

Définitions S2.E

Extrait programme officiel PCSI option PC

3. Structures microscopiques et propriétés physiques des solides

Modèle du cristal parfait

Solides amorphes, cristallins, semi-cristallins, polycristallins ; variétés allotropiques.

Description du modèle du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique.

Rayons métallique, covalent, de van der Waals ou ionique et évolution dans le tableau périodique.

Modèles d'empilement compact de sphères identiques.

Maille conventionnelle CFC et ses sites interstitiels.

Limites du modèle du cristal parfait.

- 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.
- Citer l'ordre de grandeur de ces rayons.
- Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.
- Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.
- Localiser et dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
- Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.

Métaux et alliages

Cohésion et propriétés physiques des métaux.

Alliages de substitution et d'insertion.

- Positionner dans le tableau périodique et reconnaître métaux et non métaux.
- Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.
- Citer des exemples d'alliage et leur intérêt par rapport à des métaux purs.
- Prévoir la possibilité de réaliser des alliages de substitution ou d'insertion selon les caractéristiques des atomes mis en jeu.

Solides covalents et moléculaires

Cohésion et propriétés physiques des solides covalents et moléculaires.

- Identifier les liaisons covalentes, les interactions de van der Waals et les liaisons hydrogène dans un cristal de structure donnée.
- Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
- Comparer les propriétés macroscopiques du diamant et du graphite et interpréter les différences en relation avec les structures microscopiques (structures cristallines fournies).

Solides ioniques

Cohésion et propriétés physiques des solides ioniques.

Rayon ionique.

- 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.
- Comparer le rayon d'un atome et ceux de ses ions.
- Associer la tangence anion-cation et la non tangence anion-anion, dans une structure cubique de type AB fournie, à la valeur du paramètre de maille.

Capacités exigibles

- Savoir dessiner une maille conventionnelle en mode éclaté en perspective ou en projection sur une face.
- Savoir dessiner un plan de coupe quelconque de la maille en faisant apparaître la tangence des motifs dans le modèle des sphères dures.
- Savoir les distances entre les différents points caractéristiques d'un cube (sommet, milieu des arêtes, centre des faces et centre du cube).
- Savoir trouver les relations entre les paramètres de maille et les distances entre les motifs. Faire le lien avec les différents rayons dans le modèle des sphères dures.
- Savoir calculer le rayon maximal d'un motif sphérique qui peut occuper l'espace vide des différents sites interstitiels (cubique, octaédrique et tétraédrique).
- Savoir prévoir si une structure de cristal ionique respecte les propriétés de stabilité.
- Savoir faire la différence entre une maille élémentaire et conventionnelle.
- Savoir relier la densité ou la masse volumique aux paramètres de la maille.

Définitions

Réseau : ensemble de points de l'espace (nœuds) répartis périodiquement. Un réseau est défini par trois vecteurs notés $\vec{a}, \vec{b}$ et $\vec{c}$ tels que tout vecteur qui relie deux nœuds ($N_1 N_2$) quelconques du réseau soit de la forme : $\overrightarrow{N_1 N_2} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$; n_1, n_2 et n_3 étant des entiers relatifs

Maille : volume de l'espace qui le remplit totalement par translation. On dit que la maille pave l'espace. Une maille doit contenir en propre un nombre entier de nœuds. Une maille qui contient un nœud en propre est dite élémentaire (ou primitive ou simple).

Motif : il peut être constitué d'un ou de plusieurs atomes, de plusieurs ions, d'une ou de plusieurs molécules. Dans tous les cas le motif est électriquement neutre.

Cristal : association d'un réseau et d'un motif (parfois appelé base).

Cristal parfait : modèle qui considère qu'un cristal est un empilement ordonné (sans irrégularités) et infini (sans surfaces) d'atomes, d'ions ou de molécules.

Défauts cristallins : tout cristal présente des défauts par rapport au modèle du cristal parfait, le premier est la surface extérieure du cristal, les autres étant des défauts ponctuels ou macroscopiques.

Modes de Bravais : il en existe 4 : primitif (P), centré (I), bases centrées (S) et faces centrées (F).

Maille conventionnelle : plus commode à dessiner que la maille élémentaire, elle est multiple (possède plusieurs nœuds et peut être décrite par exemple par les 3 modes de Bravais non primitif).

Coordinance : c'est le nombre de plus proches voisins que possède un point. Si le motif est monoatomique, la coordinance de l'atome est celle du réseau. Si le motif est composé de plusieurs espèces on peut calculer plusieurs types de coordinales (par exemple : anion/cation, cation/anion, anion/anion et cation/cation).

Nombre de motif par maille (population) : c'est le nombre de motifs en propre à la maille qui dépend de la (ou des) position(s) et de la fraction de motif associée. Si le motif possède plusieurs espèces chimiques, le nombre des espèces chimiques par maille dépend du nombre de motif mais aussi de leur stœchiométrie.

Masse volumique : c'est le rapport de la masse du cristal sur le volume du cristal, cela peut être rapporté à l'étude de la maille.

Densité : c'est le rapport de la masse volumique du cristal sur la masse volumique de l'eau à 0°C.

Compacité : c'est le rapport du volume occupé par les motifs (dans le modèle des sphères dures) sur le volume du cristal, cela peut être rapporté à l'étude de la maille.

Empilement compact : arrangement régulier de compacité maximale, dans le cas d'un seul motif modélisé par une sphère dure la valeur de sa compacité est de 0,74.

Site interstitiel : espace vide dans la structure cristalline délimité par les nuages électroniques des motifs qui constituent un environnement géométrique régulier (cube, octaèdre ou tétraèdre).

Alliage : c'est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs autres éléments.

Alliage de substitution : les autres éléments occupent des positions de l'élément principale dans le réseau.

Alliage d'insertion : les autres éléments occupent des positions interstitielles du cristal.

Cristal métallique : cristal dont la cohésion entre des atomes métalliques est due à l'existence de liaisons métalliques.

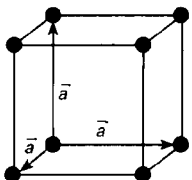
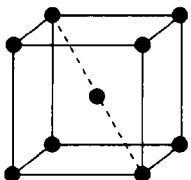
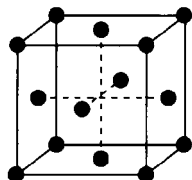
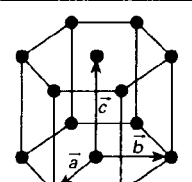
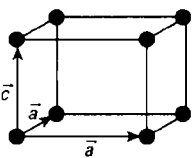
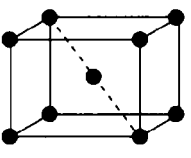
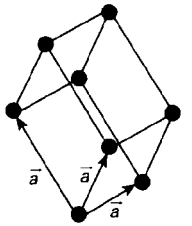
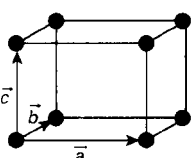
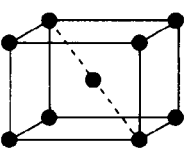
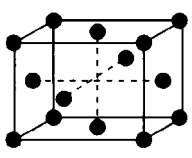
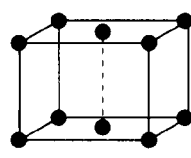
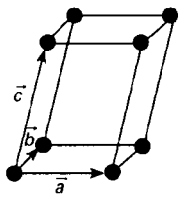
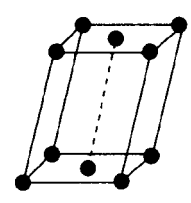
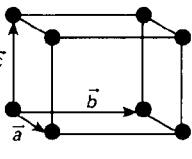
Cristal covalent : cristal dont la cohésion entre des atomes non-métalliques est due à l'existence de liaisons covalentes.

Cristal moléculaire : cristal dont la cohésion entre des molécules est due à l'existence de liaisons

de Van der Waals et/ou de « liaisons hydrogène ».

Cristal ionique : cristal dont la cohésion entre des espèces ioniques est due à l'existence de liaisons ioniques, dans le cas du solide il faut que les attractions l'emportent sur les répulsions.

Variétés allotropiques : un même composé chimique peut exister sous plusieurs structures cristallines différentes en fonction de la température, on parle des différentes variétés allotropiques.

Système	Mode P	Mode I	Mode F	Mode S
Cubique				
Hexagonal				
Quadratique				
Rhomboédrique				
Orthorhombique				
Monoclinique				
Triclinique				

Les 14 réseaux de BRAVAIS

Cours S2 E.1 : Le cristal parfait

Présentation

L'origine de l'étude des cristaux vient de celle des minéraux par les minéralogistes comme le français BRAVAIS (1811 – 1863) qui à partir de leur observation des cristaux minéraux symétriques imaginent et décrivent un arrangement atomique régulier et spécifique.

La diffraction des rayons X, au début du siècle, effectuée sur des cristaux a permis de prouver les observations précédentes et de déterminer précisément les paramètres des différentes structures.

Le solide cristallisé possède un arrangement bien spécifique qui fixe à la fois la disposition des atomes au niveau microscopique et la forme géométrique de l'édifice au niveau macroscopique. Les trois paramètres qui peuvent modifier cet arrangement sont :

- la nature des atomes ;
- leur stœchiométrie ;
- la température.

Les cristaux sont des solides anisotropes, c'est-à-dire que l'orientation du cristal impose des différences dans les propriétés physiques (exemple : effet sur la lumière) dues aux éléments de symétrie de la structure microscopique.

Enfin, le cristal parfait, c'est-à-dire un arrangement régulier et périodique des atomes qui le constituent, n'existe pas. C'est un modèle d'étude qui ne prend pas en compte les défauts macroscopiques et microscopiques qui eux aussi sont à l'origine de certaines propriétés des cristaux.

