Architecture de la matière – chapitre 3

Solides cristallins

Sommaire

I Description d'un cristal parfait 3
I/A Variétés de solides 3
I/B Modèle du cristal parfait de sphères dures 4
II Caractérisation des mailles classiques 5
II/A Vocabulaire 5
II/B Empilements non compacts 6
II/C Empilements compacts 8
II/D Sites interstitiels CFC 10
III Différents types de cristaux 11
III/A Cristaux métalliques 12
III/B Cristaux ioniques 13
III/C Cristaux covalents ou macrovalents 16
III/D Cristaux moléculaires 17
III/E Bilans 17

Capacités exigibles

- ☐ Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins.
- ☐ Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques.
- ☐ Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie.
- ☐ Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.
- ☐ Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.
- ☐ Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.
- ☐ Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
- ☐ Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.
- ☐ Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux.
- ☐ Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.
- ☐ Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des interactions par pont hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
- ☐ Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

L'essentiel

Définitions

- AM3.1 : Variétés allotropiques 3
- AM3.2 : Solides amorphes et cristallins 3
- AM3.3 : Cristal parfait et sphères dures 4
- AM3.4 : Description d'un cristal 4
- AM3.5 : Caractéristiques d'une maille . 5
- AM3.6 : Maille cubique face centrée . . 9
- AM3.7 : Sites cristallographiques 10
- AM3.8 : Propriétés macro. des solides . 11
- AM3.9 : Modèle des métaux 12
- AM3.10 : Alliage 13
- AM3.11 : Cristal ionique 13
- AM3.12 : Cristal covalent 16
- AM3.13 : Cristal moléculaire 17

Propriétés

- AM3.1 : Condition de contact 5
- AM3.2 : Sites tétraédriques 10
- AM3.3 : Sites octaédriques 11
- AM3.4 : Stabilité d'un cristal ionique . 14

Erreurs communes

- AM3.1 : Dessiner des mailles cubiques . 6

Applications

- AM3.1 : Maille cubique simple 7
- AM3.2 : Maille cubique centrée 7
- AM3.3 : Maille cubique face centrée . . 9
- AM3.4 : Sites tétraédriques 10
- AM3.5 : Sites octaédriques 11
- AM3.6 : Formule brute d'un cristal . . 14
- AM3.7 : Cristal ionique NaCl 15
- AM3.8 : Cristal ionique CsCl 15
- AM3.9 : Cristal ionique ZnS 15
- AM3.10 : Cristal covalent 16

Points importants

- AM3.1 : Caractéristiques d'une maille . 6
- AM3.2 : Propriétés des métaux 12
- AM3.3 : Propriétés des cristaux ioniques 14
- AM3.4 : Propriétés des cristaux covalents 16
- AM3.5 : Pptés. des cristaux moléculaires 17
- AM3.6 : Bilan types de cristaux 17
- AM3.7 : Bilan paramètres de maille . . 18

Démonstrations

- AM3.1 : Ductilité des métaux 12
- AM3.2 : Fragilité cristaux ioniques . . . 14

I Description d'un cristal parfait

I/A Variétés de solides

Contrairement au cas d'un gaz ou un liquide, les molécules dans un solide sont agencées de manière bien plus **ordonnée** et sont **moins libres** de leurs mouvements. Cependant, cette description est incomplète, puisque pour une phase solide d'un corps (pur ou non), il peut y avoir **plusieurs arrangements différents**.

Définition AM3.1 : Variétés allotropiques

On observe de **nombreuses variétés de phases solides**, même pour un unique corps pur. Chaque ayant chacune leurs propres caractéristiques (masse volumique, capacité thermique, élasticité...). On appelle ces phases des **variétés allotropiques** (ou phases allotropiques).

Exemple AM3.1 : Variétés allotropiques de l'eau

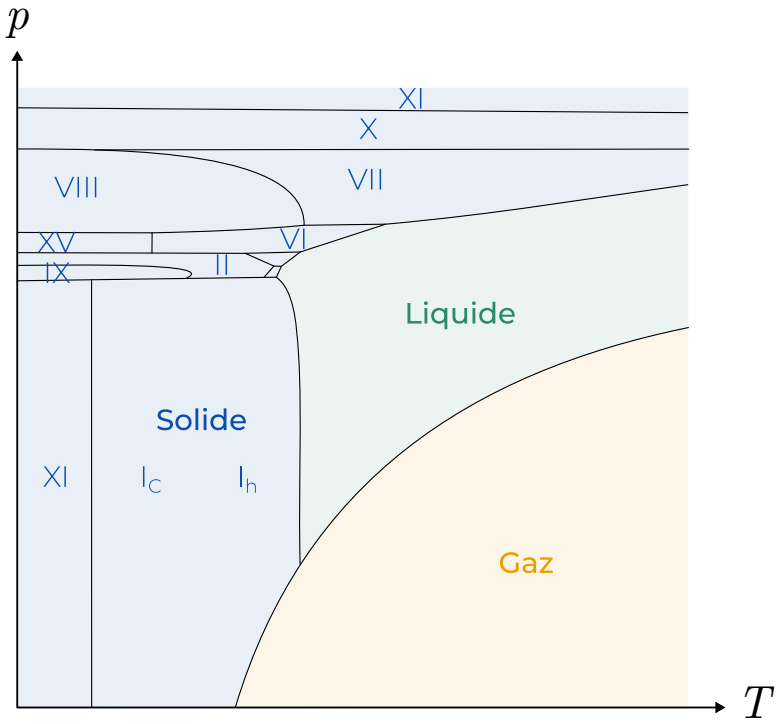


Figure AM3.1 – Diagramme de phase (P,T) et variétés allotropiques de l'eau.

On remarque la présence de plusieurs phases (numérotées par des chiffres romains), au sein du domaine solide. Ce sont les phases allotropiques.

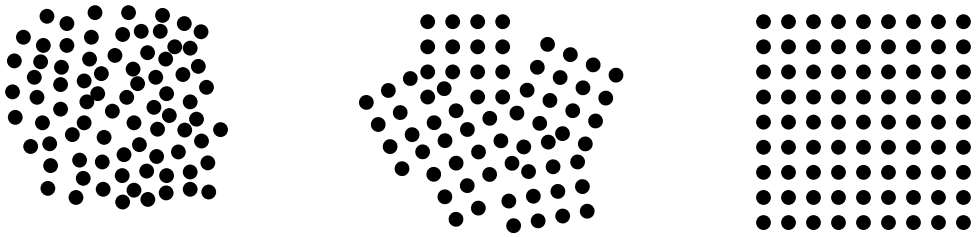
Il y a cependant 3 grandes familles de solides, selon leur configuration microscopique :

Définition AM3.2 : Solides amorphes et cristallins

- ◇ **Amorphes** : pas de structure atomique régulière. Obtenus par refroidissement brutal d'un liquide visqueux (verre).
- ◇ **Semi-cristallins** : structure atomique partiellement régulière, à petite échelle.
- ◇ **Cristallins** : structure atomique périodique à grande échelle.

