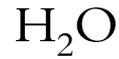
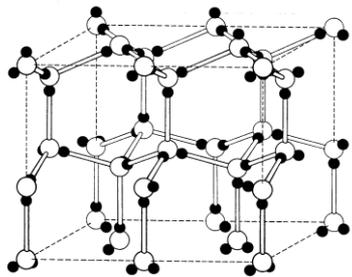


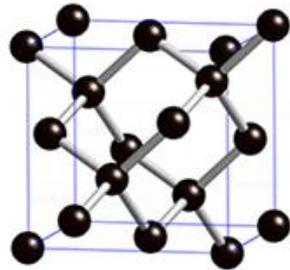
Les différents types de cristaux



Moléculaire



Métallique



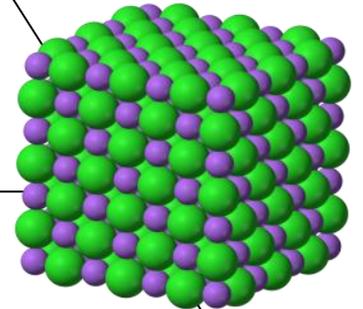
Covalent

C diamant

$$\sum \chi$$

Ionique

NaCl

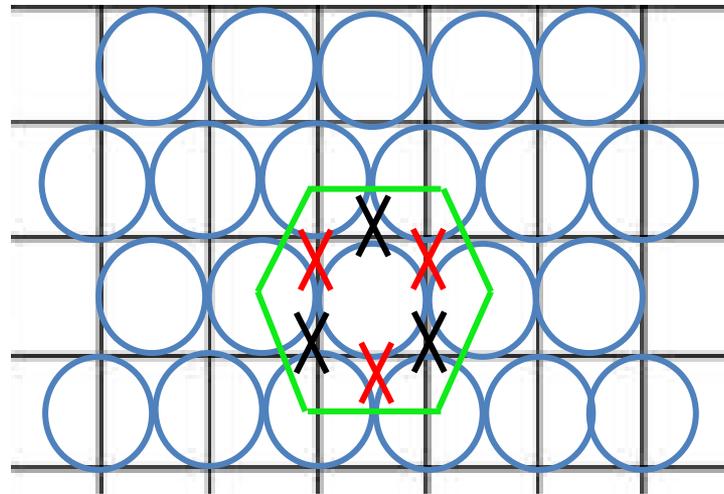


$$\Delta \chi$$

I. Assemblages de sphères identiques

1. Différents types d'empilement compact

➤ Si l'on considère des sphères dures de rayon R , l'occupation la plus compacte de la surface est :



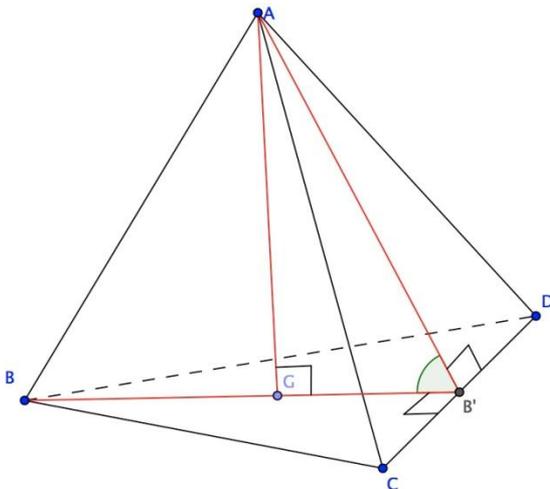
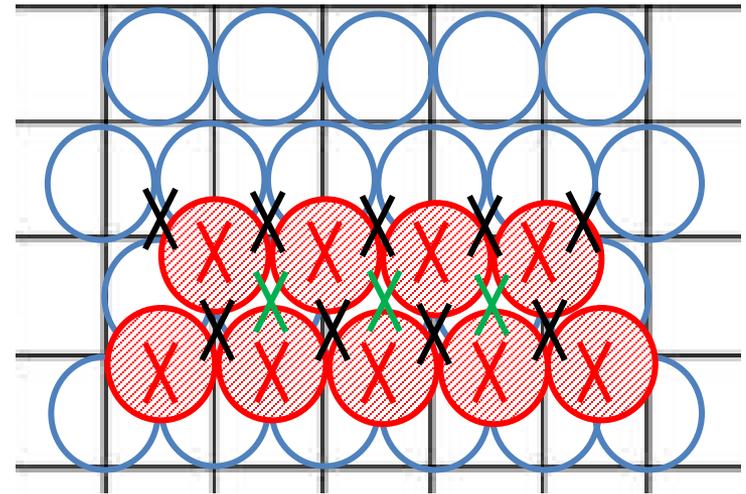
→ 2 types de cavité pour le plan B

I. Assemblages de sphères identiques

1. Différents types d'empilement compact

➤ Pour le deuxième plan (plan B), les sphères vont venir se superposer de façon à laisser le moins d'espace inoccupé :

→ 2 types de cavité pour le plan C

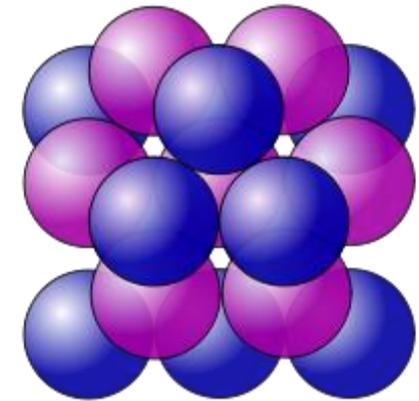
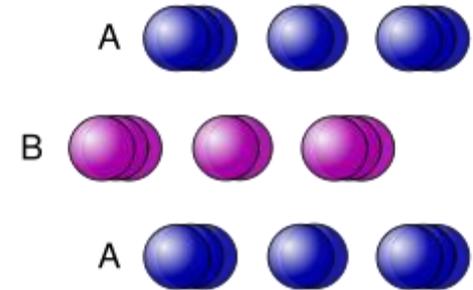
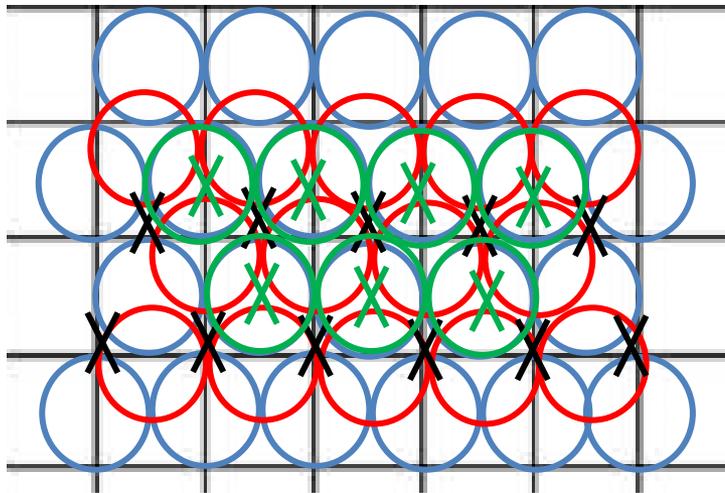


Distance entre 2 plans compacts tangents :