Structure cristalline

Définitions

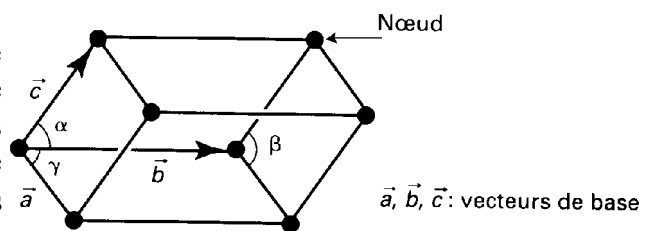
Réseau et nœuds

En considérant le cristal comme un arrangement tridimensionnel régulier, on peut définir une origine O et utiliser la base vectorielle $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ et les différents vecteurs de translation $\vec{T}$ pour décrire un ensemble infini de points de coordonnées (m, n, p) que l'on appelle des nœuds et qui constituent le réseau. O est évidemment l'un des nœuds du réseau.

Maille élémentaire

Pour un système cristallin donné, la maille élémentaire est la portion d'espace de volume minimal choisie pour décrire les propriétés géométriques du cristal. Elle est décrite par une base vectorielle $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ caractérisée par leurs normes et leurs angles respectifs (α, β, γ) .

Par translation de vecteur $\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ avec $(m, n, p) \in \mathbb{Z}^3$, elle permet de retrouver l'ensemble du système étudié.



Motif

Le motif est constitué par la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement. Pour un cristal, à l'échelle microscopique, le motif peut-être un atome, un ion ou une molécule. Dans certains cas, il peut y avoir plusieurs motifs différents (par leur nature chimique ou par leur orientation).

Structure cristalline

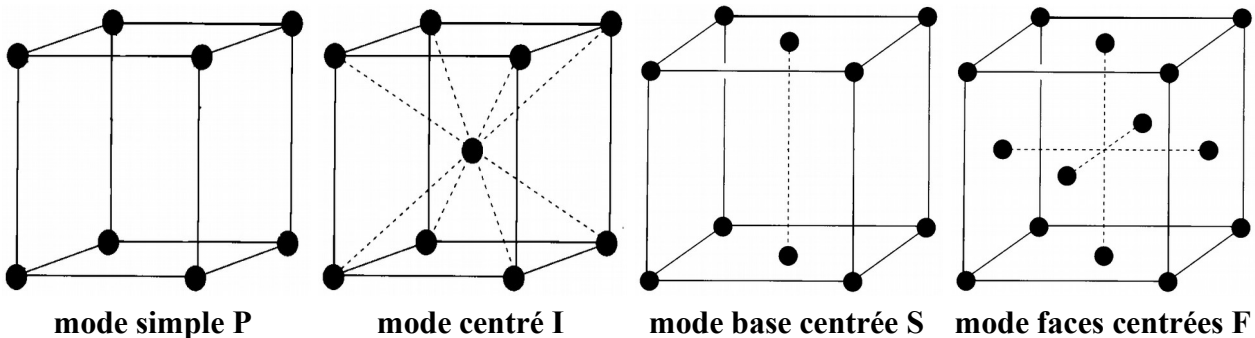
Il s'agit de la réunion du réseau et du motif définis ci-dessus. Assez souvent le motif est placé aux nœuds du réseau, ce que nous supposerons par la suite, mais ce n'est pas systématique.

Réseau cristallin

Il existe 7 réseaux cristallins primitifs et 4 modes (cf.ci-dessous) à partir desquels on définit les 14 réseaux de BRAVAIS qui décrivent l'ensemble des structures cristallines une fois qu'on leur associe leur motif. La maille est dite simple si elle ne comporte qu'un seul motif, sinon elle est dite multiple.

Les quatre modes qui différencient les 14 réseaux de BRAVAIS sont :

- ♦ mode simple ou primitif P (un motif aux sommets de la maille) ;
- ♦ mode centré I (un motif supplémentaire au centre de la maille) ;
- ♦ mode à base centrée S (un motif supplémentaire au centre de la base) ;
- ♦ mode à faces centrées F (un motif supplémentaire au centre de chaque face).



Population ou nombre de motifs par maille : Z(motif)

Pour cela il faut déterminer à combien de maille adjacentes appartient le motif en fonction de sa position, puis prendre l'inverse de ce nombre comme fraction de motif appartenant à une maille donnée. On détermine alors la fraction de motif par maille en fonction de la position qu'il occupe :

- ♦ Motif à l'extérieur de la maille : 0
- ♦ Motif au sommet d'une maille : $1 / 8$, car il est commun à 8 mailles
- ♦ Motif sur une arête de la maille : $1 / 4$, car il est commun à 4 mailles
- ♦ Motif sur une face de la maille : $1 / 2$, car il est commun à 2 mailles
- ♦ Motif à l'intérieur de la maille : 1

Le décompte des motifs d'une maille se fait alors en faisant la somme des fractions de motif définis ci-dessus et appartenant à la maille considérée.

Il en découle du fait des symétries et des propriétés de translation de la maille pour redonner le réseau que certaines positions sont équivalentes :

- ♦ si on place un motif à un sommet de la maille, les 8 sommets seront occupés par le même motif et le nombre de ces motifs par maille sera égal à $8 \times 1/8 = 1$ motif unique en propre à la maille ;
- ♦ si on place un motif au centre de la maille, il sera le seul dans la maille et le nombre de motifs par maille sera égal à 1 motif unique en propre à la maille ;
- ♦ si on place un motif au centre d'une face de la maille, le centre de la face parallèle sera occupé par le même motif et le nombre de ces motifs par maille sera égal à $2 \times 1/2 = 1$ motif unique en propre à la maille ;
- ♦ si on place un motif au milieu d'une arête de la maille, les 3 milieux des arêtes parallèles seront occupés par le même motif et le nombre de ces motifs par maille sera égal à $4 \times 1/4 = 1$ motif unique en propre à la maille ;

On peut par exemple calculer la multiplicité des différents modes :

- ♦ Mode simple ou primitif P : $8 \times (1 / 8) = 1$
- ♦ Mode centré I : $8 \times (1 / 8) + 1 = 2$
- ♦ Mode à base centrée S : $8 \times (1 / 8) + 2 \times (1 / 2) = 2$
- ♦ Mode à faces centrées F : $8 \times (1 / 8) + 6 \times (1 / 2) = 4$

Coordinnence

La coordinnence de l'atome A exprime le nombre x des plus proches voisins V qui sont tous à la même distance, elle se note $A/V = [x]$.

Les voisins peuvent être de même nature, on notera $A/A = [x]$, ou être différents et on notera $A/B = [x]$.

Caractéristiques volumiques

Le volume d'une maille est de l'ordre de 10^{-29} à 10^{-28} m^3 ; il se calcule par un produit vectoriel mixte : $V_{\text{maille}} = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$ soient :

- ♦ pour un cube : $V_{\text{maille}} = a^3$,
- ♦ pour un parallélépipède rectangle : $V_{\text{maille}} = a \times b \times c$,
- ♦ pour un prisme droit : $V_{\text{maille}} = a \times b \times c \times \sin \gamma$

La masse volumique du cristal est de l'ordre de 10^3 à 10^4 kg.m^{-3} , si on connaît la nature et le nombre de motif par maille et en supposant le cristal parfait, on peut écrire que c'est la même valeur que

$$\text{celle de la maille : } \rho_{\text{cristal}} = \rho_{\text{maille}} = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{M(\text{motif}) \times Z(\text{motif})}{N_A \times V_{\text{maille}}}$$

avec $M(\text{motif})$ = masse molaire du motif en g.mol^{-1} , $Z(\text{motif})$ = nombre de motif par maille et N_A = nombre d'Avogadro = $6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Densité du cristal de l'ordre de 0,5 à 20 (sans unité) : $d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$ avec $\rho_{\text{eau}} = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

Compacité du cristal (sans unité) : $C = \frac{V_{\text{réellement occupé par les motifs}}}{V_{\text{cristal}}} \quad (0 < C < 1)$

Pour un motif de symétrie sphérique (atomes), on utilise le modèle des « sphères dures » : on note R le rayon de l'espèce, Z le nombre de motif par maille et par répétition de la maille on peut calculer la compacité :

$$C = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi R^3}{V_{\text{maille}}}$$

Divers types de solides cristallisés

On a vu que la structure cristalline est décrite par son réseau de BRAVAIS et par son motif ; mais ces deux paramètres doivent être complétés pour expliquer les propriétés physiques et chimiques du solide. Il faut donc s'intéresser aux différentes forces de cohésion qui peuvent intervenir.

Il existe quatre grands types de liaison chimique pour expliquer la cohésion de l'état solide ; la liaison métallique, la liaison covalente, la liaison moléculaire (Van der Waals) et la liaison ionique.

type de liaison chimique	métallique	covalent	ionique	moléculaire
exemple de cristal	Al	Si	NaCl	I ₂
température de fusion (°C)	660	1410	801	113
température d'ébullition (°C)	2467	2355	1465	184
conductivité électrique (S.m ⁻¹)	4.10^7	3.10^1	3.10^{-8}	8.10^{-8}
conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	237	149	7	0,449
dureté (mohs)	2,9	7,0	2,0	—
comportement mécanique	malléable	rigide	fragile	friable

Trois exemples d'application à des mailles cristallines cubiques courantes

Le fer métallique sous sa variété α : maille cubique I : $R(\text{Fe}) = 126 \text{ pm}$ et $M(\text{Fe}) = 55,84 \text{ g.mol}^{-1}$

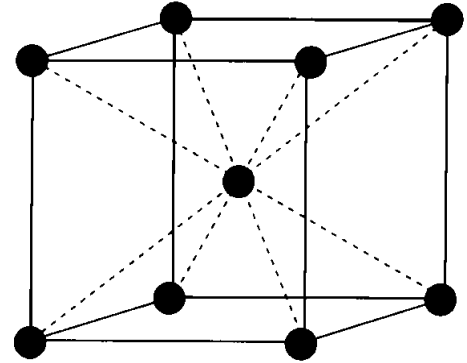
Coordinnence : $\text{Fe}_\alpha/\text{Fe}_\alpha = [8]$

$$\frac{a_\alpha \times \sqrt{3}}{2} = 2 R(\text{Fe}) \Leftrightarrow a_\alpha = R(\text{Fe}) \times \frac{4}{\sqrt{3}} = 291 \text{ pm}$$

$$Z_\alpha = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + 1 = 2$$

$$C_\alpha = \frac{Z_\alpha \times \frac{4}{3} \pi R(\text{Fe})^3}{a_\alpha^3} = \frac{\sqrt{3} \pi}{8} = 0,68$$

$$\rho_\alpha = \frac{Z_\alpha \times M(\text{Fe})}{N_A \times a_\alpha^3} = \frac{2 \times 55,84 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (291 \cdot 10^{-12})^3} = 7530 \text{ kg.m}^{-3} \text{ et } d_\alpha = 7,53$$



