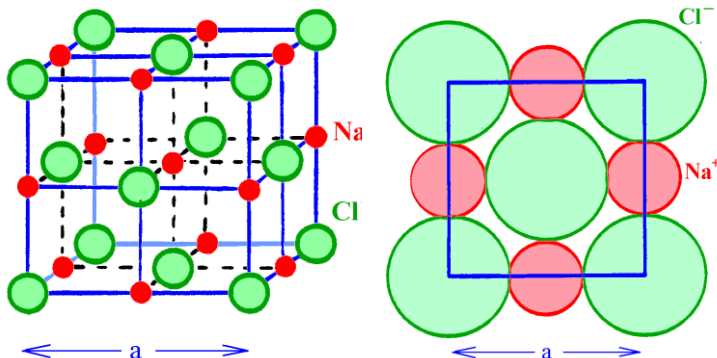
5.2 Sous réseaux décalés



Les ions Cl^- et les ions Na^+ forment chacun de réseaux cubiques faces centrées décalés

.....

5.3 Critère d'existence



Montrer que $\sqrt{2} - 1 < \frac{r_+}{r_-}$ (à savoir refaire)

Cette structure n'est possible que si $0,414 = \sqrt{2} - 1 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq \sqrt{3} - 1 = 0,73$

Cas de NaCl : $a = 5,45 \text{ \AA}$; $r_+ = 1,02 \text{ \AA}$; $r_- = 1,70 \text{ \AA}$

Autres exemples : KCl, MgO, CaO, FeO...

5.4 Compacité et masse volumique

La compacité d'un cristal de NaCl est égale à $C =$ $\approx 0,66$

et sa masse volumique est égale à $\rho =$ $\approx 2,16 \text{ kg.dm}^{-3}$

Un cristal **covalent** (ou macro-covalent) est un cristal pour lequel les atomes sont unis par des **liaisons covalentes**.

L'énergie de liaison pour un cristal covalent est de l'ordre la centaine de kJ.mol^{-1} .

Un cristal covalent est constitué de macromolécules covalentes de taille infinie à 1D (cas du polyéthylène haute densité), à 2D (cas du graphite) ou à 3D (cas du diamant).

Lorsque les liaisons sont covalentes, l'emplacement des atomes qui entourent un atome X donné est conditionné par la **valence** de l'atome X. La géométrie autour de l'atome X est la même dans le cristal que dans la molécule isolée. La liaison covalente est donc **directionnelle**. Ce n'était pas le cas des cristaux métalliques et ioniques pour lesquels les liaisons ne possédaient pas de direction privilégiée (la coordinence était alors très élevée).

La force de la liaison covalente explique :

- la température de fusion élevée de la plupart des cristaux covalent : $T_{\text{fus}} \approx 1000 \text{ K}$;
- la dureté des cristaux covalents (exemple du diamant).

La directionnalité de la liaison covalente explique :

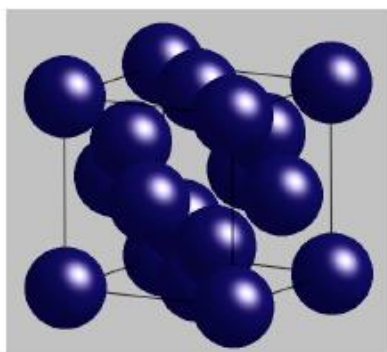
- la faible malléabilité des cristaux covalent ;
- la faible ductilité des cristaux covalent.

La nature de la liaison covalente explique :

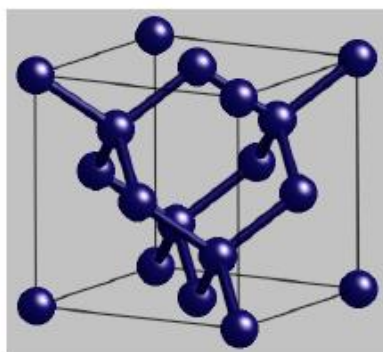
- la faible conductivité électrique des cristaux covalents (électrons localisés dans les liaisons).
- mais la conductivité du graphite (certains électrons étant délocalisés).

C'est une macromolécule tridimensionnelle. Le carbone diamant est transparent, est un isolant électrique et possède une très grande dureté. **Sa température de fusion est élevée** (3500°C) car l'énergie de liaison est importante (liaisons covalentes).