I. Assemblages de sphères identiques

1. Différents types d'empilement compact

- soit on dispose les sphères de plan C
à la verticale de celles du plan A
→ **Empilement de type ABA.**



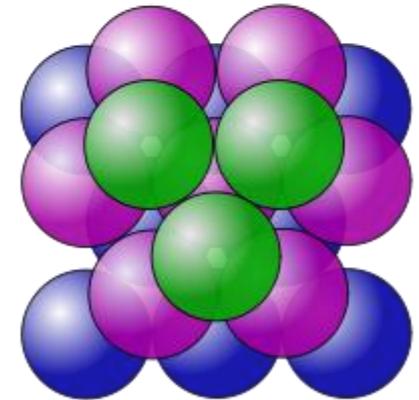
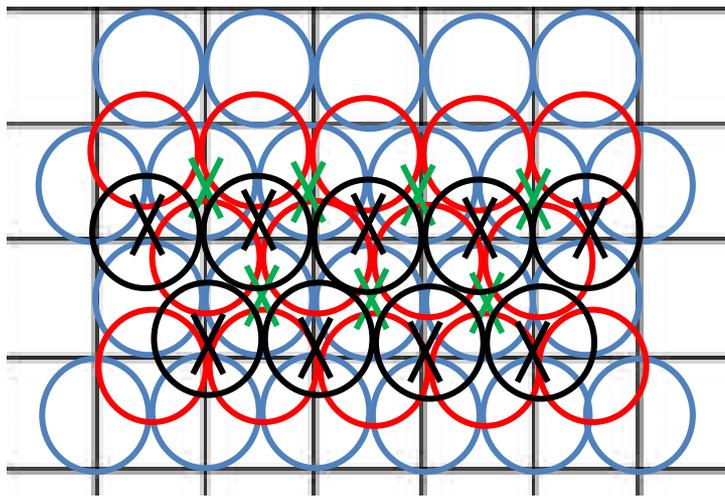
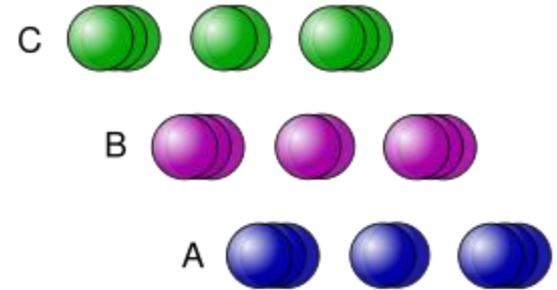
Hexagonal compact ABA

I. Assemblages de sphères identiques

1. Différents types d'empilement compact

➤ Soit on dispose les sphères du plan C au dessus des cavités inoccupées de, ce qui conduit à 3 plans différents

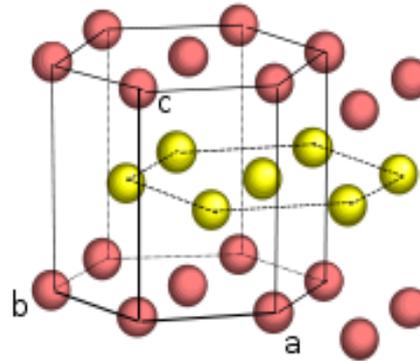
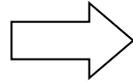
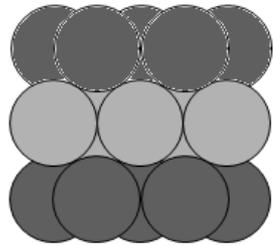
→ **Empilement de type ABC.**



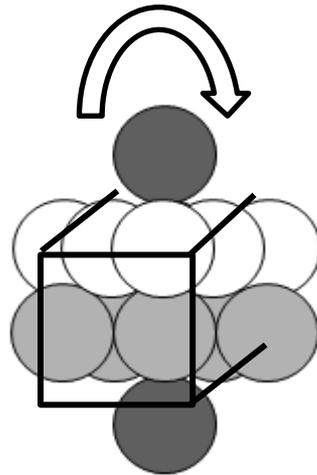
Cubique à faces centrées ABC

I. Assemblages de sphères identiques

1. Différents types d'empilement compact



**Structure
hexagonale
compacte**

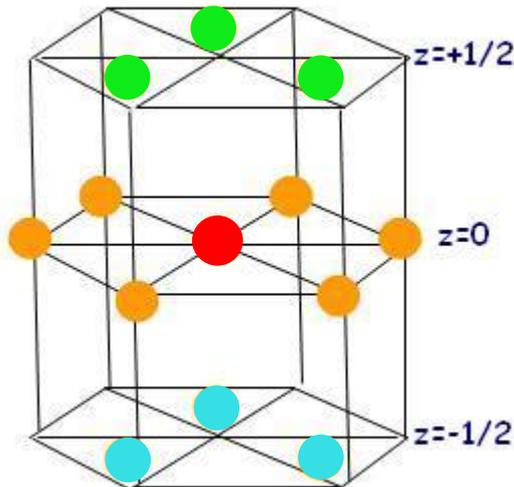


**Structure
cubique face
centrée**

I. Assemblages de sphères identiques

1. Différents types d'empilement compact

a. Déterminer la coordinence des atomes dans ce type de structures compactes.



Chaque **sphère** est tangente à :

- 6 sphères dans le même plan
- 3 sphères dans le plan au dessus
- 3 sphères dans le plan au dessous

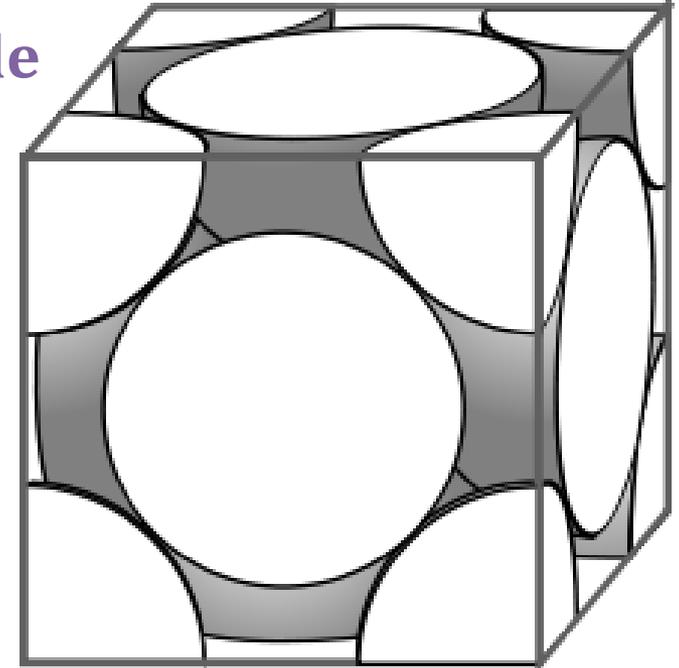
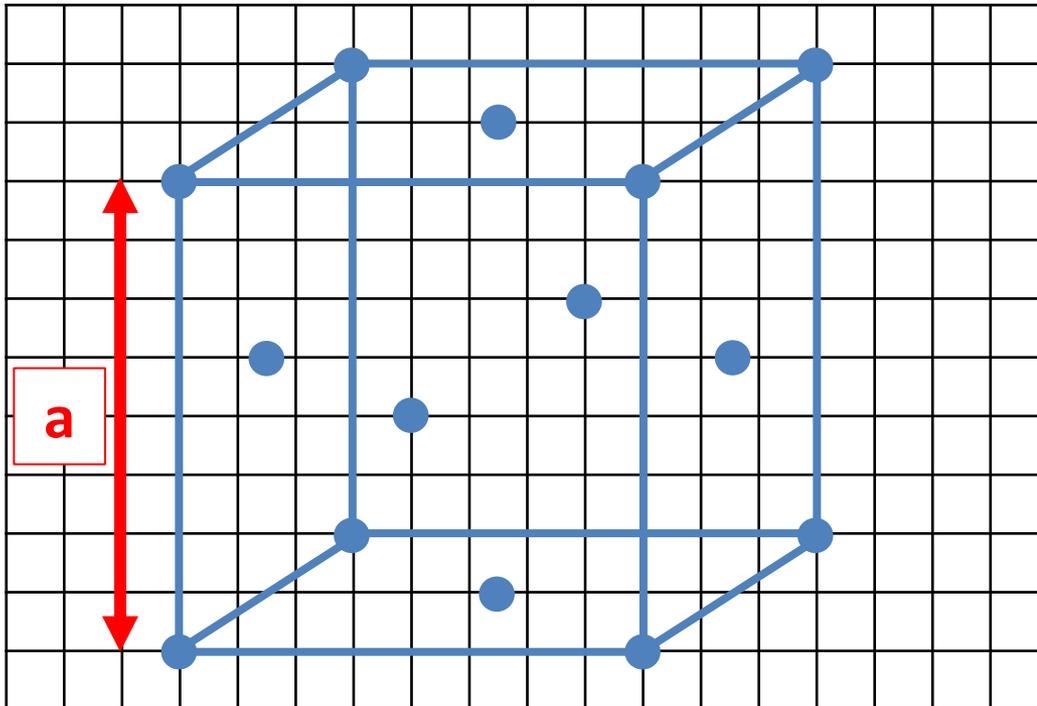
I. Assemblages de sphères identiques

