Définitions S2.E

Extrait programme officiel PCSI option PSI

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 Cohésion et propriétés physiques des métaux.	● 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.
Solides covalents et moléculaires Cohésion et propriétés physiques des solides covalents et moléculaires.	● 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.
Solides ioniques Cohésion et propriétés physiques des solides ioniques.	● 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.

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 : $\overrightarrow{N_1N_2} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$; 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).

Coordinence : c'est le nombre de plus proches voisins que possède un point. Si le motif est monoatomique, la coordinence de l'atome est celle du réseau. Si le motif est composé de plusieurs espèces on peut calculer plusieurs types de coordinences (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).

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.

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 faire la différence entre une maille élémentaire et conventionnelle.
- Savoir relier la densité ou la masse volumique aux paramètres de la maille.

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

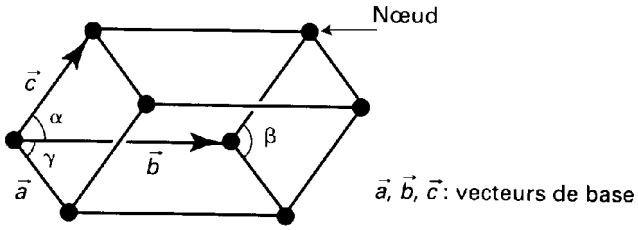
Définitions

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 $(m,n,p)\in Z^3$, 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

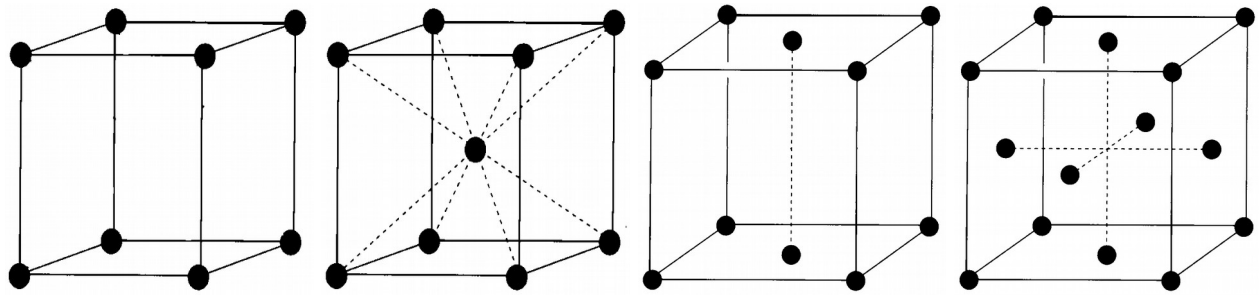
Il s'agit de la réunion du réseau et du motif définis ci-dessus. Assez souvent le motif est placé aux nœuds du réseau, ce que nous supposerons par la suite, mais ce n'est pas systématique.

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).



mode simple P **mode centré I** **mode base centrée S** **mode faces centrées F**

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 : $8 \times (1 / 8) + 2 \text{ x } (1 / 2) = 2$
- Mode à faces centrées F : $8 \times (1 / 8) + 6 \text{ x } (1 / 2) = 4$

Coordinence
La coordinence 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 : $V_{maille} = (\vec{a} \wedge \vec{b}).\vec{c}$ soient :

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

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 celle de la maille : $\rho_{cristal} = \rho_{maille} = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{M(motif) \times Z(motif)}{Na \times V_{maille}}$
avec M(motif) = masse molaire du motif en $g.mol^{-1}$, Z(motif) = nombre de motif par maille et Na = nombre d'Avogadro = $6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}.

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

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

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

<u>Divers types de solides cristallisés</u>

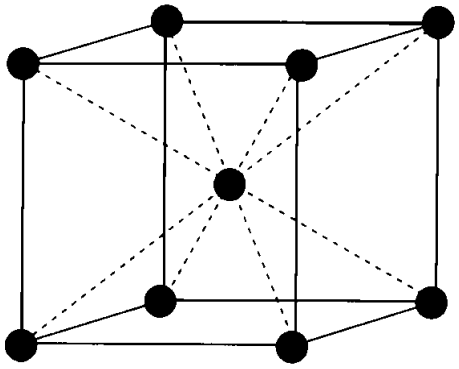
On a vu que la structure cristalline est décrite par son réseau de BRAVAIS et par son motif ; mais ces deux paramètres doivent être complétés pour expliquer les propriétés physiques et chimiques du solide. Il faut donc s'intéresser aux différentes forces de cohésion qui peuvent intervenir.
Il existe 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(Fe) = 126 pm et M(Fe) = 55,84 g.mol^{-1}