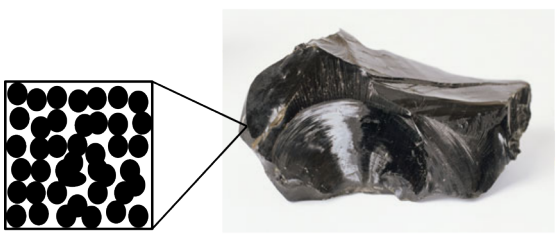
Exemple AM3.2 : Organisation microscopique des solides

On peut schématiser ces groupes de la manière suivante :

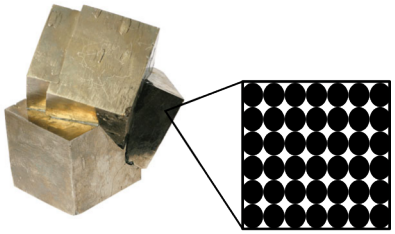


amorphe | semi-cristallin | cristallin

Les solides amorphes ont une structure microscopique similaire à celle des liquides.



Solide amorphe (obsidienne $KAlSi_3O_8$)



Solide cristallin (Pyrite FeS_2)

Comme pour l'étude des températures d'ébullition dans le chapitre AM3, l'organisation **microscopique** se répercute sur les propriétés **macroscopiques**. Le but de ce chapitre est de présenter un modèle microscopique simple permettant l'interprétation de différentes propriétés physiques observables des solides **cristallins**.

I/B Modèle du cristal parfait de sphères dures

I/B) 1 Présentation

♥ Définition AM3.3 : Cristal parfait et sphères dures

On modélise un solide cristallin par le modèle théorique du **cristal parfait** constitué de **sphères dures** :

◇ **Cristal parfait** : structure atomique parfaitement ordonnée et infiniment périodique dans l'espace

◇ **Sphères dures** : entités constituantes modélisées par des sphères dures, impénétrables, indéformables

I/B) 2 Description

Définition AM3.4 : Description d'un cristal

◇ **Motif** : la plus petite entité (un atome, un ou plusieurs ions) menant à la construction du cristal par translations selon des vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$;

◇ **Réseau** : ensemble des points (appelés **nœuds**) obtenus par translations selon les vecteurs de base ;

◇ **Maille** : l'unité de pavage élémentaire de l'espace : c'est une **collection de motifs** en 3D.

Exemple AM3.3 : Exemples de motifs

◇ **Fer solide** : atome Fe

◇ **Glace d'eau** : molécule H_2O

◇ **Sel de table** : deux ions Na^+ et Cl^-

Exemple AM3.4 : Réseau, motif et maille

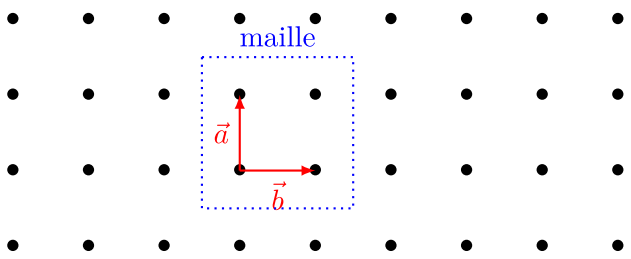


Figure AM3.2 – Réseau, motif et maille cubique en 2D.

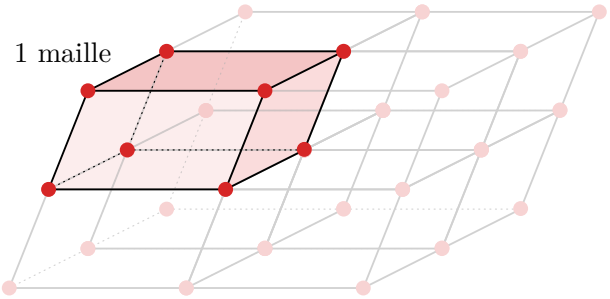
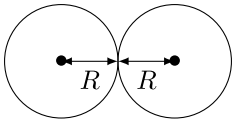


Figure AM3.3 – Réseau, motif et maille parallélépipédique en 3D.

Propriété AM3.1 : Condition de contact

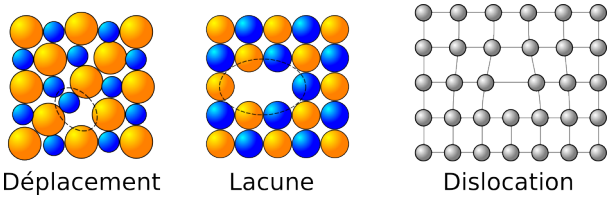
Dans une maille, les sphères dures **les plus proches** sont en contact.



I/B) 3 Limite du cristal parfait

Exemple AM3.5 : Limites du cristal parfait

Un cristal réel n'est pas infini, il y aura donc des effets de bords, mais il y peu aussi y avoir des défauts dans le volume :



II Caractérisation des mailles classiques

II/A Vocabulaire

Définition AM3.5 : Caractéristiques d'une maille [1]

◇ **Population** N : nombre d'entités « en propre » par maille

◇ **Coordinence** : nombre de plus proches voisins d'une entité

◇ **Rayon de l'entité** : rayon maximal qu'une entité peut occuper

◇ **Compacité** : pourcentage de l'espace occupé

◇ **Masse volumique**

Important AM3.1 : Caractéristiques d'une maille

◇ **Population** N : une entité partagée entre n maille ne compte que pour $1/n$. On peut rencontrer les cas suivants :

◇ **Sommet** : 1/8 ◇ **Arête** : 1/4 ◇ **Face** : 1/2 ◇ **Volume** : 1

◇ **Coordinence** : il faut faire attention à bien comprendre qu'une maille se répète à l'infini dans ce modèle. Ainsi, pour compter les plus proches voisins, il faut envisager ceux des mailles adjacentes, non représentées.