2. Structure cubique faces centrées

a. Caractéristiques de la maille

b. Représenter la maille en réduisant la taille des sphères.

On prendra 8 carreaux d'arête.



I. Assemblages de sphères identiques

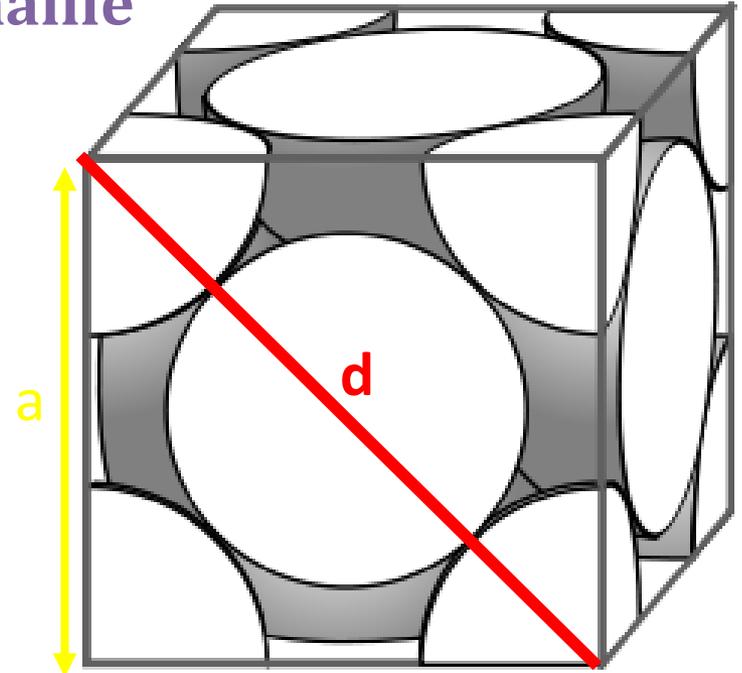
2. Structure cubique faces centrées

a. Caractéristiques de la maille

c. *Calculer la multiplicité de la maille.*

d. *Selon quelle droite y a-t-il contact entre les atomes ? En déduire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique.*

e. *Redéfinir la compacité et déterminer celle de la structure CFC.*



$$C = \frac{\text{Volume occupé par les atomes}}{\text{Volume de la maille}}$$

I. Assemblages de sphères identiques

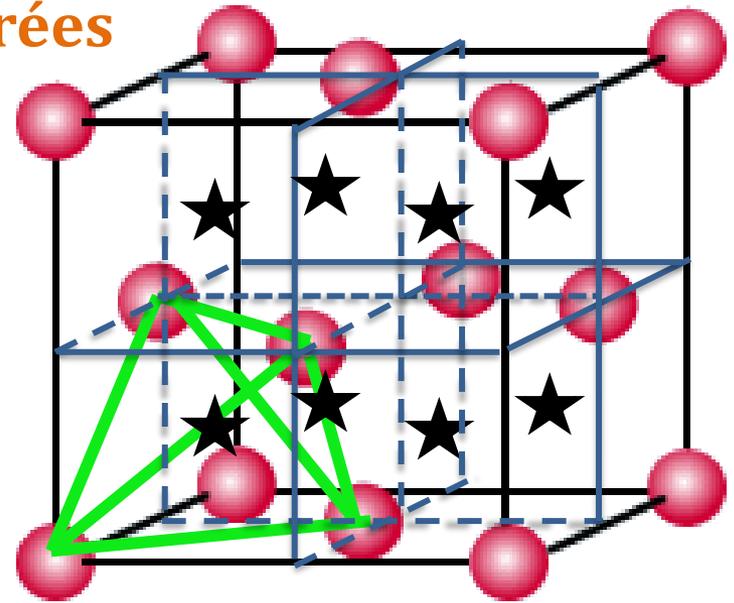
2. Structure cubique faces centrées

b. Etude des cavités

- Sites tétraédriques :

f. Représenter les 8 cubes d'arête $a/2$ contenus dans la maille.

g. Dans une autre couleur, représenter dans un de ces cubes les arêtes d'un tétraèdre.



Il y a donc **8 cavités tétraédriques** dans chaque maille CFC. Une cavité au centre de chaque petit cube d'arête $a/2$.

h. En changeant à nouveau de couleur, dessiner une petite sphère au centre de chaque cavité.