3.1 Contenu de la maille et remplissage des sites

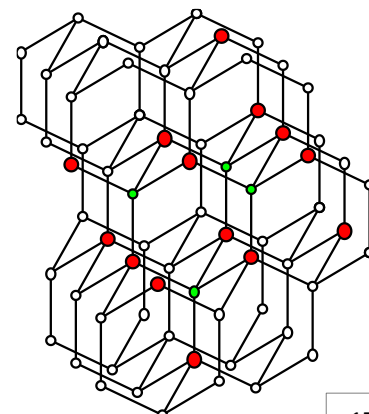
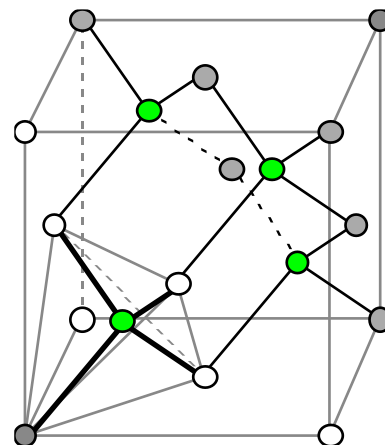


Modèle compact



Modèle éclaté

Le carbone a une structure électronique en la méthode VSEPR (hors programme) permet donc de prévoir une géométrie autour de l'atome de carbone.



Les atomes de carbone occupent

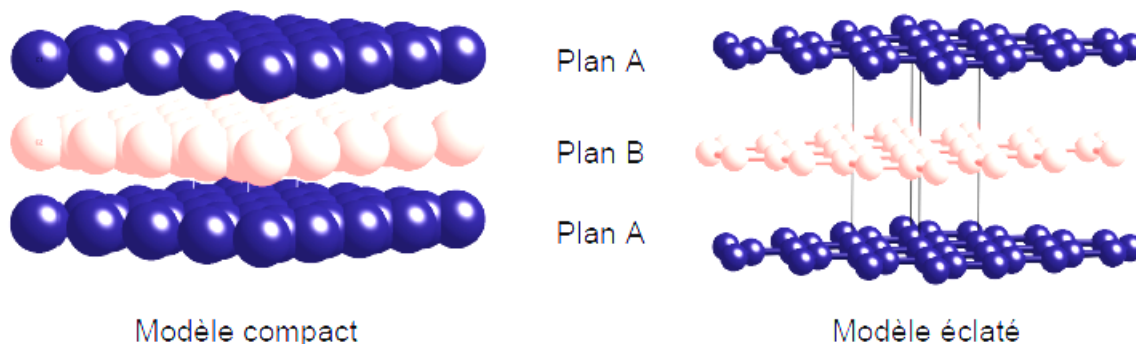
3.2 Population

3.3 Compacité

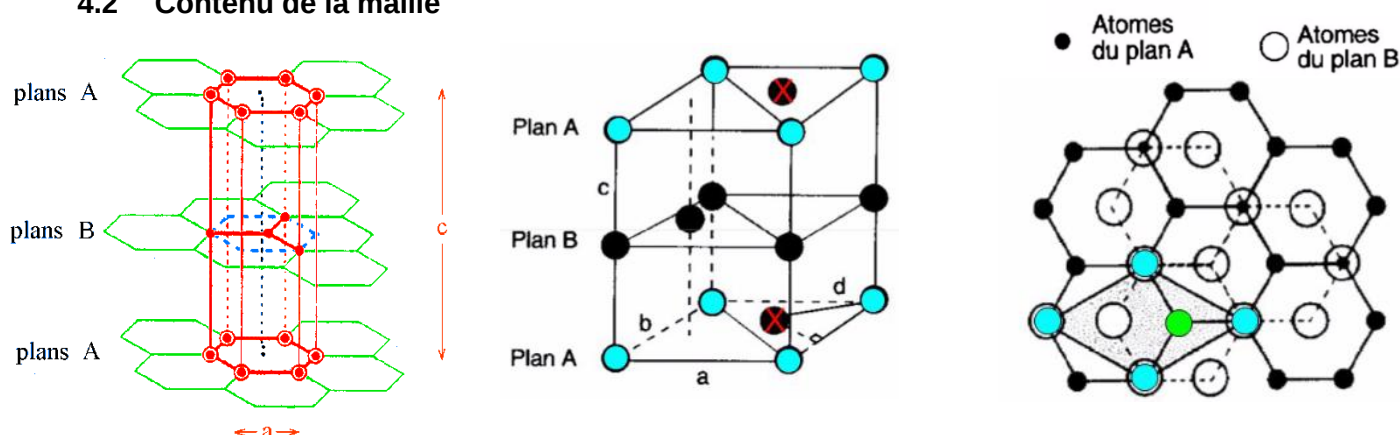
4.1 Description microscopiques et propriétés macroscopiques