◇ **Rayon** : selon le type de cristal (voir plus loin), ça pourra être un rayon atomique, un rayon ionique, un rayon covalent ou un rayon de VAN DER WAALS. On l'obtient par la **condition de contact/de tangence**.

◇ **Compacité** : notée C, on a

$$C = \frac{\text{volume } \textbf{des} \text{ motifs}}{\text{volume d'une maille}} \Leftrightarrow \boxed{C = \frac{\sum_i N_i \times V_{\text{motif},i}}{V_{\text{maille}}} < 1}$$

◇ **Masse volumique** : notée ρ, on a

$$\rho = \frac{\text{masse } \textbf{des} \text{ motifs}}{\text{volume d'une maille}} \Leftrightarrow \boxed{\rho = \frac{\sum_i N_i m_{\text{motif},i}}{V_{\text{maille}}} = \frac{\sum_i N_i M_{\text{motif},i}}{\mathcal{N}_A V_{\text{maille}}}}$$

Attention AM3.1 : Dessiner des mailles cubiques

Si les mailles seront toutes représentées ici par souci de visualisation, il est **nécessaire** de savoir dessiner une maille ! Pour cela, il faut placer le sommet « au fond à gauche » à $\approx 4/3$ de la hauteur de la face avant, et 1/3 ou 2/3 de sa largeur. Quoi qu'il en soit, **il faut absolument éviter la moitié** !

Rappel AM3.1 : Géométrie du cube

Dans un cube de côté a, on a :

◇ 6 faces, 8 sommets et 12 arêtes ;

◇ l'aire d'une face est a^2 et le volume a^3 ;

◇ la diagonale d d'une face est $\boxed{a\sqrt{2}}$

◇ la diagonale D du cube est $\boxed{a\sqrt{3}}$

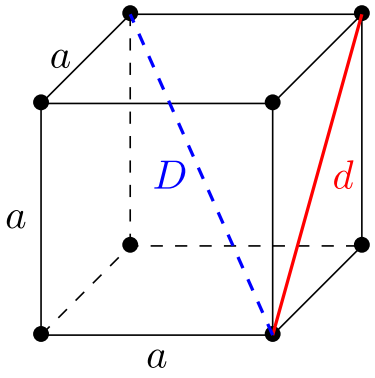


FIGURE AM3.4 – Schéma.

II/B Empilements non compacts

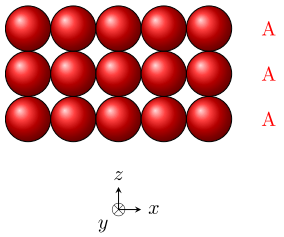
II/B) 1 Maille cubique simple

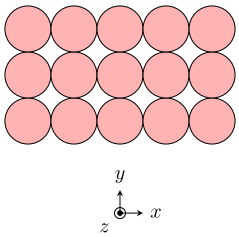
Dans un plan, les centres des sphères dures sont réparties selon un pavage carré. Les différents plans sont exactement superposés les uns aux autres. On parle parfois d'empilement AAA, mais on le

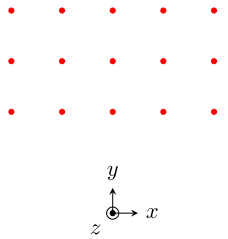
1. Pour une visualisation simple des paramètres de maille, voir ce site, et ce site pour des exemples concrets.

rencontre rarement en pratique.

Vue de côté **Vue du dessus** **Vue du dessus simplifiée**







♥ Application AM3.1 : Maille cubique simple

◇ **Population** : 8 atomes sur les sommets, soit

$$N = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

◇ **Coordinence** : chaque atome voit les voisins sur **les arêtes**, on a donc une coordinence de **6**

◇ **Rayon atomique** : on a tangence **sur une arête**, soit

$$\boxed{2r = a}$$

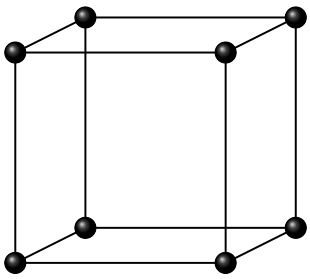


Figure AM3.5 – Cubique Simple

◇ **Compacité** : $C = \dfrac{NV_1}{V} = \dfrac{1 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{(2r)^3} = \dfrac{4}{3}\pi \dfrac{r^3}{2 \times 4r^3} \Leftrightarrow \boxed{C = \dfrac{\pi}{6} \approx 0{,}52}$

◇ **Masse volumique** : $\rho = \dfrac{M}{\mathcal{N}_A \times a^3}$

II/B) 2 Maille cubique centrée

On dispose une entité en plus au centre de la maille cubique simple :

♥ Application AM3.2 : Maille cubique centrée

◇ **Population** : 8 atomes sur les sommets et 1 au centre, soit

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

◇ **Coordinence** : chaque atome voit les voisins sur **les sommets**, on a donc une coordinence de **8**

◇ **Rayon atomique** : on a tangence **sur la grande diagonale** :

$$r + 2r + r = a\sqrt{3} \Leftrightarrow \boxed{\frac{4r}{\sqrt{3}} = a}$$

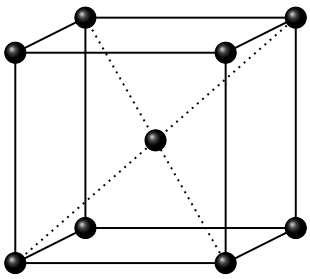


Figure AM3.6 – Cubique Centrée

◇ **Compacité** : $C = \dfrac{NV_1}{V} = \dfrac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4 \times 16}{3\sqrt{3}} r^3} \Leftrightarrow \boxed{C = \dfrac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0{,}68}$

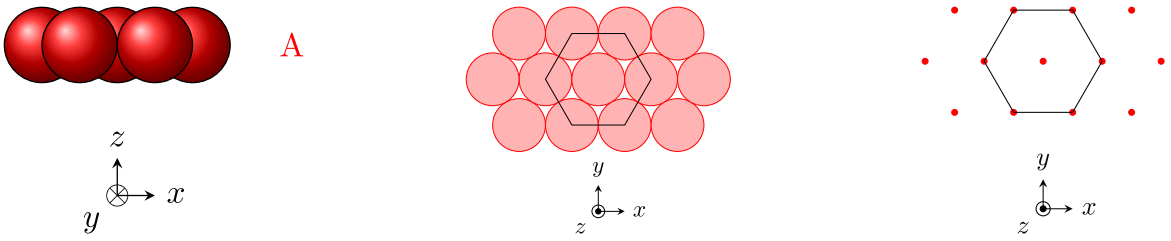
◇ **Masse volumique** : $\rho = \dfrac{2M}{\mathcal{N}_A \times a^3}$

II/C Empilements compacts

Les empilements dits **compacts** sont ceux qui laissent le **moins d'espace disponible** entre les différentes sphères. Décrire ces empilements nécessite non plus un seul mais trois types de plans d'atomes, appelés A, B et C.