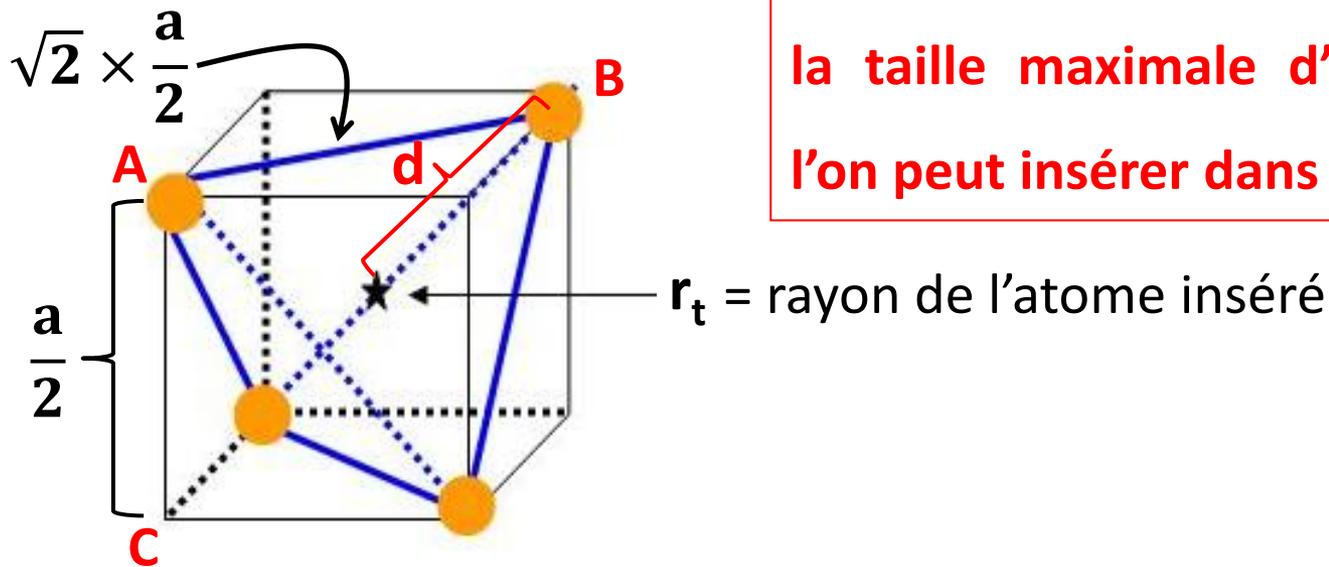
Si l'on rejoignait tous ces centres on obtiendrait **un cube d'arête $a/2$** .

I. Assemblages de sphères identiques

2. Structure cubique faces centrées

b. Etude des cavités

i. Redessiner un cube d'arête $a/2$ et placer les atomes métalliques. Calculer l'habitabilité de cette cavité en fonction du rayon r_m de l'atome métallique.



On appelle habitabilité d'une cavité, la taille maximale d'un atome que l'on peut insérer dans la cavité.

I. Assemblages de sphères identiques

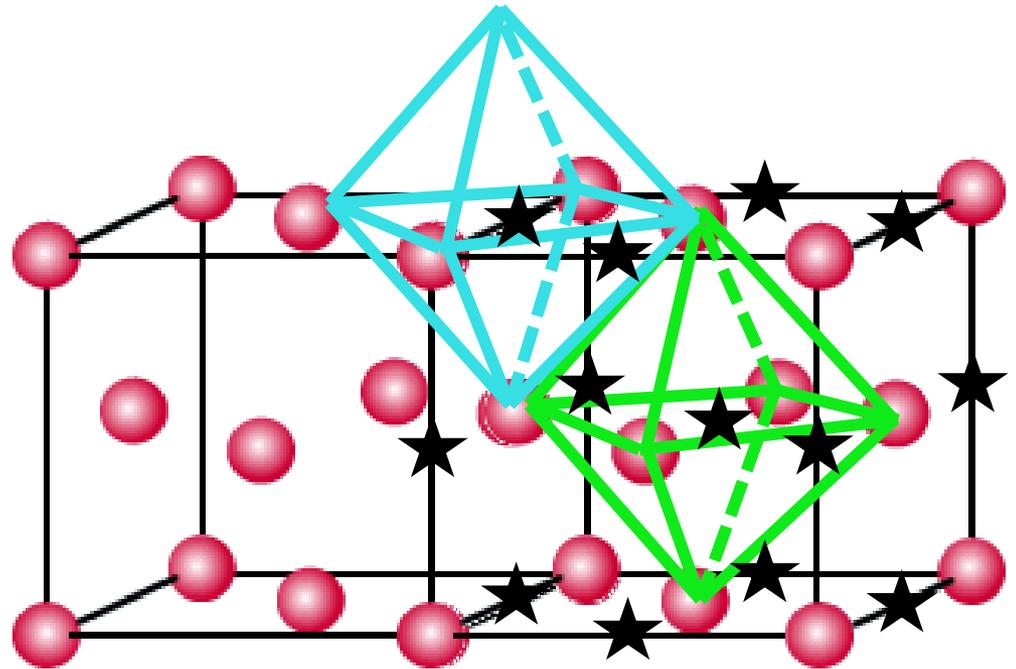
2. Structure cubique faces centrées

b. Etude des cavités

- Sites octaédriques :

j. Représenter deux octaèdres, l'un inclus dans une maille et l'autre partagé entre les deux mailles.

k. En changeant de couleur, dessiner une petite croix au centre de chaque cavité. Déterminer le nombre de sites octaédriques par maille.



I. Assemblages de sphères identiques

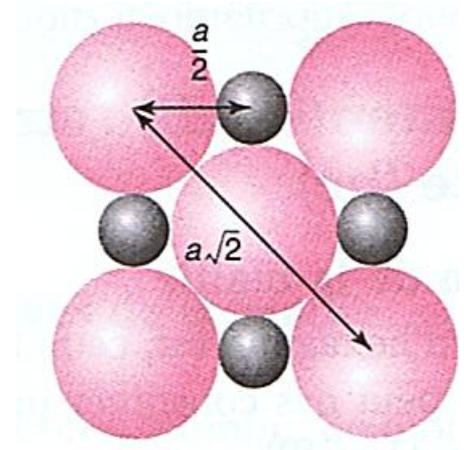
2. Structure cubique faces centrées

b. Etude des cavités

Il y a donc **4 cavités octaédriques** dans chaque maille CFC.

Les sites octaédriques se trouvent **au centre de chaque arête et au centre de la maille.**

I. Calculer l'habitabilité de cette cavité en fonction du rayon R_m de l'atome métallique.



II. Classification des solides

Moléculaire

Type de liaison	Covalente	Ionique	Métallique	Hydrogène	Van der Waals
Enthalpie d'atomisation [kJ/mol]	Si : 450 C diamant : 717	LiF 849 NaCl : 1640 MgO : 1000 CaF ₂ : 1548	Na : 108 Al : 330 Fe : 414 W : 849	H ₂ O : 51 NH ₃ : 35	Ar : 7,5 O ₂ : 7,5 CO ₂ : 25 CH ₄ : 18
Energie de la liaison [kJ/mol]	200 à 500	600 à 3000	100 à 800	10 à 40	1 à 4
Liaison dirigée	Oui	Non	Non	Oui	Oui/Non

II. Classification des solides

Type de liaison	Covalente	Ionique	Métallique	Hydrogène	Van der Waals
Conductivité électrique	<u>Faible</u> {pour les matériaux purs, aucun défauts}, augmente en cas de dopage {cas des panneaux photovoltaïques}	<u>Faible</u> à basse T mais augmente avec T	<u>Elevée</u>		<u>Basse</u> {isolants}
Propriétés mécaniques	Dur et fragile	Dur et fragile	Déformable et plastique	Faible résistance mécanique	Faible résistance mécanique et forte compressibilité
Température de fusion [°C]	Elevée	Elevée	Faible à élevée	Faible	Très faible

III. Les cristaux métalliques

1. Propriétés physiques des métaux

Pour la plupart des métaux, la structure est cubique ou hexagonale. Il n'y a pas de relation entre la position d'un métal dans la classification périodique et sa structure cristalline. D'ailleurs, pour certains métaux, plusieurs structures cristallines existent : ce sont les **variétés allotropiques** du métal (on parle aussi de **polymorphisme**).



