

Solides cristallins

Sommaire

I Description d'un cristal parfait	2
I/A Variétés de solides	2
I/B Modèle du cristal parfait de sphères dures	2
II Caractérisation des mailles classiques	4
II/A Empilements non compacts	4
II/B Empilements compacts	5
II/C Sites interstitiels CFC	6
III Différents types de cristaux	8
III/A Cristaux métalliques	8
III/B Cristaux ioniques	9
III/C Cristaux covalents ou macrovalents	11
III/D Cristaux moléculaires	11
III/E Bilans	12

Capacités exigibles

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins. <input type="checkbox"/> Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. <input type="checkbox"/> Déterminer la population, la coordinence, la compacité et la masse volumique d'une structure fournie. <input type="checkbox"/> Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité. | <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux. <input type="checkbox"/> Relier le rayon métallique, covalent, de VAN DER WAALS ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée. <input type="checkbox"/> Relier les caractéristiques des différentes liaisons (métallique, covalente, VAN DER WAALS, pont hydrogène ou ionique) aux propriétés macroscopiques des solides correspondants. |
|---|--|

L'essentiel

Définitions

<input type="checkbox"/> AM3.1 : Variétés allotropiques	2
<input type="checkbox"/> AM3.2 : Cristal parfait de sphères dures	2
<input type="checkbox"/> AM3.3 : Maille cubique face centrée	6
<input type="checkbox"/> AM3.4 : Sites cristallographiques, habitabilité	6
<input type="checkbox"/> AM3.5 : Propriétés macro. des solides	8
<input type="checkbox"/> AM3.6 : Modèle des métaux	8
<input type="checkbox"/> AM3.7 : Alliage	8
<input type="checkbox"/> AM3.8 : Cristal ionique	9
<input type="checkbox"/> AM3.9 : Cristal covalent	11
<input type="checkbox"/> AM3.10 : Cristal moléculaire	11

Points importants

<input type="checkbox"/> AM3.1 : Condition de contact	3
<input type="checkbox"/> AM3.2 : Caractéristiques d'une maille	3
<input type="checkbox"/> AM3.3 : Propriétés des métaux	8
<input type="checkbox"/> AM3.4 : Propriétés des cristaux ioniques	9
<input type="checkbox"/> AM3.5 : Propriétés des cristaux covalents	11
<input type="checkbox"/> AM3.6 : Pptés. des cristaux moléculaires	12
<input type="checkbox"/> AM3.7 : Bilan types de cristaux	12
<input type="checkbox"/> AM3.8 : Bilan paramètres de maille	12

Propriétés

<input type="checkbox"/> AM3.1 : Sites tétraédriques	7
<input type="checkbox"/> AM3.2 : Sites octaédriques	7
<input type="checkbox"/> AM3.3 : Stabilité d'un cristal ionique	10

Applications

<input type="checkbox"/> AM3.1 : Maille cubique simple	4
<input type="checkbox"/> AM3.2 : Maille cubique centrée	4
<input type="checkbox"/> AM3.3 : Maille cubique face centrée	6
<input type="checkbox"/> AM3.4 : Sites tétraédriques	7
<input type="checkbox"/> AM3.5 : Sites octaédriques	7
<input type="checkbox"/> AM3.6 : Formule brute d'un cristal	9
<input type="checkbox"/> AM3.7 : Cristal ionique NaCl	10
<input type="checkbox"/> AM3.8 : Cristal ionique CsCl	10
<input type="checkbox"/> AM3.9 : Cristal ionique ZnS	10
<input type="checkbox"/> AM3.10 : Cristal covalent	11

Démonstrations

<input type="checkbox"/> AM3.1 : Ductilité des métaux	8
<input type="checkbox"/> AM3.2 : Fragilité cristaux ioniques	9

Erreurs communes

<input type="checkbox"/> AM3.1 : Dessiner des mailles cubiques	3
--	---

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, ayant chacune leurs propres caractéristiques (masse volumique, capacité thermique, élasticité...). On appelle ces phases des **variétés allotropiques** (ou phases allotropiques); et le passage de l'une à l'autre une **transformation allotropique**. Selon leur configuration microscopique, on peut classer les solides en trois grandes familles :

- ◇ **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.