Coordinence : Fe_α/Fe_α = [8]



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

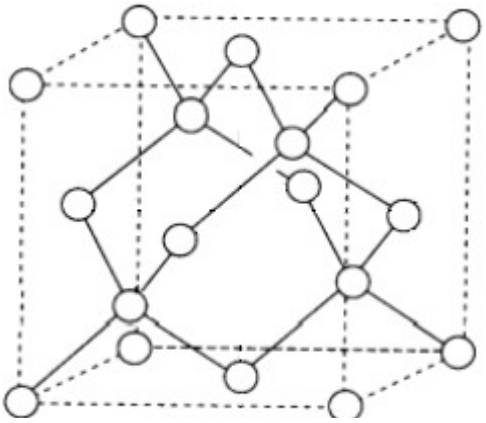
$$Z_\alpha = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + 1 = 2$$

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

$$\rho_\alpha = \frac{Z_\alpha \times M(Fe)}{Na \times a_\alpha^3} = \frac{2 \times 55,84.10^{-3}}{6,02.10^{23} \times \left(291.10^{-12}\right)^3} = 7530 \text{ kg.m}^{-3} \text{ et } d_\alpha = 7,53$$

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

Coordinence : Si/Si = [4]



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

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

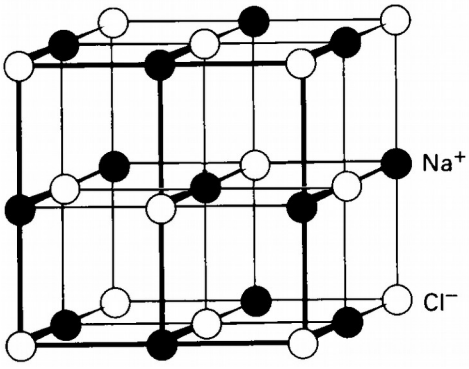
$$C_{Si} = \frac{Z_{Si} \times \frac{4}{3}\pi R_{cov}(Si)^3}{a_{Si}^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} = 0,34$$

$$\rho_{Si} = \frac{Z_{Si} \times M(Si)}{Na \times a_{Si}^3} = \frac{8 \times 28,09.10^{-3}}{6,02.10^{23} \times \left(540.10^{-12}\right)^3} = 2,37.10^3 \text{ kg.m}^{-3} \text{ et } d_{Si} = 2,37$$

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

Coordinence : Na^+/Cl^- = [6] ; Cl^-/Na^+ = [6] et Na^+/Na^+ = [12] ; Cl^-/Cl^- = [12]

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



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

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

$$\rho_{NaCl} = \frac{Z_{NaCl} \times M(NaCl)}{Na \times a_{NaCl}^3} = \frac{4 \times 58,5.10^{-3}}{6,02.10^{23} \times \left(556.10^{-12}\right)^3} = 2,26.10^3 \text{ kg.m}^{-3} \text{ et } d_{NaCl} = 2,26$$