Il existe plusieurs structures cristallines du graphite. Dans le **graphite hexagonal**, le carbone fait une double liaison et deux simples liaisons. La méthode VSEPR permet de prévoir une géométrie

Le graphite a une structure bidimensionnelle en feuillets : dans chaque plan, un atome de carbone est lié à trois autres atomes pour constituer une structure hexagonale.



4.2 Contenu de la maille



La maille primitive (schéma de droite) est un prisme droit à base losange qui a pour paramètres cristallins $a = 245,62 \text{ pm}$ et $c = 669,43 \text{ pm}$. La distance entre les feuillets A et B est égale à $c / 2$. Les liaisons mises en jeu entre 2 feuillets sont des **liaisons faibles de type Van Der Waals**. Le **clivage** du graphite est facile par glissement des plans les uns par rapport aux autres.

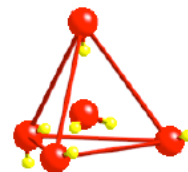
Chaque atome de carbone a 4 électrons de valence et est engagé dans 3 liaisons simples et une liaison double ; on peut donc définir un feuillet comme la juxtaposition d'un grand nombre de cycles benzéniques. Par mésomérie on peut ainsi justifier que les électrons des liaisons doubles sont délocalisés et cela confirme la **conduction du graphite** dans la direction des feuillets.

La population est égale à

4.3 Compacité et masse volumique

La compacité est égal à $C = \dots = \frac{4\pi a}{27c} = 0,17$ (faible en raison de la distance entre les plans graphitiques) et la masse volumique est égale à $\rho = \frac{ZM}{N_A V} = \frac{4 \times 12 \cdot 10^{-3}}{N_A \times (a^2 \times \frac{\sqrt{3}}{2} c)} = 2,27 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Les cristaux moléculaires sont constitués d'un empilement de molécules. Dans les cristaux moléculaires, les nœuds du réseau sont des molécules de faible atomicité ayant la **même géométrie qu'à l'état gazeux et conservant leur individualité dans le réseau cristallin**. La cohésion du cristal est due aux interactions (assez faibles) entre les molécules qui peuvent être de type :



- interaction de Van der Waals (cas du diiode), **énergie de liaison de l'ordre du kJ.mol^{-1}**
- liaison hydrogène (cas de la glace), **de l'ordre de la dizaine de kJ.mol^{-1}**

La faiblesse des liaisons explique :

- la température de fusion basse de la plupart des cristaux moléculaires : $T_{\text{fus}} \approx 100 \text{ K}$;
- la faible dureté des cristaux moléculaires.

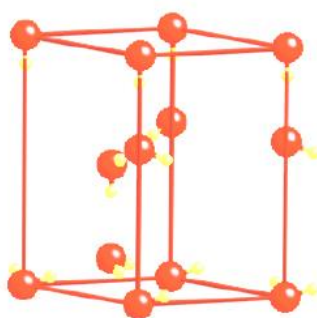
La nature des liaisons explique :

- le caractère isolant des cristaux moléculaires (pas de porteurs de charges).

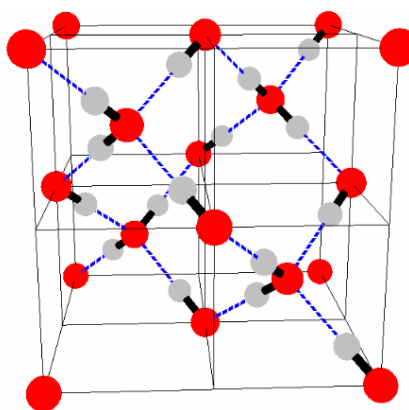
La glace présente plusieurs variétés allotropiques qui ont toutes en commun l'**environnement tétraédrique** autour de chaque molécule d'eau.