Le silicium : maille cubique (diamant) : $d_{\text{Si-Si}} = 234 \text{ pm}$ et $M(\text{Si}) = 28,09 \text{ g.mol}^{-1}$

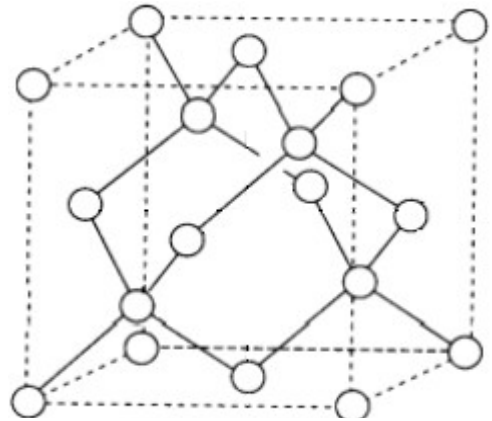
Coordinnence : $\text{Si}/\text{Si} = [4]$

$$\frac{a_{\text{Si}} \times \sqrt{3}}{4} = d_{\text{Si-Si}} = 2 R_{\text{cov}}(\text{Si}) \Rightarrow a_{\text{Si}} = d_{\text{Si-Si}} \times \frac{4}{\sqrt{3}} = 540 \text{ pm}$$

$$Z_{\text{Si}} = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) + 4 = 8$$

$$C_{\text{Si}} = \frac{Z_{\text{Si}} \times \frac{4}{3} \pi R_{\text{cov}}(\text{Si})^3}{a_{\text{Si}}^3} = \frac{\sqrt{3} \pi}{16} = 0,34$$

$$\rho_{\text{Si}} = \frac{Z_{\text{Si}} \times M(\text{Si})}{N_A \times a_{\text{Si}}^3} = \frac{8 \times 28,09 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (540 \cdot 10^{-12})^3} = 2,37 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3} \text{ et } d_{\text{Si}} = 2,37$$



Le chlorure de sodium NaCl : maille cubique F décalée : $R(\text{Na}^+) = r = 97 \text{ pm}$, $R(\text{Cl}^-) = R = 181 \text{ pm}$ et $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$

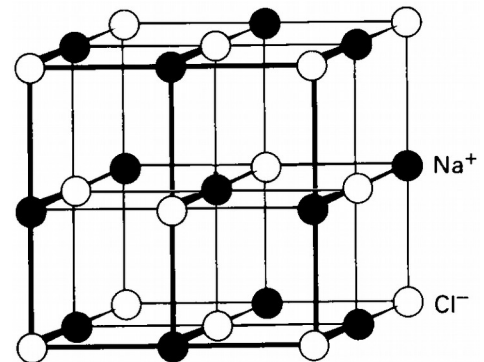
Coordinnence : $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = [6]$; $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = [6]$ et $\text{Na}^+/\text{Na}^+ = [12]$; $\text{Cl}^-/\text{Cl}^- = [12]$

$$2(R + r) = a_{\text{NaCl}} = 556 \text{ pm}$$

$$Z_{\text{Cl}^-} = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4 \text{ et } Z_{\text{Na}^+} = \left(12 \times \frac{1}{4}\right) + 1 = 4$$

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (R^3 + r^3)}{a_{\text{NaCl}}^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi ((181)^3 + (97)^3)}{(556)^3} = 0,67$$

$$\rho_{\text{NaCl}} = \frac{Z_{\text{NaCl}} \times M(\text{NaCl})}{N_A \times a_{\text{NaCl}}^3} = \frac{4 \times 58,5 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (556 \cdot 10^{-12})^3} = 2,26 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3} \text{ et } d_{\text{NaCl}} = 2,26$$



Cours S2 E.2 : Les différents types de cristaux

Les métaux

Propriétés physiques

Température de fusion assez élevée.

Malléable (ou ductile) et résistant à la fois.

Conducteur électrique et thermique.

Pouvoir réflecteur élevé.

Nature du motif

Le motif est constitué d'atomes métalliques décrits comme des sphères dures de rayon R , on parle de rayon métallique, pour lesquels une partie des électrons de valence sont mobiles dans le réseau.

Énergie de cohésion

La liaison métallique résulte de l'interaction coulombienne électrostatique entre les charges négatives des électrons libres et les charges positives des cations métalliques immobiles placés aux nœuds du réseau.

Ce type de liaison est relativement forte mais non dirigée (isotrope) ce qui explique les propriétés du solide.

La conduction électrique et thermique découle de la libre circulation d'une partie des électrons qui est aussi à l'origine du fameux éclat métallique.

Variétés allotropiques

Pour un même métal, il peut exister plusieurs structures cristallines différentes en fonction de la température, on parle des différentes variétés allotropiques.

Le passage entre deux structures cristallines se fait à pression constante et température constante.

Classification structurale des métaux

1	2											13	14	15	16
■ Li 157	□ Be 112											▨ Al 143			
■ Na 191	□ Mg 160	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12				
■ K 235	▨ Ca 197	□ Sc 164	□ Ti 147	■ V 135	■ Cr 129	■ Mn 137	■ Fe 126	▨ Co 125	▨ Ni 125	▨ Cu 128	□ Zn 137	▨ Ga 153	▨ Ge 139		
■ Rb 250	▨ Sr 215	□ Y 182	□ Zr 160	■ Nb 147	■ Mo 140	□ Tc 135	□ Ru 134	▨ Rh 134	▨ Pd 137	▨ Ag 144	□ Cd 152	▨ In 167	▨ Sn 158	▨ Sb 161	
■ Cs 272	■ Ba 224	□ La 188	□ Hf 159	■ Ta 147	■ W 141	□ Re 137	□ Os 135	▨ Ir 136	▨ Pt 139	▨ Au 144	□ Hg 155	▨ Tl 171	▨ Pb 175	▨ Bi 182	▨ Po

Mode d'empilement

Symbole

Rayon en pm

Hexagonal compact (h. c.)

Cubique centré (c. c.)

Cubique à faces centrées (c. f. c.)

Autre

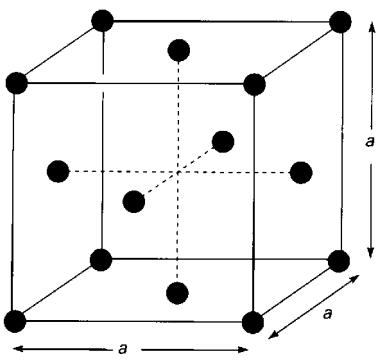
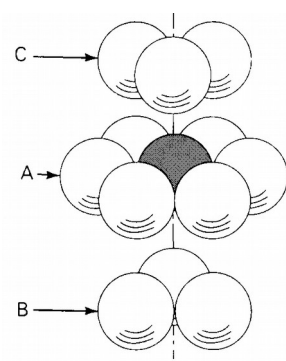
Empilements compacts de sphères identiques

En considérant des sphères identiques de rayon R (modèle atomique sphères dures), il existe deux arrangements tels que le volume occupé soit minimal, ceux sont les deux structures compactes.

Elles sont basées sur un empilement de 4 sphères tangentes pour former un tétraèdre régulier.

Structure cristalline compacte cubique faces centrées (cfc)

Les paramètres de maille sont $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et $a = b = c$

Maille conventionnelle cubique F	Coordinance : A/A = [12]
	

Paramètre de la maille : $a = 2\sqrt{2}R$ car les atomes sont tangents le long de la diagonale d'une face.

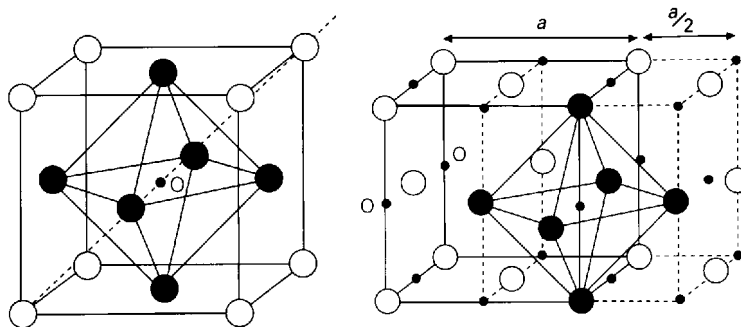
Volume de la maille : $V_{\text{maille}} = a^3$

Nombre de motifs par maille : $Z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$

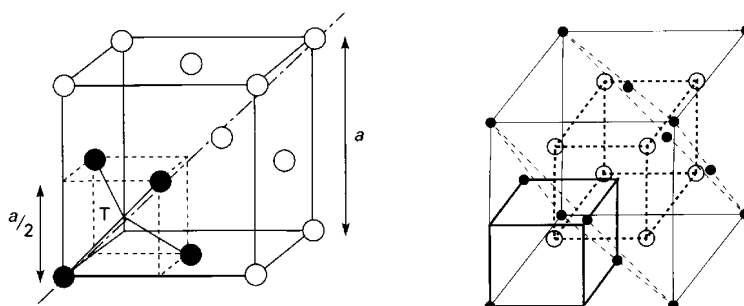
Compacité : $C = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{(2\sqrt{2}R)^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$

Sites octaédriques, 4 au total : au centre de la maille $\Rightarrow 1$,

au milieu de chaque arête $\Rightarrow \left(12 \times \frac{1}{4}\right) = 3$



Sites tétraédriques, 8 au total, au centre des petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$