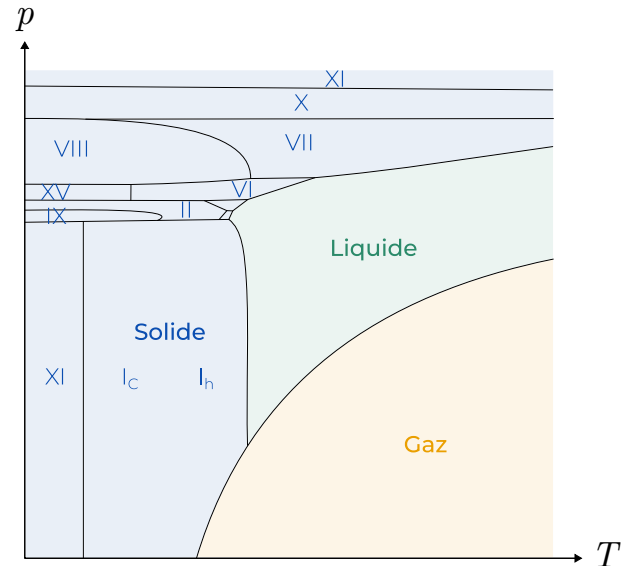
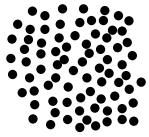
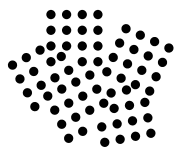


FIGURE AM3.1 – Diagramme de phase de l'eau.

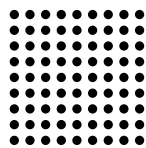
Exemple AM3.1 : Organisation microscopique des solides



amorphe



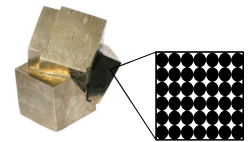
semi-cristallin



cristallin



Solide amorphe (obsidienne $KAlSi_3O_8$)



Solide cristallin (Pyrite FeS_2)

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

Comme pour l'étude des températures d'ébullition dans le chapitre AM2, 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

♥ Définition AM3.2 : Cristal parfait de 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

Ainsi, pour décrire un cristal, il suffit de trouver un motif à répéter dans les trois directions de l'espace. On décompose cette répétition basée sur 3 éléments :

- ◇ **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 AM3.2 : Exemples de motifs

- ◇ Fer solide : atome Fe
- ◇ Glace d'eau : molécule H₂O
- ◇ Sel de table : ions Na⁺ et Cl⁻

Exemple AM3.3 : Réseau, motif et maille

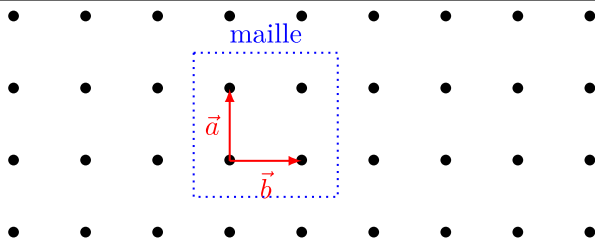


FIGURE AM3.2 – Cube en 2D.

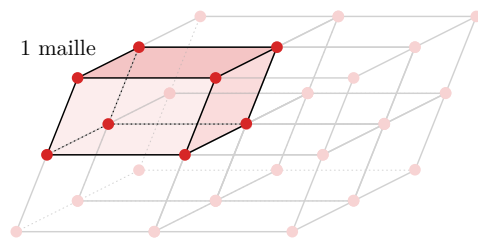
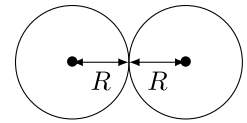


FIGURE AM3.3 – Parallélépipède en 3D.