Cours S2 E.2 : Les différents types de cristaux

Les métaux

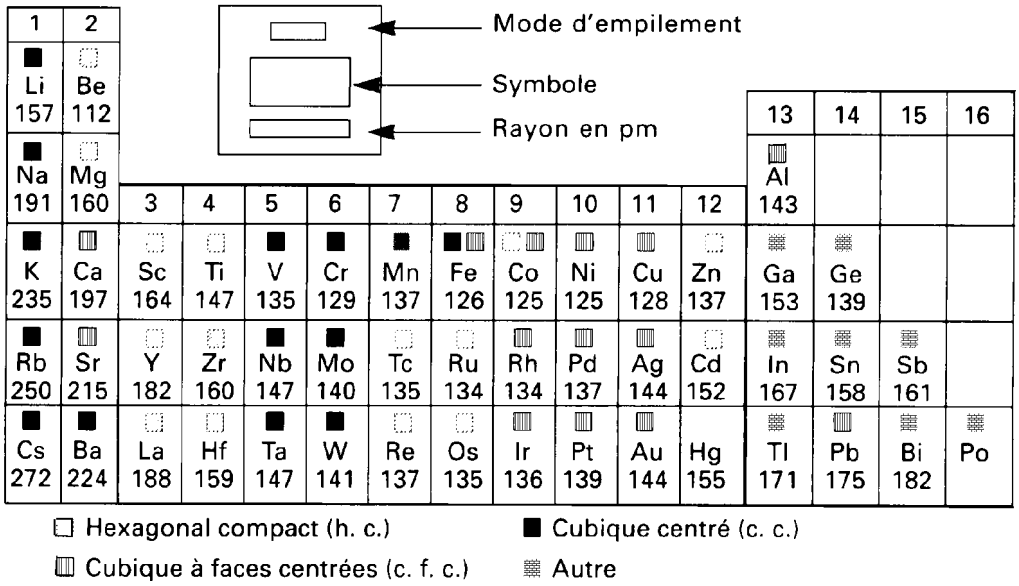
Propriétés physiques
Température de fusion assez élevée.
Malléable (ou ductile) et résistant à la fois.
Conducteur électrique et thermique.
Pouvoir réflecteur élevé.

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

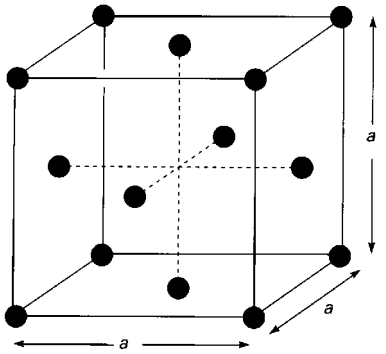
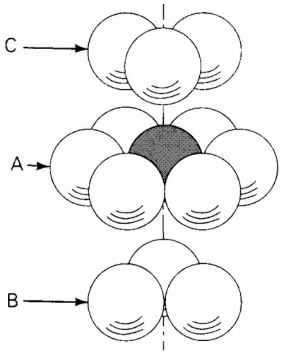


Empilements compacts de sphères identiques

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 $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ et $a = b = c$

Maille conventionnelle cubique F	Coordinence : 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.

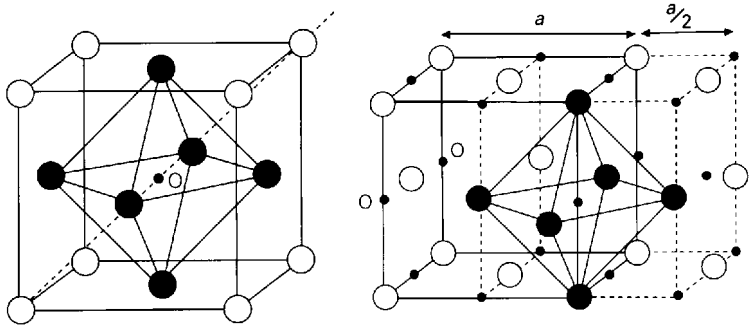
Volume de la maille : $V_{maille} = a^3$

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

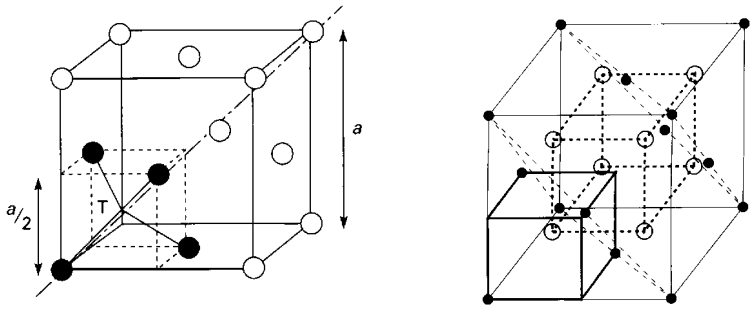
Compacité : $C = \frac{Z \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{\left(2\sqrt{2}R\right)^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0{,}74$