III. Les cristaux métalliques

1. Propriétés physiques des métaux

a. Donner les caractéristiques des métaux.

Les métaux sont caractérisés par :

- Forte conductivité thermique ;
- Forte conductivité électrique ;
- Fort pouvoir réflecteur ;
- Dure et malléable ;

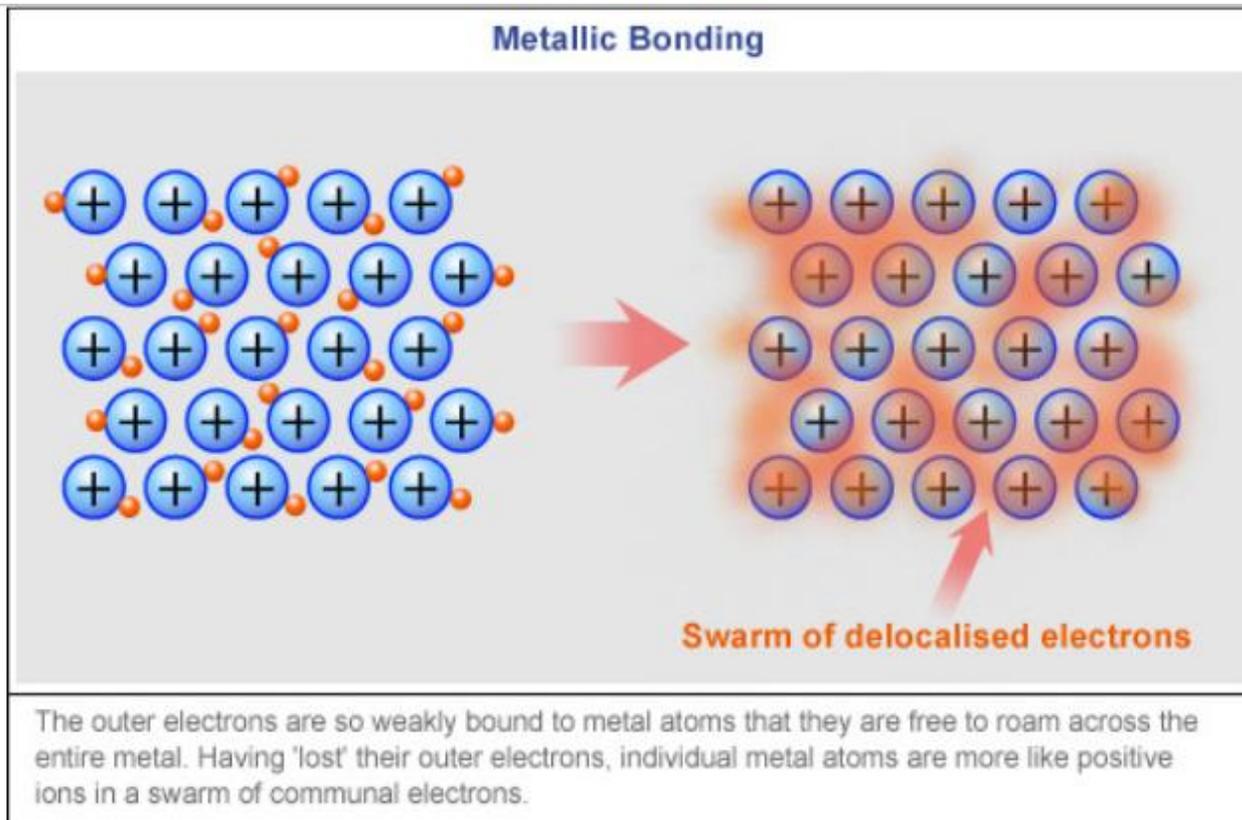
→ Propriétés physiques
et mécaniques

- Bons réducteurs formant des composés ioniques

→ Propriétés chimiques

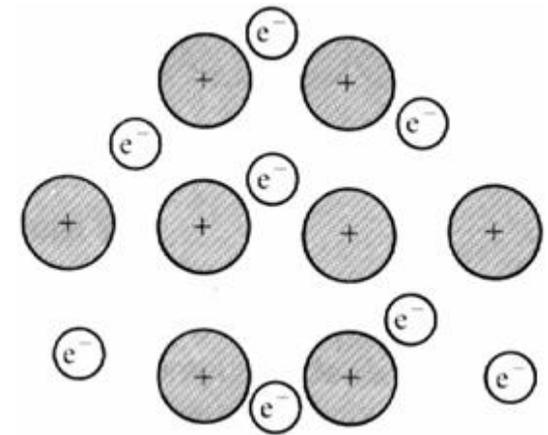
III. Les cristaux métalliques

2. Modèle de la liaison



III. Les cristaux métalliques

2. **Modèle de la liaison**



Les cations M^+ , en position fixe sur leur site dans le réseau, baignent dans un gaz d'électrons libres, délocalisés sur l'ensemble du cristal. L'énergie de cohésion est plutôt élevée : de 100 à 800 kJ.mol^{-1} malgré la non directionnalité des liaisons métalliques.

b. A partir du modèle de la liaison métallique, expliquer les principales propriétés des métaux.

III. Les cristaux métalliques

3. Rayon métallique

Le rayon métallique est défini comme étant la moitié de la distance internucléaire la plus courte dans la structure d'un métal. Le rayon métallique dépend de la coordinence.

c. Commenter l'évolution du rayon métallique dans une colonne puis dans une période.

Ex : Les alcalins :

Elément	Li	Na	K
Rayons atomiques en Å	1, 57	1,91	2,35

Le rayon métallique augmente lorsque l'on descend dans une colonne :

le nombre d'électrons de cœur augmente : on change de couche électronique → on s'éloigne du noyau.

III. Les cristaux métalliques

3. Rayon métallique

Eléments de la 4 ^{ème} période	Ti	V	Cr	Mn
Rayons atomiques en Å	1,47	1,35	1,29	1,27

Le rayon métallique diminue en allant vers la droite dans une période :

à chaque élément on ajoute un électron de valence et un proton. Le nombre d'électron de cœur ne varie pas donc l'effet écran du noyau ne varie que très peu. L'attraction du noyau ressentit par les électrons de valence augmente donc le nuage électronique se contracte.

III. Les cristaux métalliques

4. Les alliages

Métal ou alliage	Masse volumique [t/m ³]	Limite élasticité [MPa]	Contrainte de rupture [MPa]
<i>Aluminium pur</i>	2,7	50	80
<i>Alliage d'aluminium Al-MgZn</i>	2,7	250	280
<i>Alliage d'aluminium Al-ZnMgCu</i>	2,78	320	390

a. Exploiter le tableau ci-dessus et dégager l'intérêt des alliages par rapport aux métaux purs.

On va **combiner les propriétés des différents métaux** qui constituent l'alliage.