Important AM3.1 : Condition de contact

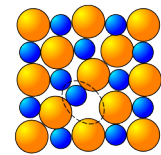
La construction du cristal parfait de sphères dures repose sur la **condition de contact** :

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

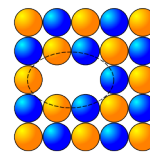


Exemple AM3.4 : Limites du cristal parfait

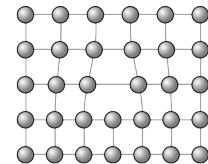
Un cristal réel n'est pas infini, il y aura donc des effets de bords, mais il y a aussi y avoir des défauts dans le volume. Selon le type de liaison, ces défauts vont avoir des conséquences plus ou moins importantes sur les propriétés macroscopiques.



Déplacement



Lacune



Dislocation

Important AM3.2 : Caractéristiques d'une maille

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

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

- ◇ **Coordinance** : nombre de plus proches voisins (PPV) d'une entité

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

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** : pourcentage de l'espace occupé

Notée C , on a

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

- ◇ **Masse volumique** : $\rho = \frac{\text{masse des motifs}}{\text{volume d'une maille}} \Leftrightarrow \rho = \frac{\sum_i N_i m_{\text{motif},i}}{V_{\text{maille}}} = \frac{\sum_i N_i M_{\text{motif},i}}{\mathcal{N}_A V_{\text{maille}}}$

Pour une visualisation simple des paramètres de maille, voir ensciences.fr, et libmol.org/minusc pour des exemples concrets.

♥ 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 $d = a\sqrt{2}$
- ◇ la diagonale D du cube est $D = a\sqrt{3}$

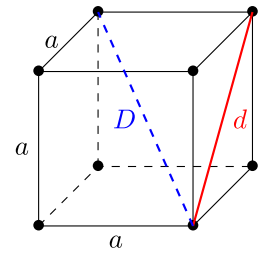


FIGURE AM3.4

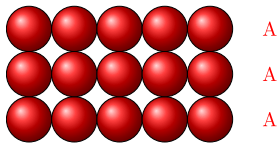
II Caractérisation des mailles classiques

II/A Empilements non compacts

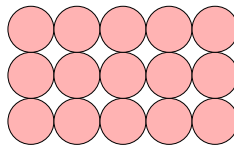
II/A) 1 Maille cubique simple

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 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 $N = 8 \times \frac{1}{8} = 1$
- ◇ **Coordinance** : PPV sur les arêtes, soit coordinnce = 6
- ◇ **Rayon atomique** : tangence sur les arêtes, soit $2r = a$
- ◇ **Compacité** : $C = \frac{NV_1}{V} = \frac{1 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{(2r)^3} = \frac{1}{3}\pi \frac{r^3}{2 \times r^3} \Leftrightarrow C = \frac{\pi}{6} \approx 0,52$
- ◇ **Masse volumique** : $\rho = \frac{M}{N_A \cdot a^3}$

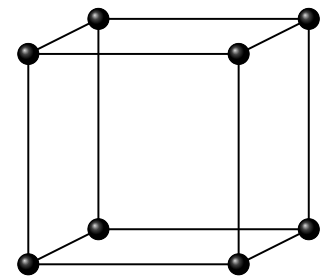


FIGURE AM3.5

II/A) 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 sommets, 1 au centre, soit $N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$
- ◇ **Coordinnce** : PPV sur les sommets, soit coordinnce = 8
- ◇ **Rayon** : tangence sur grande diagonale, soit $4r = a\sqrt{3} \Leftrightarrow \frac{4r}{\sqrt{3}} = a$
- ◇ **Compacité** : $C = \frac{NV_1}{V} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4r\sqrt{3}}{4}\right)^3} \Leftrightarrow C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$
- ◇ **Masse volumique** : $\rho = \frac{2M}{N_A \cdot a^3}$