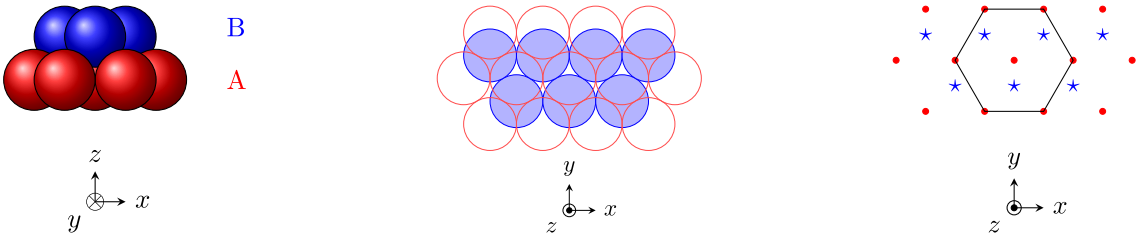
1) **Premier plan** : chaque sphère s'entoure de six autres sphères, aux sommets d'un hexagone régulier. On l'appelle le plan A.

Vue de côté | **Vue du dessus** | **Vue du dessus simplifiée**



2) **Deuxième plan** : dans le plan immédiatement supérieur au plan A, chaque sphère va se placer dans un des creux des sphères du plan A. Cependant, seul un creux sur deux peut être occupé.

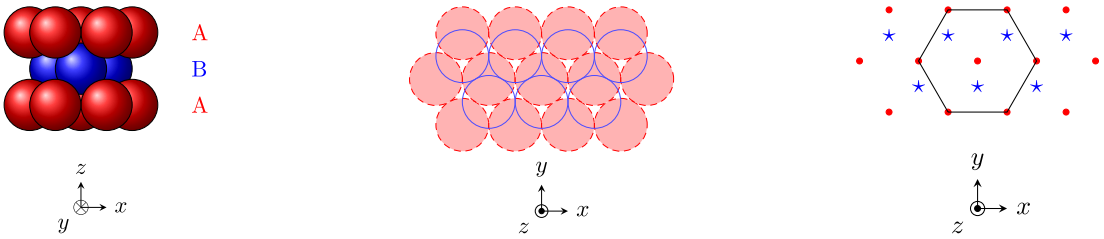
Vue de côté | **Vue du dessus** | **Vue du dessus simplifiée**



3) **Troisième plan** : les sphères du plan immédiatement supérieur au plan B se placent à nouveau dans les creux des sphères du plan B, mais il y a cette fois deux choix non-équivalents :

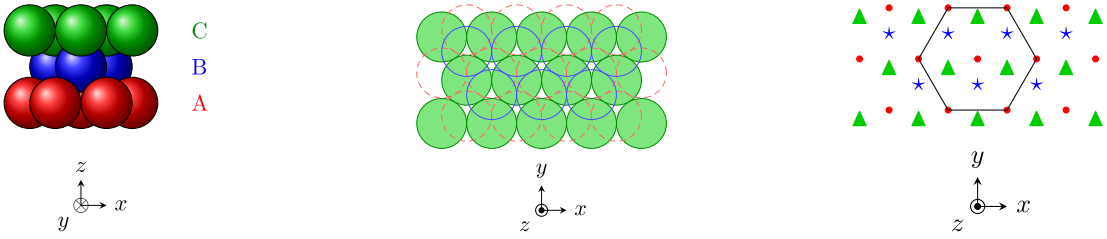
◇ les sphères se placent dans les cavités de B mais immédiatement au-dessus du plan A : c'est un nouveau plan A, et on parle d'empilement ABA, ce qui donne la **maille hexagonale compacte** ;

Vue de côté | **Vue du dessus** | **Vue du dessus simplifiée**



◇ les sphères se placent dans les cavités de B mais au-dessus des **creux** de A, ceux que le plan B laissait libre : c'est un **nouveau plan**, formant un empilement ABC, ce qui donne la **maille cubique face centrée**.

Vue de côté | **Vue du dessus** | **Vue du dessus simplifiée**



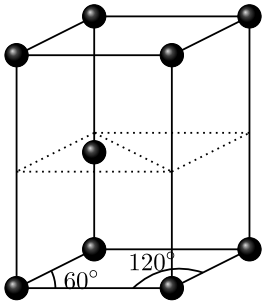
II/C) 1 Maille hexagonale

Par exemple, le magnésium, le béryllium, etc. cristallisent en hexagonal compact. La description de cette maille est hors-programme, en particulier aucun calcul géométrique (compacité, masse volumique) n'est exigible pour cette maille.

◇ **Population** : 1 atome dans la maille, 8 atomes sur les sommets donc

$$N = 1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$$

◇ **Compacité** : on peut montrer qu'elle est de 0,74, caractéristiques des empilements compacts.



II/C) 2 Maille cubique face centrée

♥ Définition AM3.6 : Maille cubique face centrée

La maille cubique face centrée est un cube de coté a. On dispose une particule à chaque sommet du cube et une particule au milieu de chacune des faces. Les particules se touchent sur la **diagonale d'une face**.

Cet empilement est celui du cuivre, du nickel, du platine, de l'or, etc.

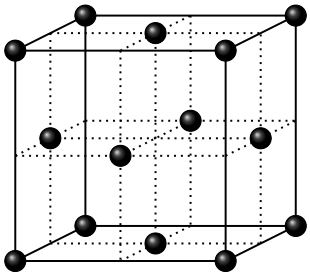


Figure AM3.7 – CFC

♥ Application AM3.3 : Maille cubique face centrée

◇ **Population** : 8 atomes sur les sommets et 6 sur les faces, soit

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

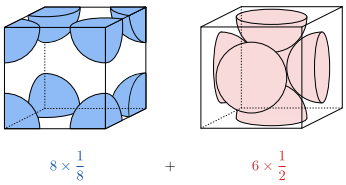


Figure AM3.8

◇ **Coordinence** : chaque atome voit les voisins sur **les petites diagonales des faces**. Par exemple, l'atome du centre de la face supérieure voit les 4 du même plan, les 4 du plan inférieur et les 4 du plan au-dessus, non représenté. On a donc une coordinence de **12**, caractéristique d'une maille compacte.