III. Les cristaux métalliques

4. Les alliages

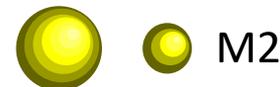
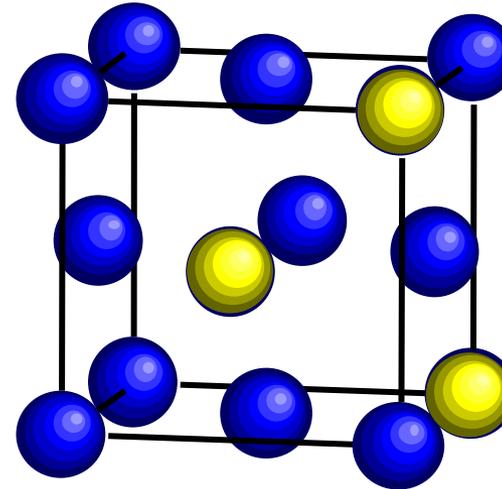
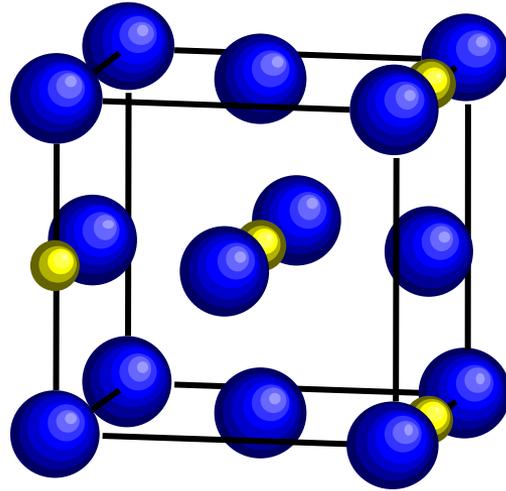
CC	HC																		
CC	HC											CFC							
CC	CFC	HC	HC	CC	CC	CS	CC	HC	CFC	CFC	HC	ortho rhom							
CC	CFC	HC	HC	CC	CC	HC	HC	CFC	CFC	CFC	HC	quadr tique	quadr tique						
CC	CC	HC	HC	CC	CC	HC	HC	CFC	CFC	CFC	rhom	HC	CFC	mono cliniq	CS				
	CC																		
		HC	HC	HC	HC	?	mono cliniq	CFC	HC	HC	HC	HC	HC	HC	HC	HC	HC	CFC	
		CFC	CFC	quadra	ortho	ortho	mono cliniq	HC	HC	HC	HC	?	?	?	?	?	?		

CC : cubique centré
 CS : cubique simple
 CFC : cubique faces centrées
 HC : hexagonale compact

Ils forment ainsi des alliages d'insertion par occupation des sites interstitiels lorsque $r_{insertion} < r_O$ ou r_T , ou des alliages de substitution par remplacement d'atomes lorsque les rayons sont proches et le réseau identique.

III. Les cristaux métalliques

4. Les alliages



Alliages d'insertion :

certaines atomes non métalliques peuvent s'insérer dans les sites interstitiels.

Alliages de substitution :

pour des métaux chimiquement proches, de rayon métallique voisin .

IV. Solides macrocovalents et moléculaires



1. Le graphite

a. Etat naturel

Extraction : 600 000 tonnes par an

Voie artificielle : charbon + résidus du pétrole

→ broyage puis chauffage à très haute T

a. Expliquer pourquoi le carbone s'organise en graphite sous l'effet de la chaleur.

Le graphite est un métal mou : lubrifiant dans les huiles.

C'est aussi un conducteur : électrode ou connexion électrique des moteurs.

Température de fusion : 3500 K à pression atmosphérique.

Métal noir et brillant.

IV. Solides macrocovalents et moléculaires



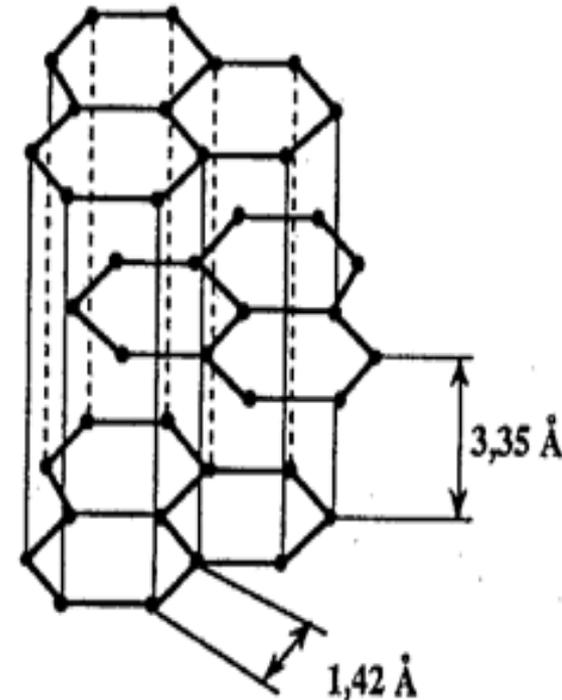
1. Le graphite

b. Structure

Le graphite est un cristal covalent bidimensionnel. Il est constitué de feuillets de carbone. C'est donc une **structure lamellaire**.

b. En analysant la structure présentée ci-contre, justifier l'encadré ci-dessus.

Les carbones sont liés par **liaisons covalentes** {142 pm} **dans des plans** mais pour la structure tridimensionnelle, les **plans interagissent** entre eux par interactions de **Van der Waals** {beaucoup plus faibles}.



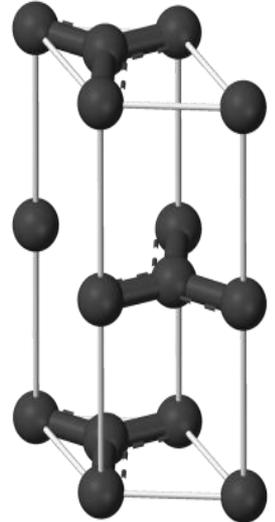
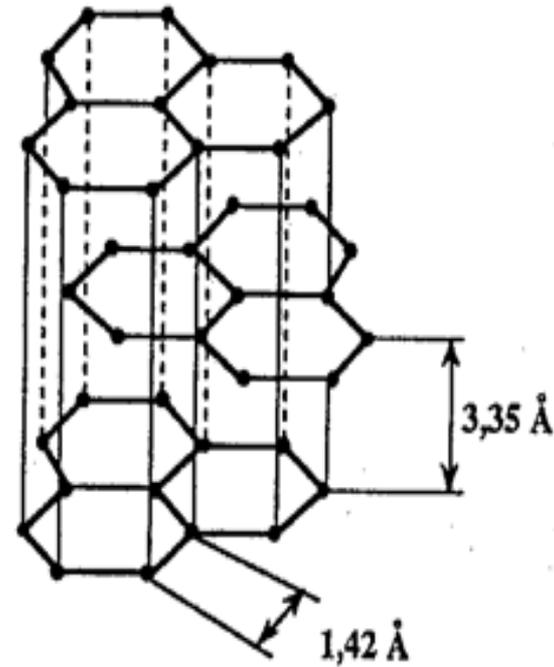
IV. Solides macrocovalents et moléculaires

1. Le graphite

b. Structure

c. Décrire la structure du graphite.

Les carbones occupent les sommets d'un hexagone. Chaque C est relié par liaisons covalentes à 3 autres C.



L'empilement entre les feuillets est de type ABA : les hexagones sont décalés : 1 fois sur 2 un atome de C se projette sur un autre 2 plans au dessous et au dessus.