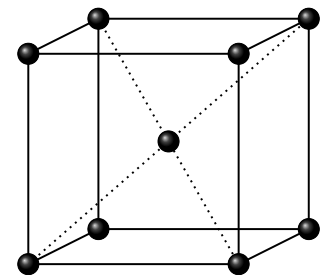
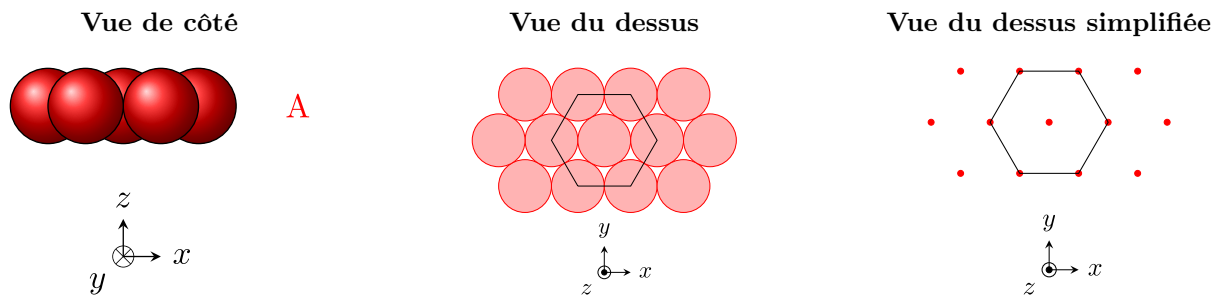


FIGURE AM3.6 –
Cubique Centrée

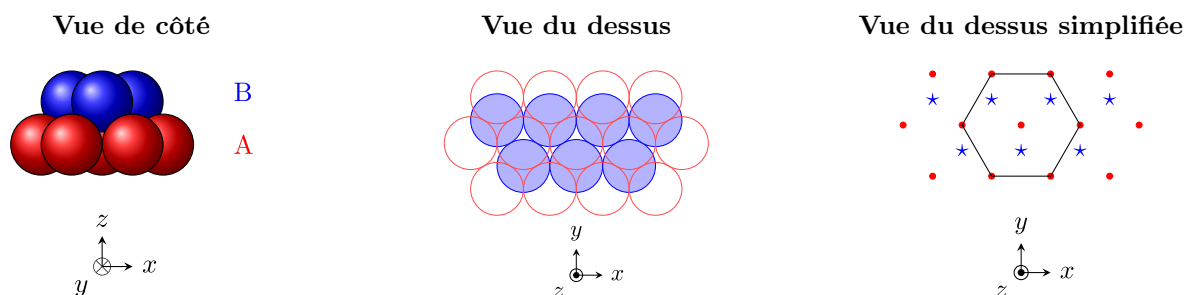
II/B Empilements compacts

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, aux sommets d'un hexagone régulier. On l'appelle le plan A.

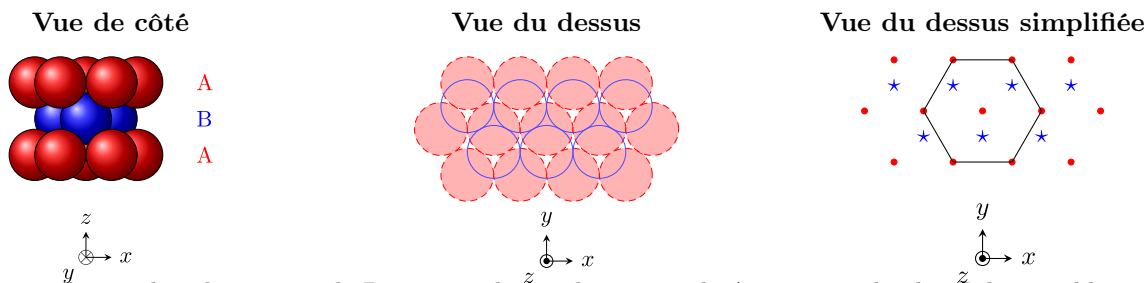


2) **Deuxième plan** : dans le plan immédiatement supérieur au plan A, chaque sphère va se placer dans un des creux des sphères du plan A. Cependant, seul un creux sur deux peut être occupé.