Calculs du rayon pour les sites octaédriques et tétraédriques

Rayon site octaédrique

Les 4 atomes ABCD forment un carré de côté $2R$ base de l'octaèdre donc de diagonale (AC) mesure $2\sqrt{2}R$

Sur cette diagonale, on trouve : $2R_o + 2R = 2\sqrt{2}R$

$$\Rightarrow R_o = R(\sqrt{2} - 1)$$

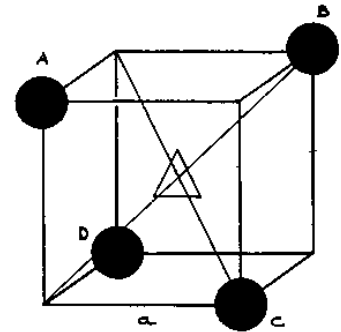
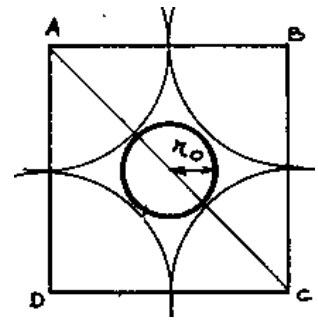
Rayon site tétraédrique

Les 4 atomes ABCD forment un tétraèdre de côté $2R$ inscrit dans un cube

d'arête $a' = \frac{2R}{\sqrt{2}}$ tel que l'on vérifie sur la demi-diagonale du cube :

$$R_T + R = a' \frac{\sqrt{3}}{2} = R \sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$\Rightarrow R_T = R \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right)$$



Conditions d'occupation

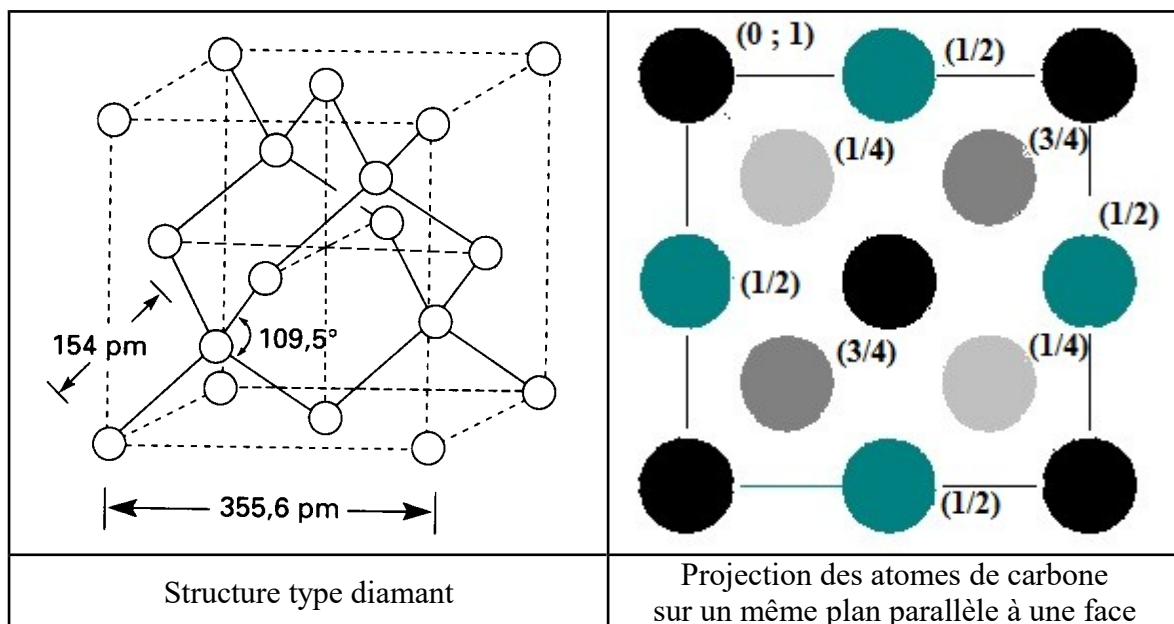
Si on veut occuper des sites interstitiels, il existe deux cas de figure :

- le réseau hôte ne doit pas être déformé et alors le rayon de l'atome inséré, appelé atome interstitiel, doit être inférieur au rayon du site interstitiel occupé ; on peut alors considérer que l'énergie de cohésion du métal n'est pas modifiée.
- le réseau hôte est déformé, car le rayon de l'atome inséré est supérieur au rayon du site interstitiel occupé ; l'énergie de cohésion du métal est donc modifiée, il faut alors que les nouvelles interactions permettent de stabiliser le nouvel édifice (exemple : formation d'alliage métallique entre différents métaux.)

Les cristaux covalents :

Le diamant (structure cubique F + 1/2 sites T)

Motif : atome de carbone tétraédrique ($109,5^\circ$) et tétravalent faisant 4 liaisons covalentes simples C-C ($d = 154 \text{ pm}$ et énergie de liaison C-C de l'ordre de 350 kJ.mol^{-1}).

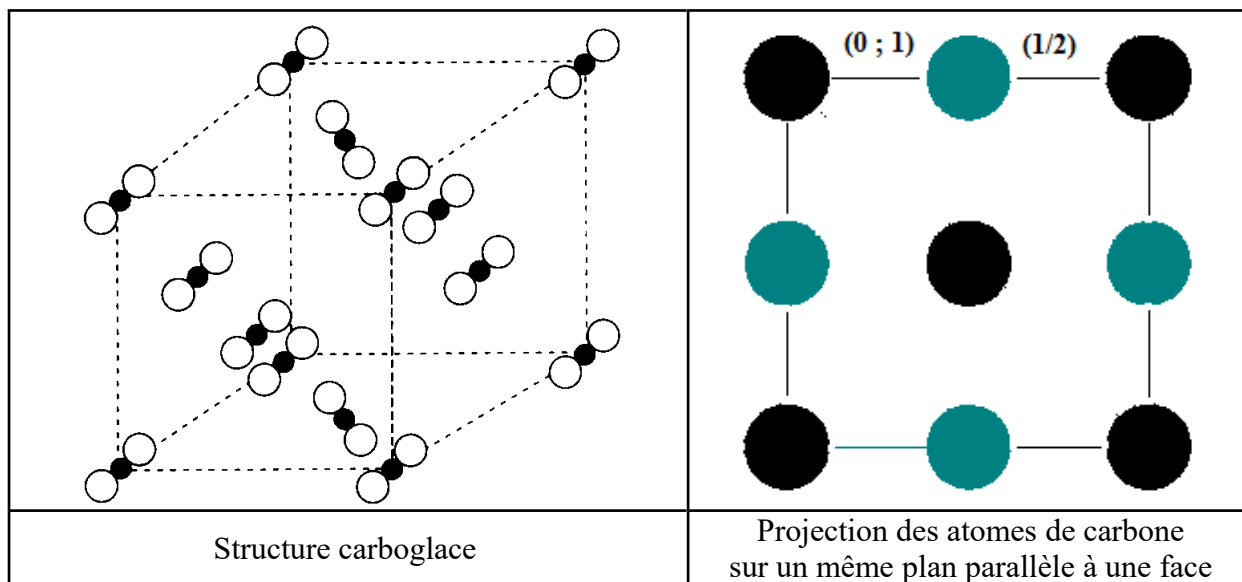


Cristaux moléculaires

La carboglace : dioxyde de carbone solide (structure cubique)

Motif : molécule de dioxyde de carbone linéaire centrée sur les nœuds du réseau avec le centre des faces occupée 2 par 2 par des molécules dioxyde de carbone dans des directions différentes.

Les interactions entre molécules sont de type Van der Waals ($d(\text{CC})$ d'environ 400 pm et énergie de cohésion de inférieure à 10 kJ.mol^{-1}).



Les cristaux ioniques

Structure du type CsCl : chlorure de césium

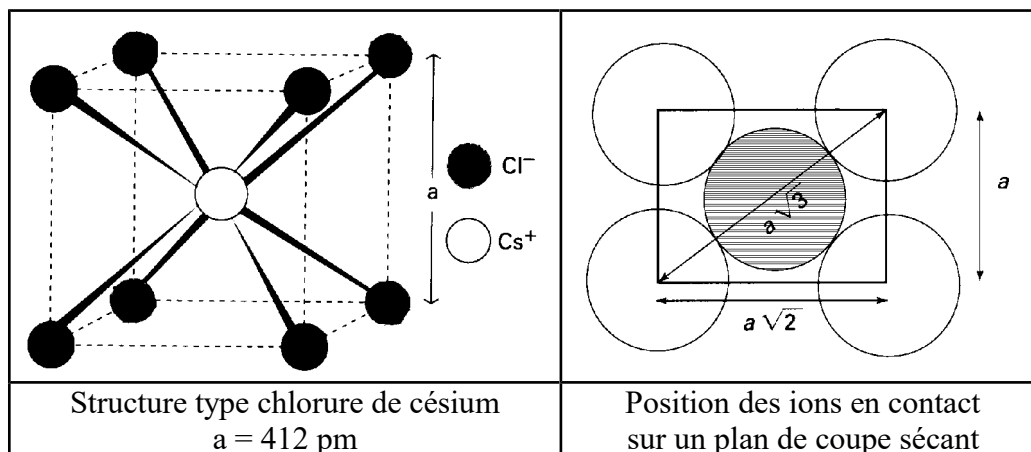
Motif : 1 ion chlorure Cl^- + 1 ion césium Cs^+ de rayons : $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$ et $R(\text{Cs}^+) = 169 \text{ pm}$

Position occupée dans la maille : les ions chlorure Cl^- sont centrées sur les nœuds du réseau et les ions césium Cs^+ sont au centre des mailles cubiques.

Les liaisons entre les ions sont des attractions coulombiennes fortes entre les ions de charges opposées (liaisons ionique) $d(\text{Cl}^-\text{Cs}^+) = a \frac{\sqrt{3}}{2} = R(\text{Cl}^-) + R(\text{Cs}^+)$ à moins de 5 % près.