La distance O-H dans une molécule d'eau est égale à $d_m = 98 \text{ pm}$ et la distance O-H entre deux molécules différentes (liaison hydrogène) est égale à $d_h = 177 \text{ pm}$.

Dans le cas de la glace cubique, les positions des atomes d'oxygène correspondent à celles des atomes de carbone dans la structure du diamant.

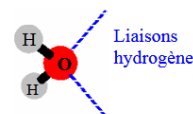


maille hexagonale



maille cubique faces centrées

légende :



Question : en s'appuyant sur la structure cubique, prouver que la glace flotte sur l'eau liquide.

VIII Exercices

1 Exercice d'application 1 : le réseau cubique simple

Le polonium cristallise selon un réseau cubique simple formé d'un empilement pseudo-compact de sphères rigides du type A-A-A...

- 1- Représenter la maille puis déterminer la population, la coordinence et la compacité.
- 2- Calculer la masse volumique.
- 3- Déterminer la nature et le rayon des sites interstitiels.

Données : $a = 335,2 \text{ pm}$ et $M(\text{Po}) = 209 \text{ g.mol}^{-1}$

2 Exercice d'application 2 : le réseau cubique centré

Dans un métal comme le fer α , les atomes supposés sphériques forment un réseau cubique centré. Le paramètre de maille sera noté a .

- 1- Faire un schéma de la maille puis une projection de cette maille dans un plan horizontal en indiquant la cote (altitude divisée par a) de l'atome si celle-ci est différente de 0 ou 1.
- 2- Calculer le paramètre de maille a .
- 3- Le réseau étant compact, déterminer le rayon atomique R du fer.

Données : $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$; $\rho(\text{Fe}) = 7,87 \text{ g.cm}^{-3}$; $N_A = \dots\dots\dots \text{mol}^{-1}$

3 Exercice d'application 3 (corrigé)

1- Le chlorure de césium a une masse volumique de $3,97 \text{ kg/dm}^3$ et cristallise dans le système **cubique simple**. La maille a pour arête $a = 0,412 \text{ nm}$ et contient l'équivalent d'une molécule de CsCl ($M_{\text{CsCl}} = 168 \text{ g/mol}$). Calculer la valeur du nombre d'Avogadro.

2- Le tungstène ($M = 183,84 \text{ g/mol}$) cristallise dans le système **cubique centré** de paramètre de maille $a = 0,316 \text{ nm}$. Combien il y a-t-il d'atomes de tungstène par maille ? Quelle est la densité de ce métal ?

Réponse : densité = 19,346

3- La masse volumique du fluorure de calcium, CaF_2 , est de 3180 kg/m^3 à 20°C et sa masse molaire est $M = 78,1 \text{ g.mol}^{-1}$. Calculer la dimension du cube qui contient quatre ions Ca^{2+} .

Réponse : $a = 0,5464 \text{ nm}$

4- Un composé inconnu a une masse volumique de $4,56 \text{ t/m}^3$. Il cristallise dans le système quadratique dont la maille élémentaire a les dimensions suivantes : $a = b = 0,658 \text{ nm}$ et $c = 0,593 \text{ nm}$. Si la maille élémentaire contient quatre molécules, calculer la masse moléculaire de ce composé.

Réponse : $M = 176,3 \text{ g/mol}$

4 Etude du polymorphisme du fer

Le fer ($M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$) existe sous trois variétés cubiques polymorphiques. Pour des températures comprises entre 910°C et 1400°C , la variété cristalline stable (notée Fe γ ou austénite) est de structure cubique face centrée. Le paramètre de la maille sera noté a .

1. Représenter la maille élémentaire de l'austénite.
2. On suppose que les atomes de fer sont des sphères indéformables de rayon R et que la structure est compacte. Donner la définition de la compacité C et en déduire l'expression littérale de C (expression à démontrer). Déterminer sa valeur dans le cas de l'austénite
3. Donner le nombre et la position des sites tétraédrique présents dans cette maille.
4. Donner le nombre et la position des sites octaédriques présents dans cette maille.