◇ **Rayon atomique** : on a tangence **sur les petites diagonales**, soit

$$r + 2r + r = a\sqrt{2} \Leftrightarrow \boxed{2r\sqrt{2} = a}$$

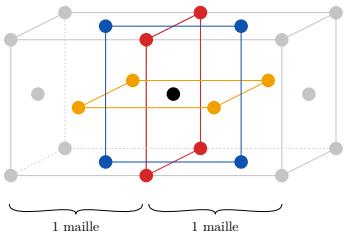


Figure AM3.9

◇ **Compacité** : $C = \dfrac{NV_1}{V} = \dfrac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{16\sqrt{2}r^3} \Leftrightarrow \boxed{C = \dfrac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0{,}74}$

◇ **Masse volumique** : cuivre $a = 128\,\text{pm}$, $M = 64\,\text{g·mol}^{-1}$,

$$\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A \times a^3} = 8{,}9 \times 10^3\,\text{kg·m}^{-3}$$

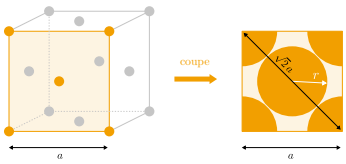


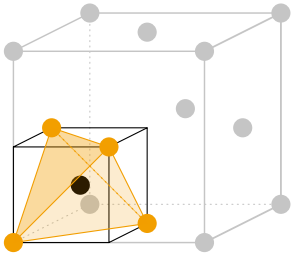
Figure AM3.10

II/D Sites interstitiels CFC

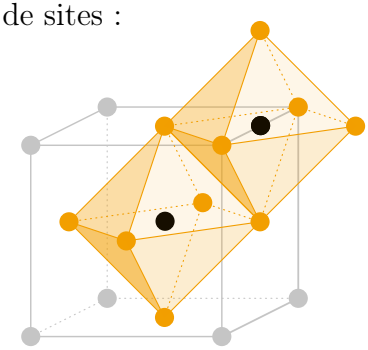
II/D) 1 Présentation

♥ Définition AM3.7 : Sites cristallographiques

Les **sites** (cristallographiques ou interstitiels) sont les **espaces vides où les sphères ne se touchent pas** au sein d'une maille, dans lesquels **de plus petites entités peuvent s'insérer**. Les empilements AB font apparaître deux types de sites :



Sites tétraédriques



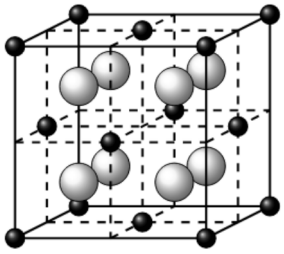
Sites octaédriques

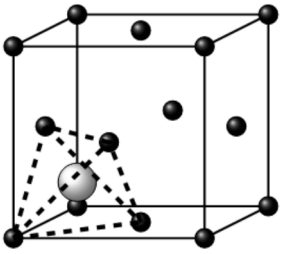
On appelle **habitabilité** d'un site le **rayon maximal** d'une sphère dure s'y insérant, sans déformer la maille : on l'obtient par condition de tangence avec les sphères du réseau.

II/D) 2 Sites tétraédriques

♥ Propriété AM3.2 : Sites tétraédriques

Les sites tétraédriques se situent au **centre des petits cubes** de côté $a/2$. Ils ont 4 plus proches voisins, et forment donc un **tétraèdre régulier**.

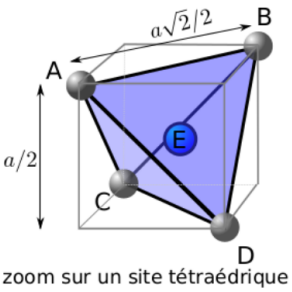




♥ Application AM3.4 : Sites tétraédriques

1. Déterminer N_T la population de sites T par maille.
2. Déterminer l'habitabilité r_T en fonction de a et r.
3. Exprimer r_T en fonction de r seulement. Commenter.

1. On a 8 sites dans le volume, soit $N_T = 8$.
2. Tangence **sur la moitié de la diagonale du petit cube** :



zoom sur un site tétraédrique

$$r + r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Leftrightarrow \boxed{r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r}$$

3 Or, dans la maille principale, on a tangence sur la diagonale d'une face, donc $a = 2r\sqrt{2}$. Ainsi,

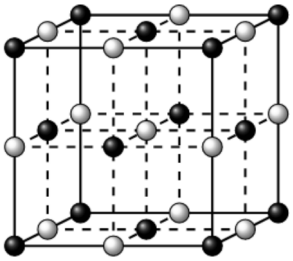
$$\boxed{r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) r \approx 0{,}225r}$$

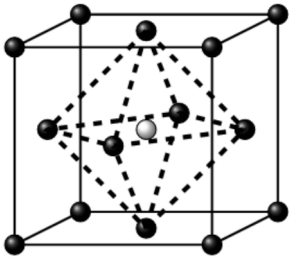
Pour pouvoir insérer un élément dans un site tétraédrique sans déformer le réseau, il faut que son rayon soit inférieur ou égal à $0{,}225r$: il faut donc une entité 5 fois plus petite.

II/D) 3 Sites octaédriques

Propriété AM3.3 : Sites octaédriques

Les sites octaédriques se situent au **centre de la maille** ainsi qu'**au milieu des arêtes**. Ils ont 6 plus proches voisins, et forment donc un **octaèdre régulier**.



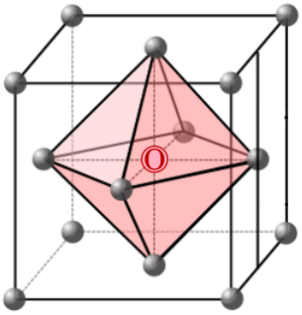


Application AM3.5 : Sites octaédriques

1 Déterminer N_O la population de sites O par maille.

2 Déterminer l'habitabilité r_O en fonction de a et r.

3 Exprimer r_O en fonction de r seulement. Commenter.



1 On a 12 sites sur les arêtes et 1 dans le volume, soit $N_O = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$.

2 On a tangence **sur une arête** :

$$2(r + r_O) = a \Leftrightarrow \boxed{r_O = \frac{a}{2} - r}$$

3 Or, dans la maille principale, on a tangence sur la diagonale d'une face, donc $a = 2r\sqrt{2}$. Ainsi,

$$\boxed{r_O = \left(\sqrt{2} - 1\right) r \approx 0{,}414r}$$

Un site octaédrique est donc 2 fois plus petit que le motif de la CFC !