Mais il existe des répulsions coulombiennes entre les ions de même charge qui imposent que les distances entre ces ions respectent des conditions particulières pour que le solide soit stable :

Ici on aura : $d(\text{Cl}^-\text{Cl}^-) = a > 2 R(\text{Cl}^-)$ et $d(\text{Cs}^+\text{Cs}^+) = a > 2 R(\text{Cs}^+)$



Activité S2 E.1 : Arrangement cubique

Autour du cube

Un grand nombre de solides ont un arrangement régulier de leurs atomes (ou ions) dans une symétrie cubique ; il faut donc mettre en évidence les propriétés géométriques du cube.

Présentation géométrique

→ En premier lieu, on définit une base vectorielle pour laquelle les trois vecteurs ont la même norme et font tous des angles droit (90°) : base orthonormée. Cela permet de caractériser :

- les 8 sommets ;
- les 12 arêtes du cube.
- En deuxième lieu, on définit deux types de diagonales :
 - les diagonales des six faces carrées (2 par face) ;
 - les grandes diagonales du cube qui relient deux sommets opposés du cube (4 par cube).
- En troisième lieu, on positionne certains points caractéristiques :
 - les 12 milieux des arêtes ;
 - les 6 centres des faces (intersection des 2 diagonales d'une face) ;
 - le centre du cube (intersection des 4 grandes diagonales du cube).

activité S2 E.1.1. Représentation en perspective du cube

1°) Dessinez en perspective cavalière un cube et faites apparaître tous les points caractéristiques et les éléments de géométrie définis ci-dessus. Pour éviter dans cette représentation la superposition de certains points caractéristiques, vous devez prendre une longueur d'arête égale à un nombre impair de carreaux et un angle différent de 45° .

2°) Représenter sur trois dessins différents les plans de coupe (à plat) correspondant à une face, un plan médian parallèle à cette face et un plan sécant contenant deux des diagonales du cube. On y placera les points caractéristiques précédents appartenant à ces plans de coupe.

3°) Si on note a la longueur d'une arête du cube, donnez précisément les distances égales :

- à une diagonale de face ;
- à une grande diagonale du cube ;
- au segment reliant le centre d'une face à l'un de ses sommets ;
- au segment reliant le centre du cube à l'un de ses sommets ;
- au segment reliant le centre du cube au centre d'une face.

Le cube dans le modèle des sphères dures

Dans le modèle des sphères dures, on considère que les atomes sont sphériques et indéformables. Il y a tangence entre ceux qui sont les plus proches voisins, on définit alors une distance de contact d_{contact} qui est égale à $2R$ (rayon de l'atome).

Si ces atomes (d'un seul type) se placent dans un environnement de géométrie cubique, on peut alors trouver une relation entre le paramètre du cube qui n'est rien d'autre que la norme d'un des vecteurs de la base vectorielle que l'on appelle la longueur de l'arête a et le rayon de l'atome que l'on notera simplement R .

Pour cela, il faut préciser la position des atomes dans l'environnement cubique ; en fait, on rencontre généralement trois cas simples :

- des atomes centrés sur les 8 sommets $\Leftrightarrow$ cube simple ou primitif ;
- des atomes centrés sur les 8 sommets + 1 au centre du cube $\Leftrightarrow$ cube centré ;
- des atomes centrés sur les 8 sommets + 6 au centre des faces $\Leftrightarrow$ cube faces centrées.

activité S2 E.1.2. Relation entre a et R pour les trois types d'environnement cubique

1°) Pour chaque environnement cubique, choisissez et dessinez un plan de coupe qui fait apparaître la distance de contact. Dans ces dessins les atomes sphériques seront représentés par des cercles tangents de rayons R .

2°) Déduisez de ces représentations la relation entre R et a pour chaque environnement cubique.

Notion de sites interstitiels

Un réseau hôte constitué de sphère S (en fait, les atomes) de rayon R dans un environnement géométrique régulier (polyèdre) dont le centre est non occupées définit un site interstitiel :

- si le polyèdre est un cube, on parle de site cubique, noté C ;
- si le polyèdre est un octaèdre, on parle de site octaédrique, noté O ;
- si le polyèdre est un tétraèdre, on parle de site tétraédrique, noté T .

Dans le modèle des sphères dures, les atomes sont tangents le long des arêtes des polyèdres. Par contre, le centre du polyèdre (inoccupé par définition) est un espace vide.

Pour évaluer la taille de cette cavité, on choisit de calculer la distance limite entre le centre du polyèdre et la surface des atomes sphériques qui l'entoure. Cette distance est assimilée à un rayon R_{site} qui caractérise alors le site interstitiel correspondant et qui physiquement représente une entité hypothétique sphérique placée au centre du polyèdre et tangente aux atomes de rayon R qui l'entourent.

Le rayon du site interstitiel R_{site} dépend du type de site et du rayon R des atomes ; il est plus ou moins grand et pour des sites interstitiels réguliers entourés d'atomes de même rayon R on démontre que : $R_{\text{cubique}} > R_{\text{octaédrique}} > R_{\text{tétraédrique}}$.

activité S2 E.1.3. Relation entre a et R pour les trois types d'environnement cubique

1°) Pour les trois types de polyèdre, dessinez un cube en perspective cavalière, puis positionnez les centres des atomes du polyèdre et enfin les arêtes du polyèdre :

- cube $\Rightarrow$ site cubique : 8 atomes aux sommets du cube ;
- octaèdre $\Rightarrow$ site octaédrique : 6 atomes aux centres des faces du cube ;
- tétraèdre $\Rightarrow$ site tétraédrique : 4 atomes sur les sommets du cube (jamais sur la même arête).

2°) Sur les trois dessins précédents faites apparaître le centre du polyèdre qui est par définition le site interstitiel. Que remarque-t-on ?

3°) Choisissez et dessinez un plan de coupe pour faire apparaître la distance limite définit ci-dessus. Dans ces dessins les atomes sphériques seront représentés par des cercles de rayons R et le site interstitiel par une cercle de rayon R_{site} .

4°) Déduisez de ces représentations la relation entre R et R_{site} pour chaque polyèdre.

Activité S2 E.2 : La liaison dans les solides

Les cristaux métalliques

Propriétés physiques

Température de fusion assez élevée.

Malléable (ou ductile) et résistant à la fois.

Conducteur électrique et thermique.

Pouvoir réflecteur élevé.

Nature du motif

Le motif est constitué d'atomes métalliques décrits comme des sphères dures de rayon R , on parle de rayon métallique, pour lesquels une partie des électrons de valence sont mobiles dans le réseau.

Énergie de cohésion

La liaison métallique résulte de l'interaction coulombienne électrostatique entre les charges négatives des électrons libres et les charges positives des cations métalliques immobiles placés aux nœuds du réseau.

Ce type de liaison est relativement forte mais non dirigée (isotrope) ce qui explique les propriétés du solide. Elles sont maximales lorsqu'il y a contact entre les atomes ($d_{Me-Me} = 2 R_{Me}$).

La conduction électrique et thermique découle de la libre circulation d'une partie des électrons qui est aussi à l'origine du fameux éclat métallique.

activité S2 E.2.1. Rendement de la récupération de l'argent dans les films photographiques

- On traite 1000 m^2 de film photographique contenant $0,50 \text{ g.m}^{-2}$ d'argent.
- Après les traitements chimiques et la fusion, on obtient un lingot de volume $V = 38,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.
- L'étude cristallographique par diffraction des rayons X montre que l'argent métallique a une structure cubique à faces centrées de paramètre $a = 408,5 \text{ pm}$.

- 1°) Dessiner la maille élémentaire de l'argent. Préciser le nombre d'atomes par maille.
- 2°) Quel sont les positions et les nombres par maille des sites octaédriques et tétraédriques ?
- 3°) Définir et donner la coordinence des atomes d'argent.
- 4°) Justifier la relation entre $R(\text{Ag})$ et a . Calculer $R(\text{Ag})$.
- 5°) Définir et calculer la compacité dans le cas où la maille est compacte.
- 6°) Calculer la masse volumique de l'argent. En déduire sa densité.
- 7°) Quel est le rendement de la récupération de l'argent ?

Données : Masse atomique, $A_g = 107,86 \text{ g.mol}^{-1}$; Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

$$\text{masse argent récupéré : } \eta = \frac{\text{masse argent récupéré}}{\text{masse argent récupérable}} = \frac{m_r}{m_{rp}}$$

Les cristaux covalents

Propriétés physiques

Température de fusion très élevée.

Cristaux rigides et dur (diamant) ou cassants (graphite).

Mauvais conducteur (diamant) ou bon conducteur (graphite).

Nature du motif

Le motif est constitué d'atomes liés par des liaisons covalentes ; dans le modèle des sphères dures on retrouve que la longueur d'une liaison simple est égale à deux rayons covalents.

Énergie de cohésion

Un cristal covalent est une macromolécule covalente de taille infinie. La force des liaisons covalentes explique les propriétés physiques précédentes.

L'énergie de cohésion est de l'ordre de plusieurs centaines de kJ.mol^{-1} .

Par exemple pour le diamant, où chaque atome de carbone fait 4 liaisons simples ($d_{\text{C-C}} = 2 R_{\text{cov}}(\text{C})$) avec ces plus proches voisins dans un environnement tétraédrique, on observe des propriétés de rigidité et de dureté tout à fait remarquables.

activité S2 E.2.2. Le diamant

La structure est cubique à faces centrées avec un atome de carbone à chaque nœud du réseau et un atome dans un site tétraédrique sur deux (en alternance). Le diamant est un cristal covalent.

- 1°) Représenter la maille cristalline du diamant.
- 2°) Définir et calculer la coordinence ; en déduire la nature et l'environnement géométrique des liaisons des atomes de carbone.
- 3°) Calculer le nombre d'atomes de carbone par maille.
- 4°) Donner la relation liant le paramètre de maille noté a et le rayon $r = 77 \text{ pm}$ d'un atome de carbone.
- 5°) En déduire la compacité du diamant (la valeur numérique devra être calculée).
- 6°) Calculer la masse volumique du diamant. $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Les cristaux moléculaires

Propriétés physiques

Température de fusion faible.

Cristaux friables.

Isolant électrique et thermique.