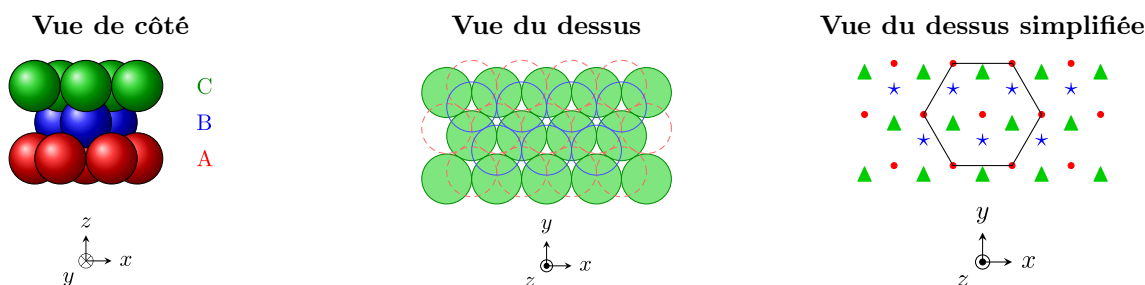


3) **Troisième plan** : les sphères du plan immédiatement supérieur au plan B se placent à nouveau dans les creux des sphères du plan B, mais il y a cette fois deux choix non-équivalents :

◇ 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** ;



◇ 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**.

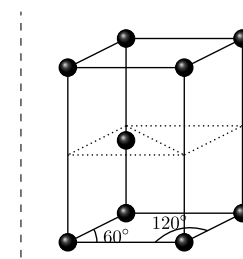


II/B) 1 Maille hexagonale

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** : 8 sommets, 1 au centre, soit $N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

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



II/B) 2 Maille cubique face centrée

♥ Définition AM3.3 : Maille cubique face centrée

La maille cubique face centrée est un cube de côté 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.

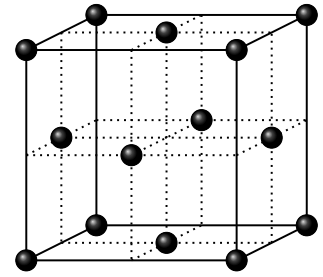


FIGURE AM3.7 – CFC

♥ Application AM3.3 : Maille cubique face centrée

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

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

◇ **Coordinance** : 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 coordinnce de **12**, caractéristique d'une maille compacte.

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

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

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

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

$$\rho = \frac{4M}{N_A \cdot a^3} = 8,9 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

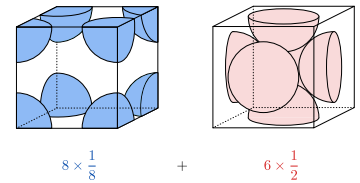


FIGURE AM3.8

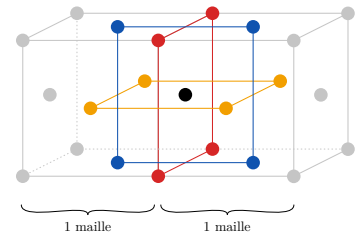


FIGURE AM3.9

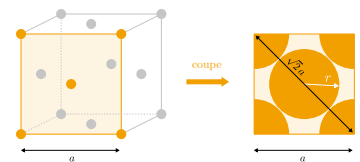
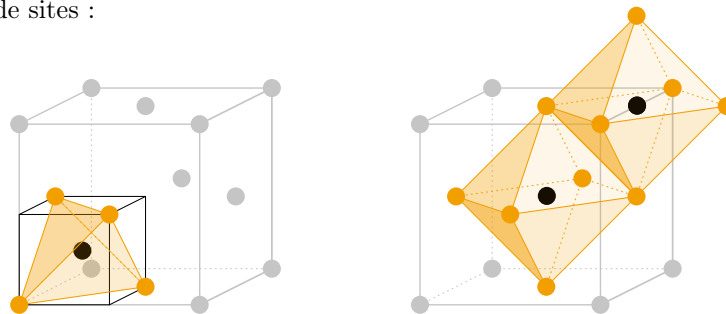