III Différents types de cristaux

Définition AM3.8 : Propriétés macroscopiques des solides

Les solides cristallins présentent des propriétés macroscopiques très diversifiées. Par exemple, mécaniquement on distingue :

◇ la **dureté** : résistance à la pénétration ;

◇ la **malléabilité** : capacité à se déformer (par choc ou pression) sans rompre ;

◇ la **ductilité** : capacité à être étiré sans casser.

Il y a aussi des propriétés **électriques** et **chimiques** (solubilité, température de fusion).

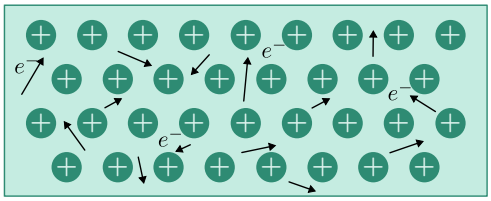
On peut alors les regrouper par famille, selon leur structure microscopique dont émergent les propriétés macro : c'est l'objectif des paragraphes suivants.

III/A Cristaux métalliques

III/A) 1 Description

♥ Définition AM3.9 : Modèle des métaux

On peut décrire un cristal métallique comme une structure dans laquelle les nœuds du réseau sont occupés par des **cations** (M^+ ou M^{2+}, perte d'un ou deux électrons de valence), et tous les électrons cédés sont **délocalisés** sur l'ensemble du cristal. Cette délocalisation assure la cohésion du cristal.



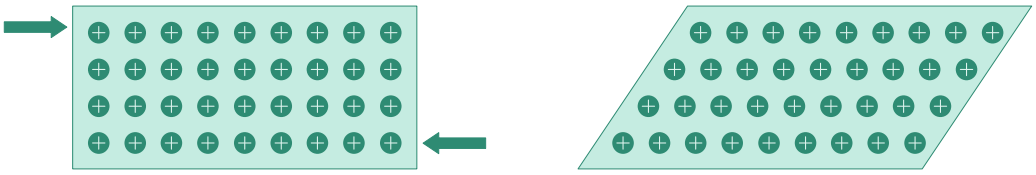
♥ Important AM3.2 : Propriétés des métaux

Type	Ppté. microscopique		Ppté. macroscopique
Mécanique	Liaison isotrope, atomes déplaçables	⇒	ductile et malléable
Thermique	Liaison métallique forte [2]	⇒	température de fusion élevée
Électrique	Électrons libres	⇒	conductivité électrique et thermique
Chimique	Électrons facilement arrachés ($\chi \searrow$)	⇒	métaux réducteurs

2. $\mathcal{E}_{\text{métal}} \approx 100\,\text{kJ·mol}^{-1}$

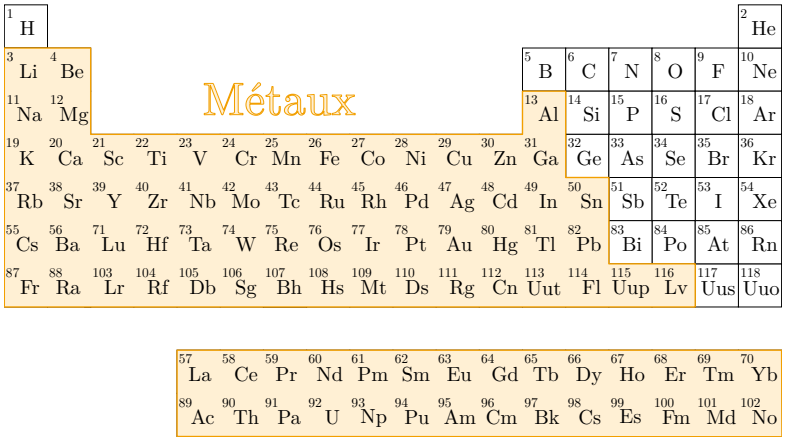
Démonstration AM3.1 : Ductilité des métaux

Les liaisons interatomiques étant non-directionnelles, les atomes peuvent se déplacer un peu sans rompre la liaison, et sans rappel à la position initiale :



Remarque AM3.1 : Classification périodique

Conventionnellement, la limite entre métaux et non-métaux est définie comme sur la figure ci-après, mais elle est relativement floue. Entre les deux, on a les semi-conducteurs (ou métalloïdes, ou semi-métaux), qui ont des propriétés métalliques peu marquées.



III/A) 2 Alliages métalliques

Définition AM3.10 : Alliage

Un alliage est un cristal combinant un **métal** (dit *de base*) avec un ou plusieurs **autres éléments** (dits *d'alliage*), métalliques ou non.

On dit aussi parfois qu'un alliage est une « solution solide » : la base serait le solvant, les autres les solutés. L'intérêt des alliages est de faire **varier les propriétés** du matériau de base, notamment mécaniques et anti-corrosives. On peut les réaliser de deux manières :

1) par **substitution** : un atome se substitue à un autre en certains points du réseau ;
2) par **insertion** : des atomes s'insèrent dans les sites cristallographiques du réseau métallique.

Exemple AM3.6 : Alliages courants et utilisations

Nom de l'alliage	Élément principal	Éléments ajoutés	Propriétés et utilisations
Acier	Fer	Carbone 2%	Plus dur que le fer. Très répandu, notamment en construction ou dans l'industrie automobile.
Acier inoxydable	Fer	Carbone 2%, chrome et nickel	Plus résistant à la corrosion que l'acier simple.
Alliages d'aluminium	Aluminium	Cobalt, nickel, tantale	Alliages durs mais légers, utilisés notamment en aéronautique.
Bronze	Cuivre $>60\%$	Étain	Plus résistant que le cuivre à l'usure. Utilisé pour la décoration , la lutherie, la sculpture.
Laiton	Cuivre $>60\%$	Zinc	Plus dur et plus facile à usiner que le cuivre. Utilisé en horlogerie, serrurerie, robinetterie, lutherie.
Or rose	Or	Cuivre 20%, argent 5%	Utilisé en joaillerie.
Or blanc	Or	Argent	Utilisé en joaillerie, recouvert d'une couche de rhodium pour le rendre plus brillant.