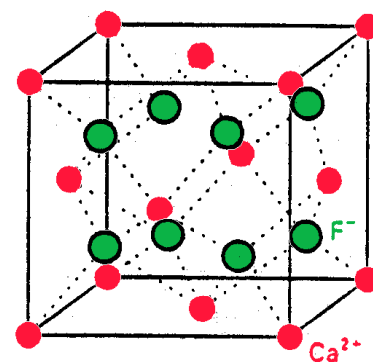
5. La variété cristalline stable à des températures inférieures à 910°C , (notée $\text{Fe } \alpha$) est de structure cubique centrée. Le paramètre de la maille sera noté a .

- 5.1. Représenter la maille élémentaire du $\text{Fe } \alpha$
 - 5.2. Déterminer la compacité du $\text{Fe } \alpha$ (expression littérale à démontrer).
 - 5.3. Indiquer le nombre et la position des sites octaédriques présents dans cette maille (en fait ces sites ne sont qu'approximativement octaédriques, le polygone de coordination étant un octaèdre déformé : certains atomes voisins sont à la distance $a/2$ du site, d'autres à la distance $a\sqrt{2}/2$).
6. L'austénite peut dissoudre une proportion notable de carbone (jusqu'à 2 % en masse) et former des aciers, alors que la variété $\text{Fe } \alpha$ n'en accommode que 0,02 % (en masse). Les atomes de carbone sont insérés dans les sites octaédriques du fer de rayon R_i . Les paramètres de maille pour le fer α et l'austénite valent respectivement $a = 286,6 \text{ pm}$ et $a = 359,1 \text{ pm}$. La taille des sites octaédriques en fonction du paramètre de maille est égale à $0,147a$ pour une structure cubique à face centrée et à $0,067a$ pour une structure cubique centrée.
- 6.1. Démontrer la relation $r = 0,147a$ dans le cas de la maille cubique face centrée (sans utiliser la relation donnant le rayon maximum d'un site octaédrique en fonction de R , mais en la redémontrant).
 - 6.2. Expliquer pourquoi les aciers sont obtenus principalement à partir de la variété austénite ?
 - 6.3. Donner l'expression littérale et numérique en kg.m^{-3} de la masse volumique du fer α et de l'austénite en fonction du paramètre de maille.
 - 6.4. Expérimentalement, on observe que les densités des variétés $\text{Fe } \alpha$, $\text{Fe } \gamma$ et $\text{Fe } \delta$, stables entre 1400°C et la température de fusion et cristallisant dans une maille cubique, sont identiques. Proposer une (ou des) interprétation(s) possibles.

5 Cristal ionique : la fluorine

La figure ci-contre donne la représentation de la structure cubique de la fluorine.

- 1- Décrire le réseau des cations et les positions des anions dans la maille.
- 2- Déterminer le nombre de chacun des ions par maille.
- 3- En déduire la formule du motif (et le nombre de motif par maille). Cette formule est-elle cohérente avec la charge des ions ?
- 4- Déterminer la relation entre le paramètre a de la maille cubique et les rayons r_+ et r_- des ions.
- 5- En déduire la compacité C .
- 6- Exprimer puis calculer la masse volumique sachant que $M_{\text{Ca}} = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{F}} = 19,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $r_+ = 99 \text{ pm}$ et $r_- = 136 \text{ pm}$.



6 Oxydes du magnésium et du cobalt

Les oxydes MgO et CoO qui admettent tous deux une maille cubique sont supposés ioniques.

- 1- Préciser et décrire sommairement le type structural auquel appartiennent ces deux oxydes sachant que la coordinence des anions/cations est égale à 6.
- 2- Soit le paramètre de maille $a(\text{MgO}) = 420 \text{ pm}$ et le rayon ionique $R(\text{Mg}^{2+}) = 70 \text{ pm}$. Calculer le rayon de l'ion oxyde $R(\text{O}^{2-})$ et en déduire si le sous réseau anionique est compact ou non dans l'oxyde de magnésium.
- 3- Déterminer la valeur du paramètre de maille $a(\text{CoO})$ en admettant un rayon ionique $R(\text{Co}^{2+}) = 78 \text{ pm}$.

le quartz transparent



L'améthyste



La citrine