ATTENTION : ce n'est pas un empilement compact > manque un atome au centre de l'hexagone !

IV. Solides macrocovalents et moléculaires



1. Le graphite

b. Structure

Les liaisons entre atomes de carbone ont à la fois un caractère de liaison simple et de liaison double.

$$d_{\text{C}=\text{C}}\{\text{Ethène}\} = 134 \text{ pm} < d_{\text{C}-\text{C}}\{\text{Graphite}\} = 142 \text{ pm} < d_{\text{C}-\text{C}}\{\text{Ethane}\} = 154 \text{ pm}$$

d. Expliquer la longueur de la liaison C-C dans le graphite.

IV. Solides macrocovalents et moléculaires



2. Le diamant

a. Etat naturel et préparation

Cristal tridimensionnel.

Etat naturel : $1\ 100\ ^\circ\text{C} < T < 1\ 400\ ^\circ\text{C}$ / $4,5\ \text{GPa} < P < 6\ \text{GPa}$
→ 180 km de profondeur.

Extraction : 21 tonnes

- 50 % pour la bijouterie [brillance caractéristique]
- 50 % pour l'industrie [matériau très dur].

Synthèse : 80 tonnes {à partir du graphite}

C'est un cristal incolore et isolant.

IV. Solides macrocovalents et moléculaires

2. Le diamant

b. Structure



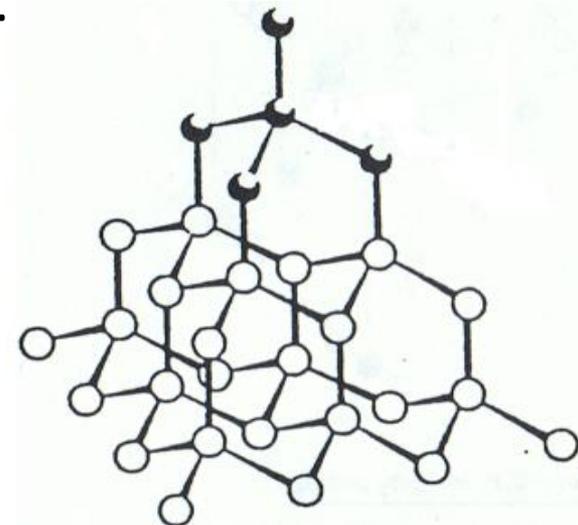
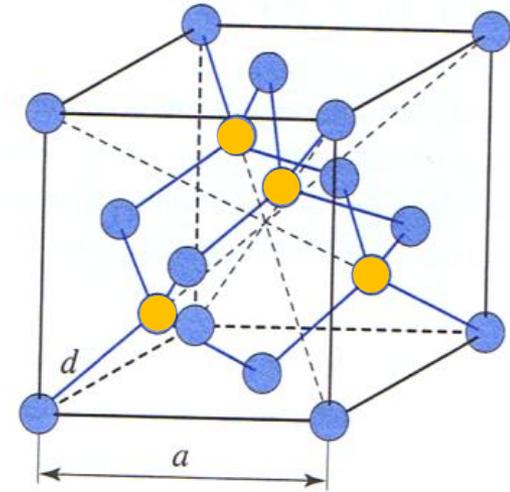
e. Décrire la structure du carbone diamant.

Les atomes de C occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées ainsi que la moitié des sites tétraédriques.

Chaque atome de C est lié à 4 autres C et se trouve au centre d'un tétraèdre (en accord avec la VSEPR).

Les 4 angles de valence observés dans le tétraèdre sont de **109,5°**.

Les longueurs des 4 liaisons sont de **154 pm**.



IV. Solides macrocovalents et moléculaires

3. Relation structure-propriétés

f. Rappeler les principales propriétés du diamant et du graphite. A partir des structures, expliquer les principales propriétés.

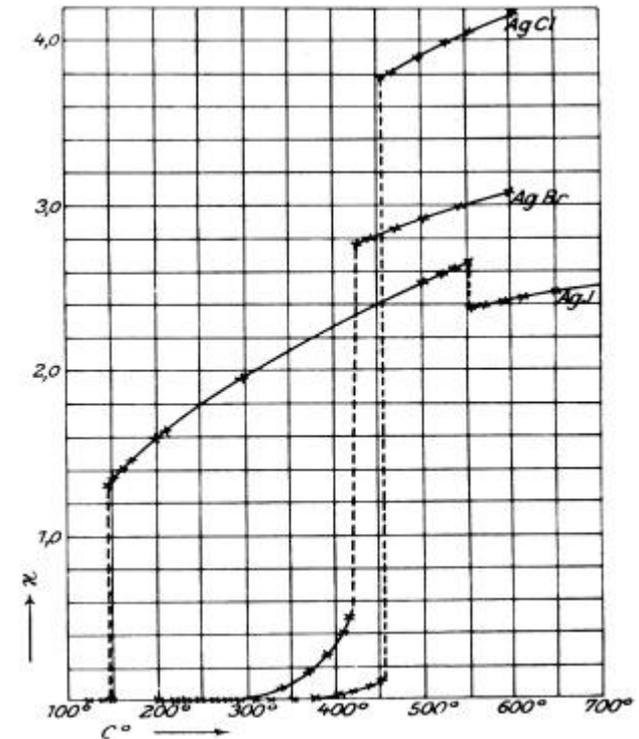
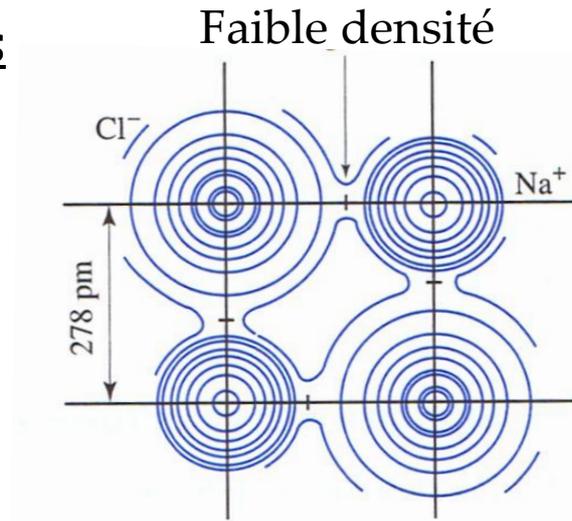
Graphite	Diamant
<ul style="list-style-type: none">• <u>Propriété mécanique</u> : <i>mou</i>• <u>Propriété électrique</u> : <i>conducteur</i>• <u>Matériau</u> : <i>noir et brillant</i>	<ul style="list-style-type: none">• <u>Propriété mécanique</u> : <i>très dur</i>• <u>Propriété électrique</u> : <i>isolant</i>• <u>Matériau</u> : <i>incolore</i> <p><i>Remarque : il existe des diamants colorés {brun, violet, rose, bleu...} cela est dû à des défauts dans la structure du cristal ou à des impuretés piégées dans la structure.</i></p>

V. Solides ioniques

1. Caractéristiques des cristaux ioniques



- Ordre ++
- Alternance entre cation/anion
- Se sont des isolants
- Forte dureté
- T_{fusion} ++



a. Compléter :

L'élément sodium se trouve sous forme : **Na⁺**

L'élément chlore se trouve sous forme : **Cl⁻**

V. Solides ioniques

2. La liaison ionique : conséquence sur les propriétés

Les cristaux ioniques sont formés par un assemblage triplement périodique d'ions de signes contraires.

b. De quoi résulte la liaison ionique permettant la cohésion du solide ?