III/B Cristaux ioniques

III/B) 1 Description

Définition AM3.11 : Cristal ionique

Un cristal ionique est un assemblage **électriquement neutre** de cations et d'anions.

Application AM3.6 : Formule brute d'un cristal

Déterminer la formule brute d'un cristal contenant les ions Fe^{3+} et O^{2-}.

Pour avoir neutralité, pour chaque cation Fe^{3+} on doit avoir un nombre d'anion O^{2-} compensant la charge. En utilisant des nombres entiers, et les plus petits possibles, on trouve simplement

$$Fe_2O_3$$

La cohésion est alors assurée par les forces coulombiennes **entre** les charges, à la fois d'attraction pour les charges opposées mais aussi de répulsion pour les charges de même signe. L'étude de leurs propriétés microscopique permet d'expliquer leurs propriétés macroscopiques :

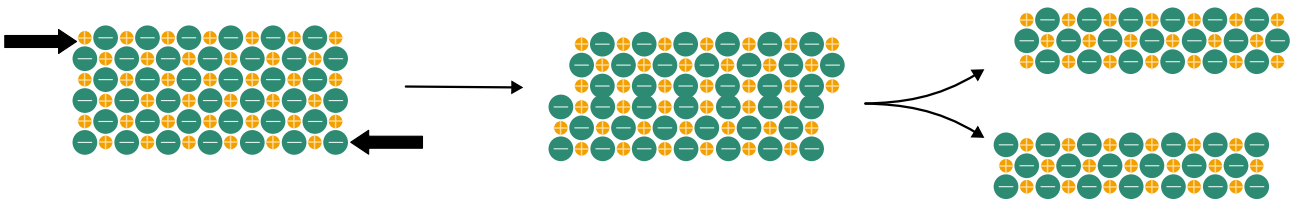
Important AM3.3 : Propriétés des cristaux ioniques

Type	Ppté. microscopique		Ppté. macroscopique
Mécanique	Liaison isotrope mais répulsive	⇒	indéformable/fragiles
Thermique	Liaison ionique forte [3]	⇒	température de fusion élevée
Électrique	Électrons localisés dans les liaisons	⇒	faible conductivité
Chimique	Ions attirés par solvants polaires	⇒	forte solubilité avec solvants polaires

3. $\mathcal{E}_{\text{ionique}} \approx 100\,\text{kJ·mol}^{-1}$

Démonstration AM3.2 : Fragilité cristaux ioniques

La fragilité vient de l'apparition de forces répulsives en cas de déplacement :



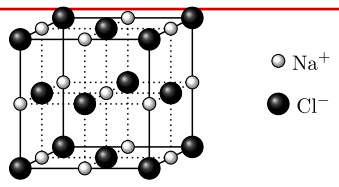
III/B) 2 Exemples de cristaux ioniques

Pour assurer leur stabilité, il est favorable qu'un maximum d'anions entoure de manière compacte chaque cation. Ainsi, un cristal ionique est souvent décrit comme un réseau d'anions où les cations occupent les sites cristallographiques (ou inversement). Avec le modèle des sphères dures, on décrit le rayon des entités par leur **rayon ionique**, et on considère le rayon des **anions plus grand** que celui des cations (plus d'électrons en périphérie). On a donc

Propriété AM3.4 : Stabilité d'un cristal ionique de sphères dures

Dans un cristal ionique, il y a contact cation/anion, mais pas anion/anion ou cation/cation, à la fois par répulsivité et par non-contact.

◇ La structure NaCl (chlorure de sodium) est une structure **cubique faces centrées**. Les ions chlorure sont sur les nœuds, les ions sodium sur les sites **octaédriques** (forme également un réseau CFC).



♥ Application AM3.7 : Cristal ionique NaCl

1) Dénombrer les anions et cations dans la maille. En déduire la formule brute dans la maille.
2) Déterminer la coordinence anions/cations.
3) Montrer que la structure est stable : il y a contact entre ions de charges opposées mais pas entre ions de même charge. On donne $r_+ = 95\,\text{pm}$ et $r_- = 181\,\text{pm}$.

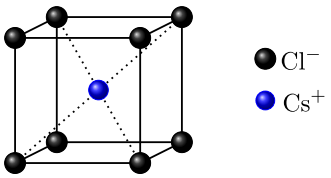
---

1) **Formule chimique** : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/12 = 4$ ions chlorure, et $12 \times 1/4 = 4$ ions sodium dans la maille $\Rightarrow$ $\boxed{\text{NaCl}}$.
2) **Coordinence** : un cation a 6 anions plus proches voisins (avec qui il est en contact), et 12 cations (et inversement) (on parle de structure 6-6).
3) **Stabilité** : contact entre ions de charges opposées donne $a = 2r_+ + 2r_-$. La condition de non-contact entre deux anions d'une face est $a\sqrt{2} > 4r_-$. Ainsi,

$$\begin{aligned} 2r_+\sqrt{2} + 2r_-\sqrt{2} &> 4r_- \\ \Leftrightarrow r_+ + r_- &> r_-\sqrt{2} \\ \Leftrightarrow \boxed{\frac{r_+}{r_-} &> \sqrt{2} - 1 = 0{,}414} \end{aligned}$$

Or, $r_+/r_- \approx 0{,}52$: la condition est bien respectée.

◇ La structure CsCl (chlorure de césium) est une structure **cubique centrée**. En prenant le césium au centre et le chlore sur les sommets, on a la géométrie suivante :



♥ Application AM3.8 : Cristal ionique CsCl

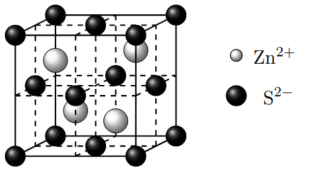
▷ **Formule chimique** : on a $8 \times 1/8 = 1$ ion chlorure, et 1 ion césium dans la maille $\Rightarrow$ $\boxed{\text{CsCl}}$.

▷ **Coordinence** : un cation a 8 anions plus proches voisins (contact) et 6 cations, et inversement (on parle de structure 8-8).

▷ **Stabilité** : contact anion/cation sur la **grande diagonale**, soit $a\sqrt{3} = 2r_+ + 2r_-$, et **non-contact** sur une face soit $a > 2r_-$:

$$\frac{2}{\sqrt{3}}r_+ + \frac{2}{\sqrt{3}}r_- > 2r_- \Leftrightarrow r_+ + r_- > r_-\sqrt{3} \Leftrightarrow \boxed{\frac{r_+}{r_-} > \sqrt{3} - 1 = 0{,}732}$$

◇ La structure ZnS (sulfure de zinc) est une structure **cubique faces centrées**. Les ions sulfure sont sur les nœuds, les ions zinc sur **un site tétraédrique sur deux**.