FIGURE AM3.10

II/C Sites interstitiels CFC

♥ Définition AM3.4 : Sites cristallographiques, habitabilité

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 :



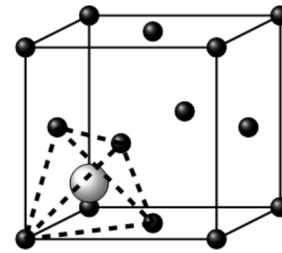
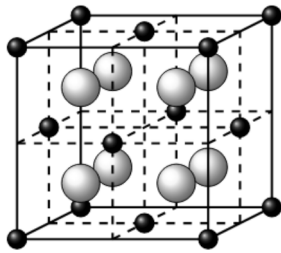
Sites tétraédriques

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.

♥ **Propriété AM3.1 : 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.

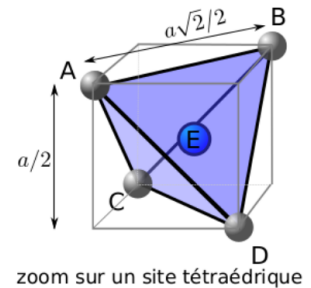
1 On a 8 sites dans le volume, soit $N_T = 8$.

2 Tangence sur **demi-grande diagonale** : $r + r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Leftrightarrow r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r$

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

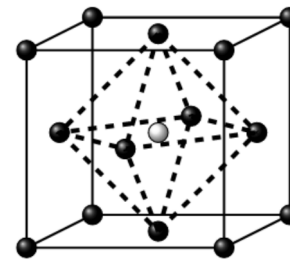
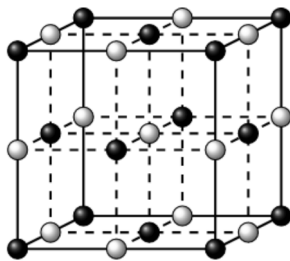
$$r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r \approx 0,225r$$

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.



♥ **Propriété AM3.2 : 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**.

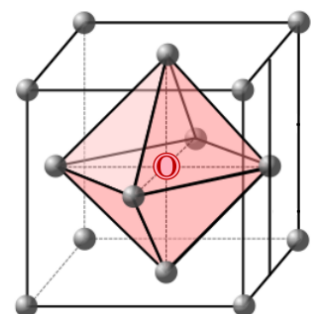


♥ **Application AM3.5 : Sites octaédriques**

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

3 Idem, $a = 2r\sqrt{2} \Rightarrow r_O = (\sqrt{2} - 1) r \approx 0,414r$ soit deux fois plus petit !



III Différents types de cristaux

♥ Définition AM3.5 : Propriétés macroscopiques des solides

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

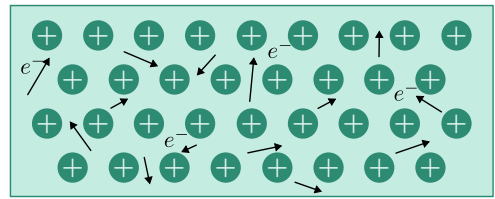
- ◇ la **dureté** : résistance à la pénétration ;
- ◇ la **malléabilité** : capacité à se déformer (par choc ou pression) sans rompre ;
- ◇ la **ductilité** : capacité à être étiré sans casser.

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

III/A Cristaux métalliques

♥ Définition AM3.6 : 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 AM3.3 : Propriétés des métaux

Type	Ppté. microscopique	⇒	Ppté. macroscopique
Mécanique	Liaison isotrope, atomes déplaçables	⇒	ductile et malléable
Thermique	Liaison métallique forte ¹	⇒	température de fusion élevée
Électrique	Électrons libres	⇒	conductivité électrique et thermique
Chimique	Électrons facilement arrachés ($\chi \searrow$)	⇒	métaux réducteurs

1. $\epsilon_{\text{métal}} \approx 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

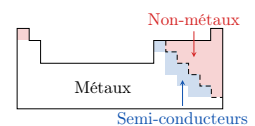
Démonstration AM3.1 : Ductilité des métaux

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.