La liaison ionique résulte de **l'attraction électrostatique** entre ions de charges opposées et de **répulsions à courtes distances** entre les nuages électroniques de ces ions.

V. Solides ioniques

2. La liaison ionique : conséquence sur les propriétés

L'énergie qui intervient ici s'écrit {en négligeant les forces de Van der Waals} :

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{q_i \cdot q_j \cdot e^2}{r_{ij}} + B' \cdot r^{-9}$$

**Attraction ou répulsion
électronique**

**Répulsions des nuages
électroniques**

c. En quoi cela explique-t-il les propriétés macroscopiques de ces solides ?

Cependant, la liaison ionique pure n'existe pas mais le pourcentage ionique est élevé dans les cristaux métalliques. Le pourcentage ionique dépend de la différence d'électronégativité entre cation et anion.

V. Solides ioniques

3. Rayon ionique

Les distances interioniques observées dans le solide sont définies comme la somme de leurs rayons ioniques respectifs.

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Li ⁺	2,01	2,57	2,75	3,00
Na ⁺	2,31	2,81	2,98	3,23
K ⁺	2,66	3,14	3,29	3,53

d. Les données fournies ci-dessus permettent-elle d'avoir accès aux rayons ioniques des différents ions ? Commenter

V. Solides ioniques

3. Rayon ionique

Ion	Rayon												
Li ⁺	90	Be ²⁺	59	B ³⁺	41	C ⁴⁺	30					OH ⁻	123
Na ⁺	116	Mg ²⁺	86	Al ³⁺	68	Si ⁴⁺	54	Ti ²⁺	100	Ti ³⁺	81	F ⁻	119
K ⁺	152	Ca ²⁺	114	Ga ³⁺	76	Ge ⁴⁺	67	V ²⁺	93	V ³⁺	78	Cl ⁻	167
Rb ⁺	166	Sr ²⁺	132	In ³⁺	94	Sn ⁴⁺	83	Cr ²⁺	87/94	Cr ³⁺	76	Br ⁻	182
Cs ⁺	181	Ba ²⁺	149	Tl ³⁺	103	Pb ⁴⁺	92	Mn ²⁺	81/97	Mn ³⁺	72/79	I ⁻	206
Cu ⁺	74/91	Zn ²⁺	74/88	Sc ³⁺	89	Ti ⁴⁺	75	Fe ²⁺	75/92	Fe ³⁺	69/79	O ²⁻	126
Ag ⁺	129	Cd ²⁺	109	Y ³⁺	104	Zr ⁴⁺	86	Co ²⁺	79/89	Co ³⁺	69/75	S ²⁻	170
Au ⁺	151	Hg ²⁺	116	Lu ³⁺	100	Hf ⁴⁺	85	Ni ²⁺	69/63	Ni ³⁺	70/74	Se ²⁻	184
								Cu ²⁺	87	Cu ³⁺	68/-	N ³⁻	132
La ³⁺	117	Ce ³⁺	115	Pr ³⁺	113	Nd ³⁺	112	Pm ³⁺	111	Sm ³⁺	110	Eu ³⁺	109
Gd ³⁺	108	Tb ³⁺	106	Dy ³⁺	105	Ho ³⁺	104	Er ³⁺	103	Tm ³⁺	102	Yb ³⁺	101

e. Commenter le tableau.

V. Solides ioniques

3. Rayon ionique

e. *Commenter le tableau.*

- Les rayons \nearrow avec Z au sein d'une famille chimique : les électrons changent de couche donc s'éloignent du noyau.
- Dans une série isoélectronique [Na^+ ; Mg^{2+} ; Al^{3+} ; Si^{4+}] le rayon \searrow rapidement avec \nearrow de la charge : le nombre d'électrons de valence reste le même mais la charge nucléaire \nearrow attirant fortement les électrons.
- Pour des éléments à plusieurs états d'oxydation [$\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$; $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$...] le rayon \searrow quand le nombre d'oxydation \nearrow car la charge nucléaire Z reste constante mais le nombre d'électrons \searrow donc l'écrantage σ baisse $\{Z^* = Z - \sigma\}$.

V. Solides ioniques

3. Rayon ionique

Exemple de l'oxyde de plutonium :

L'oxyde de plutonium Pu_xO_y présent dans certains combustibles de réacteurs nucléaires cristallise dans une maille de type cubique avec un paramètre de maille voisin de 540 pm.

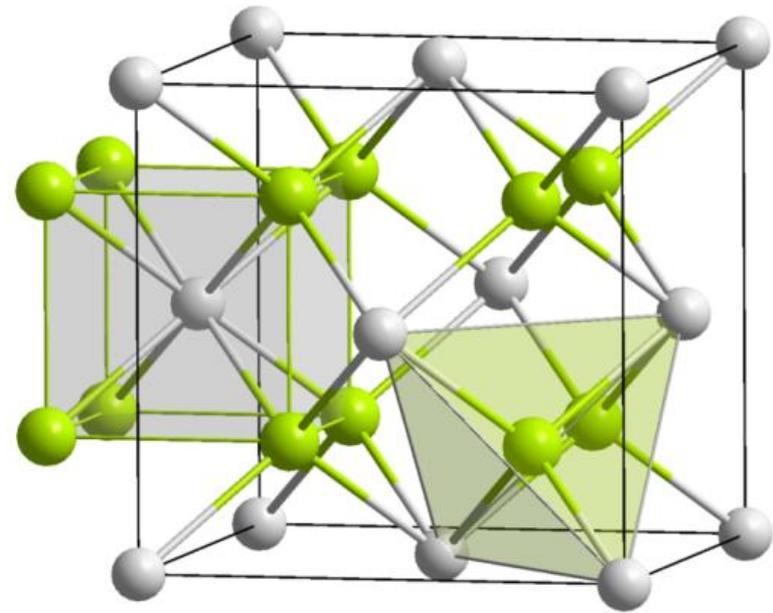
La maille contient :

- Des cations Pu^{n+} situés au sommet du cube et au centre des faces ;
- Des anions O^{2-} qui occupent tous les sites interstitiels tétraédriques du réseau des ions plutonium.

f. Déterminer x , y et n .

g. Sachant que $R[\text{O}^{2-}] = 132 \text{ pm}$ et $R[\text{Pu}^{n+}] = 102 \text{ pm}$, déterminer :

- si les cations et les anions sont en contact dans la structure ;
- si les anions sont en contact en dans la structure.



II. Solides ioniques

4. Relation entre le type structural et les rayons ioniques

Considérons une structure où un cation de petite dimension est entouré par un certain nombre d'anions. La coordinence maximum possible dépend des dimensions relatives des deux ions.

Coordinence	$a = R^+/R^-$	Exemples
12	> 1	BaO_{12} : 1,08 ; perovskite
8	$0,732 < a < 1,00$	CaF_8 : 0,80 ; fluorine
6	$0,414 < a < 0,732$	TiO_6 : 0,50 ; rutile
4	$0,224 < a < 0,414$	SiO_4 : 0,30 ; quartz
3	$0,155 < a < 0,224$	