♥ Application AM3.9 : Cristal ionique ZnS

▷ **Formule chimique** : on a $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ ions sulfure, et 4 ions zinc dans la maille $\Rightarrow$ Zn_4S_4 ou $\boxed{\text{ZnS}}$.

▷ **Coordinence** : un cation a 4 anions plus proches voisins (contact) et 12 cations, et inversement (on parle de structure 4-4).

▷ **Stabilité** : contact anion/cation sur la **grande diagonale d'un petit cube**, soit $a\sqrt{3}/2 = 2r_+ + 2r_-$, et **non-contact** sur une face soit $a\sqrt{2} > 4r_-$:

$$a\sqrt{2} = 4\sqrt{\frac{2}{3}}r_+ + 4\sqrt{\frac{2}{3}}r_- \Leftrightarrow r_- < r_+\sqrt{\frac{2}{3}} + r_-\sqrt{\frac{2}{3}} \Leftrightarrow \boxed{\frac{r_+}{r_-} > \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0{,}225}$$

III/C Cristaux covalents ou macrovalents

♥ Définition AM3.12 : Cristal covalent

Dans un cristal macrovalent, **tous** les atomes du cristal sont liés entre eux par des liaisons covalentes : éléments qui ne font peu d'ions, mais qui font beaucoup de liaisons.

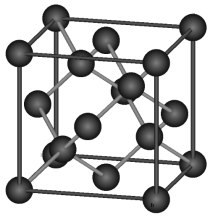
♥ Important AM3.4 : Propriétés des cristaux covalents

Type	Ppté. microscopique		Ppté. macroscopique
Mécanique	Liaison directionnelle, atomes fixes	⇒	grande dureté
Thermique	Liaison covalente très forte [4]	⇒	température de fusion très élevée
Électrique	Électrons localisés dans les liaisons	⇒	isolant électrique

4. $\mathcal{E}_{\text{covalente}} \approx 300\,\text{kJ·mol}^{-1}$

♥ Application AM3.10 : Cristal covalent

Le cas du carbone diamant est un cristal covalent, qui forme un réseau CFC avec la moitié des sites tétraédriques également occupés par des atomes de carbone.



1) Déterminer sa compacité.

2) Déterminer sa masse volumique. On donne $a = 356{,}7\,\text{pm}$.

---

1) Contact sur la grande diagonale d'un petit cube : $a\sqrt{3}/2 = 4r$. Or, on compte $4 + 6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 8$ atomes par maille. Ainsi,

$$C = \frac{NV_{\text{sph}}}{V_{\text{m}}} = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{\frac{32}{3}\pi r^3}{\frac{512}{3\sqrt{3}}r^3} \Leftrightarrow \boxed{C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \approx 0{,}34}$$

2) La masse volumique, avec $M_{\text{C}} = 12\,\text{g·mol}^{-1}$, est

$$\boxed{\rho = \frac{NM}{\mathcal{N}_A a^3} \approx 3500\,\text{kg·m}^{-3}}$$

Remarque AM3.2 : Graphite vs. diamant

Le graphite est formé d'atomes de carbone disposés en **plans parallèles**. La cohésion entre les différents plans est assurée par des liaisons de van Der Waals, ce qui fait que les différents plans peuvent facilement « glisser » les uns sur les autres, et donc être déposés sur une feuille.

III/D Cristaux moléculaires

Définition AM3.13 : Cristal moléculaire

Un cristal moléculaire est fait de **molécules** liées entre elles par des **liaisons de VDW** ou **liaisons hydrogènes**.

Le modèle des sphères dures n'est pas toujours adapté dans ce cas, puisque leur géométrie est souvent anisotrope : les motifs sont **orientés** dans la maille, maximisant l'énergie de liaison.

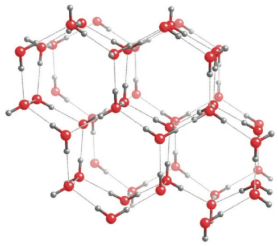


FIGURE AM3.11 – Glace I.

Important AM3.5 : Propriétés des cristaux moléculaires

Type	Ppté. microscopique		Ppté. macroscopique
Mécanique	Liaison déplaçable	⇒	faible dureté
Thermique	Liaisons VDW et LH faibles[5]	⇒	faibles températures de fusion/ébullition
Électrique	Électrons localisés dans les molécules	⇒	isolant électrique
Chimique	Interac° intérieures comme solvants	⇒	forte solubilité si solvant adapté

5. $\mathcal{E}_{\text{VDW}} \lesssim 10\,\text{kJ·mol}^{-1}$ et $\mathcal{E}_{\text{LH}} \approx 30\,\text{kJ·mol}^{-1}$.

III/E Bilans

Important AM3.6 : Bilan types de cristaux

	Cristaux métalliques	Cristaux ioniques	Cristaux covalents	Cristaux moléculaires
Exemples	Fe, Ca, Zn	NaCl, KOH	Diamant, Si, Ge	H_2O, I_2, CO_2
Liaison	Métallique (é. délocalisés)	Ionique (entre + et −)	Covalente	VdW, LH
Mécanique	Dur, malléable, ductile	Dur mais cassant	Dur et peu malléable	Fragile
T_{fus}	Élevée ($\approx 10^3$ °C)	Assez élevée ($\approx 10^2$ °C)	Élevée ($\approx 10^3$ °C)	Faible ($\lesssim 100$ °C)
Électrique	Conducteur	Isolant	Le plus souvent isolant	Isolant
Solubilité	Insoluble	Très solubles dans polaires	Insoluble	Très solubles si adéquat

Important AM3.7 : Bilan paramètres de maille

	CS	CC	CFC	site T	site O
Pop.	1	2	4	8	4
Tangence	arête	gde. diag.	petite diag.	½ gde. diag.	arête
Coord.	6	8	12	4	6
Contact	$2r = a$	$\frac{4r}{\sqrt{3}} = a$	$2r\sqrt{2} = a$	$r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r$	$r_O = \frac{a}{2} - r$
Comp./hab.	$\frac{\pi}{6} \approx 0{,}52$	$\frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0{,}68$	$\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0{,}74$	$\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) r \approx 0{,}225r$	$(\sqrt{2} - 1)r \approx 0{,}414r$