Nature du motif

Le motif est constitué de molécule.

Énergie de cohésion

Il s'agit de forces de cohésion faibles qui peuvent être de deux types :

- les forces de Van der Waals qui sont des interactions entre dipôles induits ou permanents, leur énergie de cohésion est de l'ordre de 1 à 10 kJ.mol⁻¹ ;
- les liaisons hydrogènes qui sont des interactions « coulombiennes » entre atomes d'hydrogènes ($\delta +$) de liaison O–H polaires et des doublets libres d'atomes électronégatifs O ($\delta -$), c'est le cas de l'eau à l'état liquide et solide. Dans ce type d'interaction les trois atomes O–H–O sont quasi-alignés. L'énergie de cohésion est de l'ordre de 25 kJ.mol⁻¹ dans le cas de deux molécules d'eau.

activité S2 E.2.3. La liaison hydrogène dans une structure cristalline de la glace

De la pression atmosphérique normale et jusqu'à des pressions de l'ordre de 2000 bars, les molécules d'eau de la glace ordinaire, appelée glace 1_h, forment une structure cristalline suivant un réseau hexagonal.

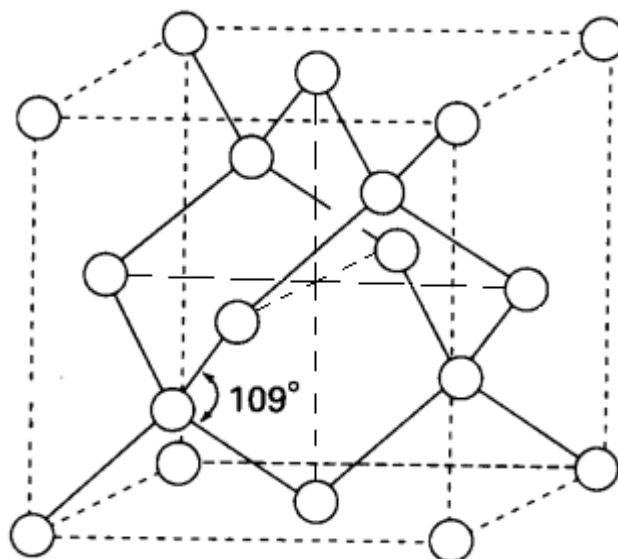
Néanmoins, la glace peut adopter d'autres structures cristallines. C'est ainsi qu'on rencontre aussi de la glace 1_c à structure cubique à faces centrées.

Pour la glace 1_c les molécules d'eau s'agencent suivant une maille cubique à faces centrées dans laquelle certains sites interstitiels tétraédriques sont aussi occupés (cf. figure ci-contre, où ne sont représentés que les atomes d'oxygène).

Le paramètre de maille est : $a = 637$ pm.

Entre deux atomes d'oxygène voisins, on trouve un atome d'hydrogène non représenté sur ce dessin.

Celui-ci n'est pas situé au milieu de ces deux atomes d'oxygène.

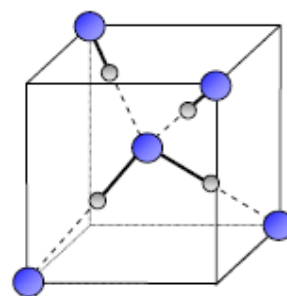
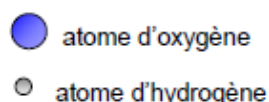


La distance entre un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène peut ainsi prendre deux valeurs notées d_1 et d_2 avec $d_1 < d_2$.

1°) Dessiner la représentation de Lewis et la géométrie de la molécule H₂O. Cette molécule est-elle polaire ? Préciser par un schéma le sens et la direction du moment dipolaire éventuel $\vec{p}$.

2°) Combien y a-t-il d'atomes d'oxygène et d'atomes d'hydrogène **par maille** de côté a ?

3°) Dans la figure ci-contre on a représenté une partie de la maille (**cube d'arête $a/2$**) qui correspond à l'occupation d'un site tétraédrique. Quelle relation existe-t-il entre d_1 , d_2 et a ?



Application numérique : Déterminer d_2 .

N.B. : la plus petite distance O–H pour la glace 1_c : $d_1 = 98$ pm.

4°) On trouve donc deux types de liaisons O–H. Qualifier chacune de ces liaisons et préciser celle qui correspond à la distance d_1 et celle qui correspond à la distance d_2 .

Les cristaux ioniques

Propriétés physiques

Température de fusion assez élevée.

Cristaux peu déformables, durs (zircon) ou fragiles (chlorure de sodium).

Mauvais conducteur électrique et thermique.

Existence d'espèce ionique à l'état solide.

Nature du motif

Le motif est constitué de cations et d'anions stables.

Énergie de cohésion

La liaison ionique résulte de l'attraction coulombienne entre les ions de charge opposée au contact et les répulsions entre les ions de même charge non-tangents. Les charges étant importantes, la cohésion est forte, mais la structure est fragile, car la liaison ionique n'est ni rigide ni localisée.

Les solides ioniques sont de mauvais conducteurs, car les ions sont volumineux et leur position est figée ; au contraire, à l'état fondu ou dissout (électrolytes) ils sont de très bons conducteurs.

activité S2 E.2.4. Structure de l'uranite

1°) On considère un réseau cubique à faces centrées (CFC) dont les nœuds sont occupés par des atomes de rayon R . Rappeler la position, le nombre de sites tétraédriques par maille et la dimension de ces sites (exprimée en fonction de R).

2°) L'uranite UO_2 est un cristal ionique constitué d'ions U^{4+} (de rayon 114 pm) et d'ions oxydes O^{2-} (de rayon 124 pm). Les ions U^{4+} forment un réseau CFC et les ions O^{2-} occupent la totalité des sites tétraédriques du réseau précédent.

a°) Vérifier que la structure cristalline respecte la formule brute de l'uranite.

b°) Déterminer l'arête de la maille et la coordinence de chacun des ions dans cette structure.

c°) Calculer les plus courtes distances $d_{\text{U-U}}$ et $d_{\text{O-O}}$. Conclure.

d°) Calculer la masse volumique de l'uranite. $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{U}) = 238,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Activité S2 E.3 : Étude d'autres structures cristallines (option PC)

Alliages métalliques

Un alliage est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet de « durcir » le métal en augmentant ces caractéristiques mécaniques. Ces ajouts permettent également de modifier les caractéristiques chimiques, telle que la résistance à la corrosion. Les éléments ajoutés volontairement sont appelés « éléments d'alliage » ou « éléments d'addition » et les éléments non désirés sont appelés « impuretés ». Les éléments d'alliage sont le plus souvent des métaux, mais peuvent également être d'autres éléments chimiques tel que le carbone dans l'acier ou la fonte.

Dans les cas simples on considère deux éléments A et B, on parle alors de solution solide qui se caractérise par un pourcentage massique pour les différents éléments métalliques. On peut aussi définir une formule brute stœchiométrique du type $A_xB_{(1-x)}$ pour connaître les populations relatives des deux types d'atome. Quand l'élément d'alliage n'est pas un métal, sa teneur reste généralement faible (jusqu'à quelques % massique). Ainsi, dans un acier la concentration en carbone est inférieure à 2 % massique (inférieure à 7 % massique dans le cas de la fonte), alors qu'il est possible de faire un alliage cuivre-zinc (communément appelé laiton) avec 50 % de chacun des éléments. Les aciers inoxydables sont des aciers auxquels on a ajouté du chrome, il est classé inoxydable s'il contient au minimum 10,5 % en masse de chrome et moins de 1,2 % de carbone.

Il existe deux types d'alliage métallique dits de substitution ou d'insertion :

- dans le premier cas (substitution), il faut que les différents atomes métalliques et des rayons proches pour pouvoir occuper les mêmes positions dans la structure cristalline.
- dans le second cas (insertion), les atomes métalliques ont des rayons relativement différents ; le plus grand va définir la structure cristalline stable (réseau hôte) et le plus petit va occuper tout ou partie des sites interstitiels présents (octaédriques ou tétraédriques) de manière à respecter la condition d'occupation de tels sites : $R(\text{atome inséré}) < R(\text{site occupé})$. En effet pour conserver la stabilité de la structure il ne faut de déformation lors de l'insertion.

activité S2 E.3.1. Le cuivre (Cu) et un de ses alliages

1°) Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées.

a°) Représenter la maille conventionnelle en projection orthogonale par rapport à une face du cube ; préciser le nombre d'atomes par maille.

b°) À partir de la donnée de la masse volumique ($\rho(\text{Cu}) = 8960 \text{ kg.m}^{-3}$), déterminer (en picomètres) la valeur du paramètre de maille a , puis le rayon métallique du cuivre $R(\text{Cu})$, en adoptant le modèle de sphères dures indéformables. $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

c°) Repérer puis dénombrer les sites octaédriques dans cette structure ; évaluer (en pm) le rayon maximal R_M d'un atome étranger pouvant occuper un tel site.

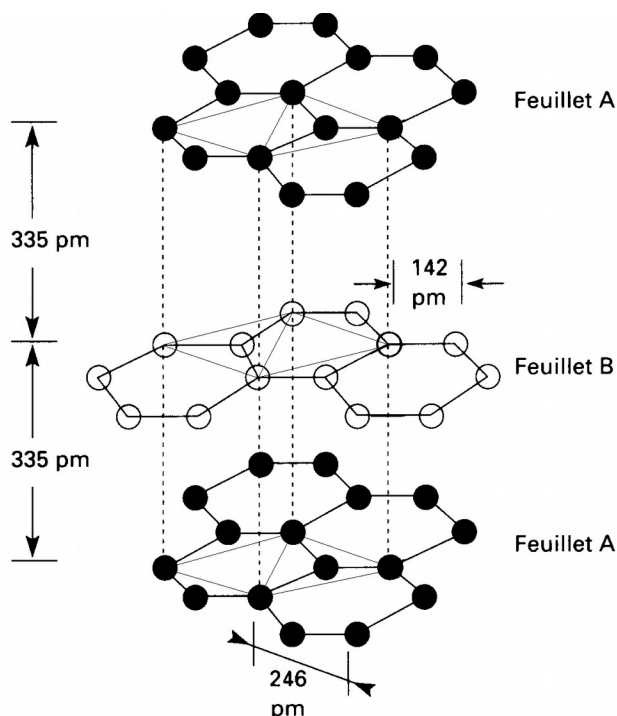
2°) Le bronze est un alliage dans lequel de l'étain Sn, $R(\text{Sn}) = 151 \text{ pm}$, est incorporé au cuivre ; parmi les compositions classiques, prenons l'alliage 95,0 % de Cu et 5,0 % de Sn (pourcentages massiques).

a°) S'agit-il d'un alliage d'insertion ou de substitution ? Justifier votre réponse.

b°) Évaluer les pourcentages atomiques en Cu et Sn. $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$

activité S2 E.3.2. Un cas particulier : le graphite

1°) Décrire l'arrangement des atomes de carbone de la portion de structure cristalline ci-dessous.