Définition AM3.7 : 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 AM3.5 : 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

♥ Définition AM3.8 : 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 :

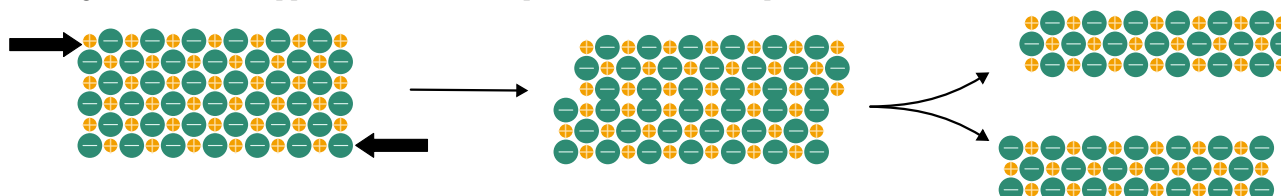
♥ Important AM3.4 : Propriétés des cristaux ioniques

Type	Ppté. microscopique	⇒	Ppté. macroscopique
Mécanique	Liaison isotrope mais répulsive	⇒	indéformable/fragiles
Thermique	Liaison ionique forte ²	⇒	température de fusion élevée
Électrique	Électrons localisés dans les liaisons	⇒	faible conductivité
Chimique	Ions attirés par solvants polaires	⇒	forte solubilité avec solvants polaires

2. $\epsilon_{ionique} \approx 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Démonstration AM3.2 : Fragilité cristaux ioniques

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



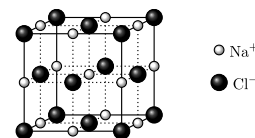
Pour assurer leur stabilité, il est favorable qu'un maximum d'anions entoure de manière compacte chaque cation. Ainsi, un cristal ionique est souvent décrit comme un réseau d'anions où les cations occupent les sites cristallographiques (ou inversement). Avec le modèle des sphères dures, on décrit le 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 AM3.3 : 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.

♥ Application AM3.7 : Cristal ionique NaCl

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).



- 1 Dénombrer les anions et cations dans la maille, en déduire la formule brute.
- 2 Déterminer la coordination 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 $r_c = 95$ pm et $r_a = 181$ pm.

1 **Formule chimique** : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ ions Cl^- , et $1 + 12 \times 1/4 = 4$ ions Na^+ dans la maille \Rightarrow $\boxed{\text{NaCl}}$.

2 **Coordinance** : un cation a 6 anions PPV (condition de contact), et inversement (on parle de structure 6-6).

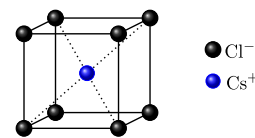
3 **Stabilité** : contact arête $\Rightarrow a = 2r_c + 2r_a$ et non-contact diag. face $\Rightarrow a\sqrt{2} > 4r_a$

Ainsi, $2r_c\sqrt{2} + 2r_a\sqrt{2} > 4r_a \Leftrightarrow r_c + r_a > r_a\sqrt{2} \Leftrightarrow \boxed{\frac{r_c}{r_a} > \sqrt{2} - 1 = 0,414}$

Or, $\frac{r_c}{r_a} \approx 0,52$: la condition est bien respectée

♥ Application AM3.8 : Cristal ionique CsCl

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 ci-contre. Répondre aux mêmes questions que précédemment.



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

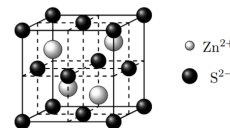
2 **Coordinance** : un cation a 8 anions PPV (contact) et inversement (on parle de structure 8-8).