2°) Que peut-on dire de la longueur des liaisons carbone-carbone dans un feuillet ? Que peut-on déduire sachant que $d(\text{C}-\text{C}) = 154 \text{ pm}$, $d(\text{C}=\text{C}) = 134 \text{ pm}$ et $d(\text{C}=\text{C} \text{ délocalisée}) = 139 \text{ pm}$?

3°) Expérimentalement le graphite est un très bon conducteur électrique (contrairement au diamant) et il possède un certain éclat « métallique ». Comment peut-on expliquer ces observations en accord avec la nature des liaisons carbone-carbone des feuillets ?

4°) Que peut-on déduire de la grande valeur de distance entre deux feuillets parallèles de la structure ? À quel type d'interaction a-t-on à faire ?

5°) Une des applications du graphite réside dans son utilisation en tant que lubrifiant. Proposer une explication à cette propriété mécanique.

Stabilité des cristaux ioniques

Quelques règles :

- Les ions sont considérés comme des sphères rigides de rayons différents R^+ et R^- , on parle de rayons ioniques des cations et des anions.
- La stœchiométrie des ions C^{p+} et A^{q-} est telle que la formule brute C_xA_y et le cristal lui-même sont électriquement neutres.
- Les anions sont généralement plus volumineux que les cations ($R^+ = r < R^- = R$), ils imposent donc la structure cristalline et les cations occupent une partie ou la totalité des sites interstitiels.
- Les interactions coulombiennes entre les charges des ions imposent dans le modèle des « sphères dures » :
 - de minimiser les répulsions des ions de même charge qui ne sont pas en contact (non-tangent);
 - de maximiser les attractions des ions de charge différente qui sont en contact (tangent).

Pour satisfaire à ces règles il faut vérifier que :

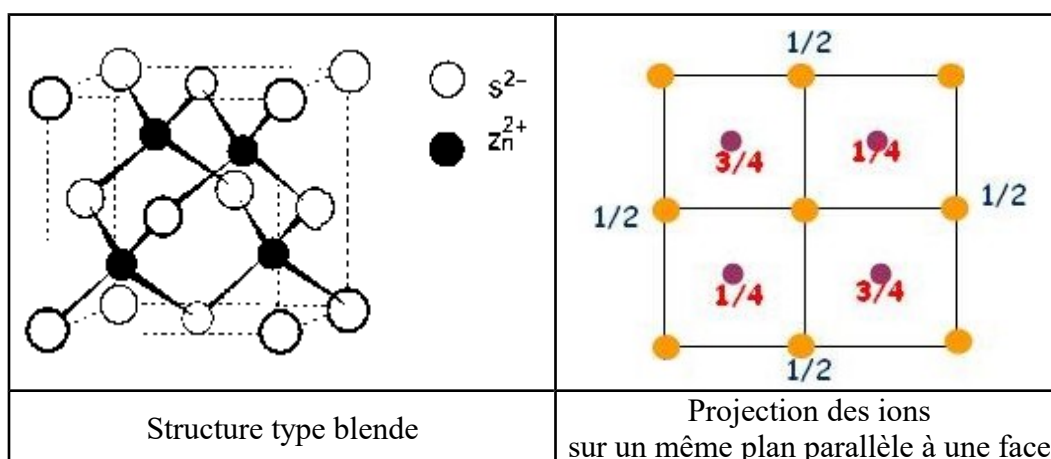
- la distance la plus courte entre les centres de deux ions de même charge soit supérieure à la somme de leur rayon, elle est égale à la distance de non-contact anion/anion ou cation/cation ;
- la distance la plus courte entre les centres de deux ions de charge opposée soit égale à la somme de leur rayon, elle est égale à la distance de contact anion/cation.

Structure cristalline et condition d'existence

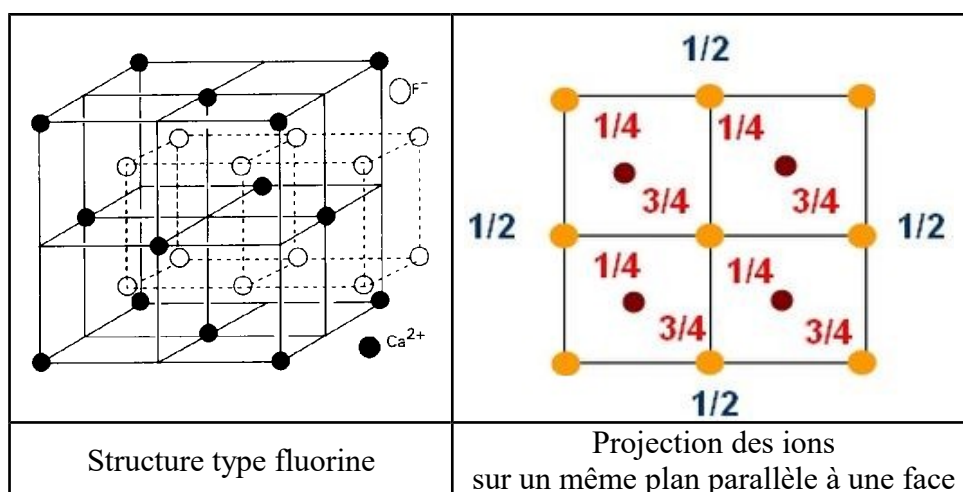
On calcule la valeur numérique du rapport $\frac{r}{R}$, on en déduit la nature des sites interstitiels que les cations peuvent occuper ; on choisit alors le site interstitiel préférentiel, en sachant que la coordinence la plus grande l'emporte de manière à optimiser les interactions d'attractions.

coordinence	site	0 ----- 0,225 ----- 0,414 ----- 0,732 ----- 1,0--> $\left(\frac{r}{R}\right)$				
8	cubique C				Préf.	
6	octaédrique O			Préf.		
4	tétraédrique T		Préf.			

Structure du type blende ZnS : sulfure de zinc : $\frac{r}{R} = 0,402 > 0,225$



Structure du type fluorine CaF₂ : fluorure de calcium : $\frac{r}{R} = 0,733 > 0,732$



activité S2 E.3.3. Occupation des sites interstitiels dans un cristal ionique

1°) Site cubique :

Dessiner en perspective le réseau hôte anionique aux 8 sommets du cube et la position du site interstitiel cubique occupé par un cation ;

Donner la coordinence cation/anion, notée $[x]$;

Dessiner un plan de coupe où on voit la tangence anion/cation, les anions n'y sont pas tangents ;

Exprimer la distance de contact anion/cation ($d_{\text{contact}} = d(\text{anion-cation}) = r + R$) ;

Exprimer la distance de non-contact anion/anion ($d_{\text{non-contact}} = d(\text{anion-anion}) > 2R$) ;

Déduire l'expression (inégalité) entre r et R définissant la condition d'occupation du site.

2°) Site octaédrique :

Dessiner en perspective un cube, placer les anions du réseau hôte octaédrique qui occupent le centre des 6 faces et le site interstitiel octaédrique occupé par un cation ;

Donner la coordinence cation/anion, notée $[x]$;

Dessiner un plan de coupe où on voit la tangence anion/cation, les anions n'y sont pas tangents ;

Exprimer la distance de contact anion/cation ($d_{\text{contact}} = d(\text{anion-cation}) = r + R$) ;

Exprimer la distance de non-contact anion/anion ($d_{\text{non-contact}} = d(\text{anion-anion}) > 2R$) ;

Déduire l'expression (inégalité) entre r et R définissant la condition d'occupation du site.

3°) Site tétraédrique :

Dessiner en perspective un cube, placer les anions du réseau hôte tétraédrique qui occupent un sommet sur deux du cube (4 sur 8) et le site interstitiel tétraédrique occupé par un cation ;

Donner la coordinence cation/anion, notée $[x]$;

Dessiner un plan de coupe où on voit la tangence anion/cation, les anions n'y sont pas tangents ;

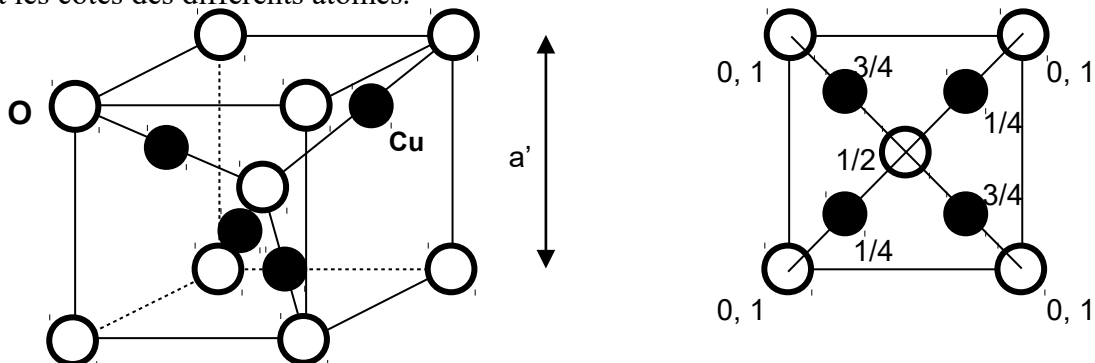
Exprimer la distance de contact anion/cation ($d_{\text{contact}} = d(\text{anion-cation}) = r + R$) ;

Exprimer la distance de non-contact anion/anion ($d_{\text{non-contact}} = d(\text{anion-anion}) > 2R$) ;

Déduire l'expression (inégalité) entre r et R définissant la condition d'occupation du site.

activité S2 E.3.4. La cuprite

L'oxyde cuivreux Cu_2O (cuprite) possède une maille cristallographique cubique, d'arête a' ; les figures ci-dessous représentent cette maille en perspective cavalière et en projection orthogonale, où figurent les cotes des différents atomes.



- 1°) Déterminer le nombre d'atomes de cuivre et d'oxygène ainsi que les sous-réseaux formés par chaque espèce. Quel est le polyèdre formé par les atomes de cuivre ? Est-il régulier ?
- 2°) Exprimer puis calculer la masse volumique ρ' de cet oxyde, sachant que $a' = 427 \text{ pm}$.
- 3°) Les atomes de cuivre et d'oxygène étant en contact le long des demi-diagonales, calculer le rayon ionique $R(\text{Cu}^+)$ de l'ion cuivre (I) dans cet oxyde sachant que le rayon ionique de l'ion oxygène O^{2-} est évalué à 110 pm dans cet environnement.

Activité S2 E.4 : Evolution des rayons atomiques et ioniques (option PC)

Rayons chimiques des atomes

Dans les molécules et dans les cristaux, on peut mesurer à l'aide de méthodes physiques (Rayons X, diffraction des électrons ou des neutrons) des distances interatomiques à partir desquelles on peut définir le rayon chimique d'un atome.

La notion de rayon chimique d'un atome n'a de sens que quand cet atome interagit avec un ou plusieurs atomes pour former une molécule ou un cristal. Cette interaction, appelée liaison est la résultante des attractions et des répulsions électrostatiques entre l'ensemble des particules chargées qui constituent les noyaux et les électrons.

Ces interactions devraient se traiter avec un modèle unique. Dans la pratique, le chimiste utilise deux modèles différents :

- le modèle covalent pour les molécules polyatomiques formées à partir des non-métaux,
- le modèle ionique lorsque la différence d'électronégativité entre les atomes est élevée ($\Delta\chi \geq 1,6$)

Il existe un grand nombre de composés qui occupent une situation intermédiaire par rapport à celles décrites par ces deux modèles. On parle alors de liaison covalente à caractère ionique ou vice versa. La liaison chimique est une, mais l'utilisation des deux modèles que nous venons de citer indique seulement qu'un modèle plus général reste à établir.

Définition de la liaison covalente

L'existence d'atomes libres dans les conditions normales de température et de pression est exceptionnelle sauf pour les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr, Xe).

La tendance qu'ont les atomes à donner des molécules simples ou complexes correspond à une diminution de l'énergie du système lors de l'établissement des liaisons chimiques.

On appelle liaison covalente la mise en commun de deux électrons de valence entre deux atomes pour former une liaison. En général il faut que les deux éléments aient des électronégativités assez proches ($\Delta\chi < 1,6$ par exemple deux non-métaux).

En général, chaque atome met en œuvre un électron pour former une paire (ou doublet) de liaison. On la symbolise par un trait entre deux atomes : $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}-\text{H}$.

Les électrons de valence qui ne forment pas des paires de liaison restent sous la forme de paire libre ou d'électron célibataire.

Rayon covalent

Dans le modèle atomique dit des « sphères dures », on modélise l'atome comme un noyau entouré d'un cortège électronique de symétrie sphérique qui s'oppose à l'interpénétration avec celui des atomes voisins. Dans cette optique, un atome est assimilé à une sphère supposée indéformable.

Lors de la représentation de la liaison, on dessine les atomes par des cercles de rayon R_{cov} et tangents en un point ; la distance entre les centres correspond à la longueur de liaison.

Calcul du rayon covalent

Le rayon covalent, noté R_{cov} , est égal à la moitié de la distance entre deux atomes identiques simplement liés, il représente le rayon hypothétique de la « sphère dure » qui représente l'atome.

H 32	Rayon covalent R_{cov} (en pm) (Valeurs expérimentales)					
Li 133	Be 102	B 85	C 75	N 71	O 63	F 64
Na 155	Mg 139	Al 126	Si 116	P 111	S 103	Cl 99
K 196	Ca 171	Ga 124	Ge 122	As 121	Se 116	Br 114
Rb 210	Sr 185	In 142	Sn 140	Sb 140	Te 136	I 133

N.B. :

Dans le cas des métaux, en fait on devrait parler de rayon métallique, car entre deux atomes métalliques il n'y a pas de liaison covalente à proprement parler.

Certaines de ces valeurs sont sujettes à caution si leur liaison simple est instable.

Évolution

- dans une période, R_{cov} diminue quand Z augmente, cette observation peut se justifier par le fait que l'effet attracteur du noyau s'en trouve accru, ce qui produit une contraction du nuage électronique de valence autour du noyau.
- dans une famille, R_{cov} augmente quand Z augmente, cette observation peut se justifier par le fait que le nombre d'électrons de cœur augmente et avec eux leurs répulsions sur les électrons de valence ce qui produit une expansion du nuage électronique de valence (changement de couche).

activité S2 E.4.1 Liaisons covalentes

Les liaisons covalentes Cl–Cl et Br–Br ont respectivement pour longueur 198 et 228 pm.

Quelle est la longueur de la liaison covalente Br–Cl ? Représentez dans le modèle des sphères dures, la molécule de BrCl.

Définition de la liaison ionique

Lorsque deux éléments qui ont des électronégativités très différentes ($\Delta\chi \geq 1,6$ par exemple un métal et un non-métal) sont associés, ils ne vont pas former une liaison covalente par partage de paires d'électrons.

Le plus électronégatif des deux va récupérer 1 ou plusieurs électrons pour former un anion (le non-métal) alors que l'autre va perdre 1 ou plusieurs électrons pour former un cation (le métal).

Les deux ions formés s'attirent alors selon une force électrostatique (liaison forte).

Rayon ionique

Il ne peut se définir aussi simplement que le rayon covalent. La distance interatomique ne peut être répartie de façon aussi simple entre deux atomes puisqu'il s'agit d'une liaison entre deux ions de nature et de charges différentes. Ex : Na^+Cl^- . Le rayon ionique caractérise le volume délimité par les électrons les plus externes de l'ion, on continue à modéliser les ions par des « sphères dures ».

Le concept de rayon ionique est utilisé pour exprimer la taille des ions dans un cristal ionique. Le rayon ionique est déterminé à partir de la distance entre cations et anions voisins dans le cristal, en supposant que la distance internucléaire est égale à la somme des rayons de ces ions. En réalité, le rayon ionique n'est pas vraiment une constante, car il dépend de la valence, de la coordinence et de l'état de spin de l'ion considéré. Généralement, sa valeur moyenne pour les cations est calculée à partir des distances mesurées dans plusieurs oxydes, en prenant pour référence le rayon ionique de l'ion oxyde O^{2-} (estimé à 140 pm).

Calcul du rayon ionique

Les valeurs des rayons ioniques données dans le tableau ci-dessous ont été établies par Pauling et correspondent à un état de coordinence égal à 6 dans le cristal. On appelle coordinence d'un ion, dans un cristal ionique, le nombre d'ions de signe opposé qui l'entourent.

Pour déterminer les rayons ioniques Pauling utilise les distances expérimentales entre plus proches voisins, obtenues pour une série de cristaux ioniques ayant une même structure cristalline (celle de NaCl par exemple). Ces valeurs expérimentales sont ensuite ajustées (problème de répartition que nous avons évoqué).

Quelques rayons ioniques (en pm)							
Li^+ 60	Be^{2+} 31	B^{3+} 20	C^{4+} 15	C^{4-} 260	N^{3-} 171	O^{2-} 140	F^- 136
Na^+ 95	Mg^{2+} 65	Al^{3+} 50	Si^{4+} 41	Si^{4-} 271	P^{3-} 212	S^{2-} 184	Cl^- 181
K^+ 133	Ca^{2+} 99	Ga^{3+} 62	Ge^{4+} 53	As^{3+} 58	As^{3-} 222	Se^{2-} 198	Br^- 195
Rb^+ 148	Sr^{2+} 113	In^{3+} 81	Sn^{4+} 71	Sb^{3+} 76	Sb^{3-} 245	Te^{2-} 221	I^- 216
Cs^+ 169	Ba^{2+} 135	La^{3+} 115	Pb^{4+} 84				

Application

À partir des rayons ioniques du tableau, on peut calculer la distance entre les ions plus proches voisins dans un cristal. Pour le cristal de chlorure de sodium (NaCl) on obtient :

$$d_{\text{Na-Cl}} = R(\text{Na}^+) + R(\text{Cl}^-) = 95 + 181 = 276 \text{ pm}$$

La valeur expérimentale déterminée, en phase gazeuse est de 236 pm. Cet écart s'explique, car dans un cristal, un ion donné va interagir non seulement avec son plus proche voisin, mais aussi avec les autres ions voisins du cristal. En phase gazeuse, ces interactions n'existent plus, car l'entité chimique NaCl est isolée, seule demeure l'interaction entre les deux ions.

activité S2 E.4.2 Évolutions des rayons ioniques

1°) Proposez des relations **qualitatives (< ou >)** entre rayon ionique et rayon covalent :

- pour les cations ;
- pour les anions ;
- de manière générale.

2°) Pour les cations, justifiez, quand c'est possible et en utilisant des exemples, le sens d'évolution du rayon ionique.

3°) Même question pour les anions.

activité S2 E.4.3 Liaisons ioniques

1°) Calculer l'écart d'électronégativité des atomes associés dans les liaisons suivantes : Na–Cl ; Na–Br ; Na–I ; K–Cl ; K–Br et K–I. Quelle est la nature de ces liaisons ?

2°) Quelle est la longueur de ces liaisons ? Conclure.

Échelle d'électronégativité

Échelle d'électronégativité						
H 2,2						
Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,5	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5