3 **Stabilité** : contact grande diag. $\Rightarrow a\sqrt{3} = 2r_c + 2r_a$ et non-contact arête $\Rightarrow a > 2r_a$

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

♥ Application AM3.9 : Cristal ionique ZnS

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**. Répondre aux mêmes questions que précédemment.



1 **Formule chimique** : on a $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ ions sulfure, et 4 ions zinc $\Rightarrow \text{Zn}_4\text{S}_4$ donc $\boxed{\text{ZnS}}$.

2 **Coordinance** : un cation a 4 anions PPV (contact) et inversement (on parle de structure 4-4).

3 **Stabilité** : contact 1/2-gde. diag. $\Rightarrow \frac{a\sqrt{3}}{2} = 2r_c + 2r_a$ et non-contact diag. face $\Rightarrow a\sqrt{2} > 4r_a$

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

III/C Cristaux covalents ou macrovalents

♥ Définition AM3.9 : Cristal covalent

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

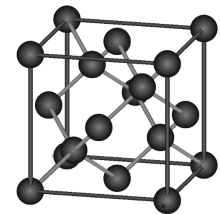
♥ Important AM3.5 : Propriétés des cristaux covalents

Type	Ppté. microscopique		Ppté. macroscopique
Mécanique	Liaison directionnelle, atomes fixes	⇒	grande dureté
Thermique	Liaison covalente très forte ³	⇒	température de fusion très élevée
Électrique	Électrons localisés dans les liaisons	⇒	isolant électrique

3. $\epsilon_{\text{covalente}} \approx 300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

♥ Application AM3.10 : Cristal covalent

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



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

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

$$C = \frac{NV_{\text{sph}}}{V_m} = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{8^3}{\sqrt{3}^3} r^3} = \frac{\cancel{8} \sqrt{3}}{8 \times 2 \times \cancel{8}} \times \frac{\cancel{8}}{\cancel{8}} \times \frac{\cancel{4}}{\cancel{3}} \pi \Leftrightarrow C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \approx 0,34$$

2 La masse volumique, avec $M_C = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, est

$$\rho = \frac{NM}{N_A a^3} \approx 3500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

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 AM3.10 : 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.

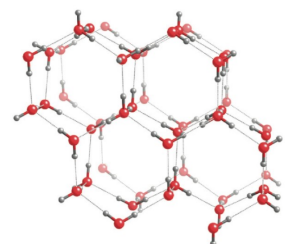


FIGURE AM3.11 –
Glace I.

Important AM3.6 : Propriétés des cristaux moléculaires

Type	Ppté. microscopique	⇒	Ppté. macroscopique
Mécanique	Liaison déplaçable	⇒	faible dureté
Thermique	Liaisons VDW et LH faibles ⁴	⇒	faibles températures de fusion/ébullition
Électrique	Électrons localisés dans les molécules	⇒	isolant électrique
Chimique	Interac ^o intérieures comme solvants	⇒	forte solubilité si solvant adapté

4. $\epsilon_{VDW} \lesssim 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\epsilon_{LH} \approx 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III/E Bilans

Important AM3.7 : Bilan types de cristaux

	Cristaux métalliques	Cristaux ioniques	Cristaux covalents	Cristaux moléculaires
Exemples	Fe, Ca, Zn	NaCl, KOH	Diamant, Si, Ge	H ₂ O, 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 ($\approx 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$)	Assez élevée ($\approx 10^2 \text{ }^\circ\text{C}$)	Élevée ($\approx 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$)	Faible ($\lesssim 100 \text{ }^\circ\text{C}$)
Électrique	Conducteur	Isolant	Le plus souvent isolant	Isolant
Solubilité	Insoluble	Très solubles dans polaires	Insoluble	Très solubles si adéquat

Important AM3.8 : 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.	$\frac{\pi}{6} \approx 0,52$	$\frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$	$\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$	$\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)r \approx 0,225r$	$(\sqrt{2} - 1)r \approx 0,414r$