Sites octaédriques, 4 au total : au centre de la maille => 1,

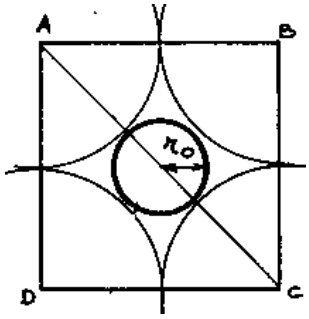
au milieu de chaque arête => $\left(12 \times \frac{1}{4}\right) = 3$



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

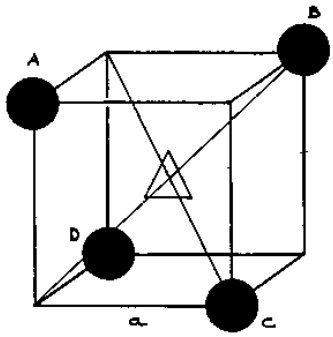
Les 4 atomes ABCD forment un carré de côté 2R base de l'octaèdre donc de diagonale (AC) mesure $2\sqrt{2}R$

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

=> $R_O = R(\sqrt{2}-1)$

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 :



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

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

Conditions d'occupation

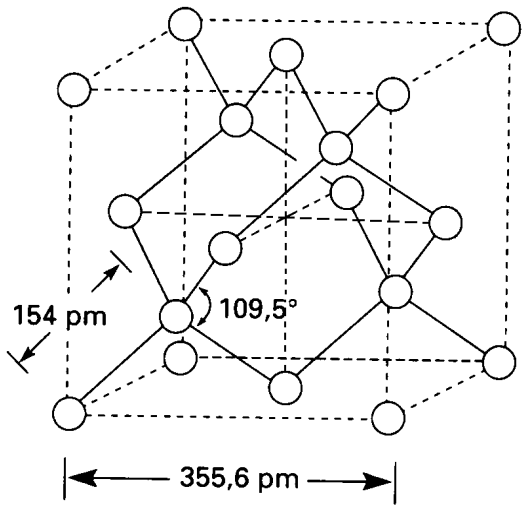
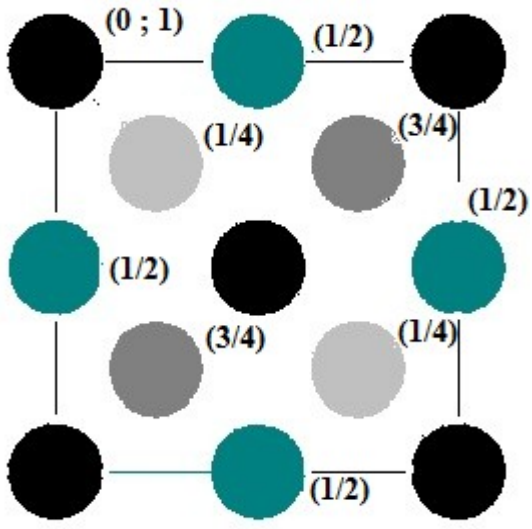
Si on veut occuper des sites interstitiels, il existe deux cas de figure :

- 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.)

<u>Les cristaux covalents :</u>

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

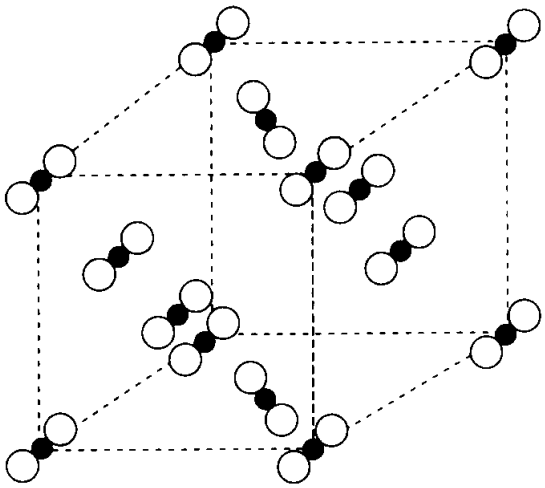
Motif : atome de carbone tétraédrique (109,5 °) et tétravalent faisant 4 liaisons covalentes simples C–C (d = 154 pm et énergie de liaison C–C de l'ordre de 350 $kJ.mol^{-1}$).

	
Structure type diamant	Projection des atomes de carbone sur un même plan parallèle à une face

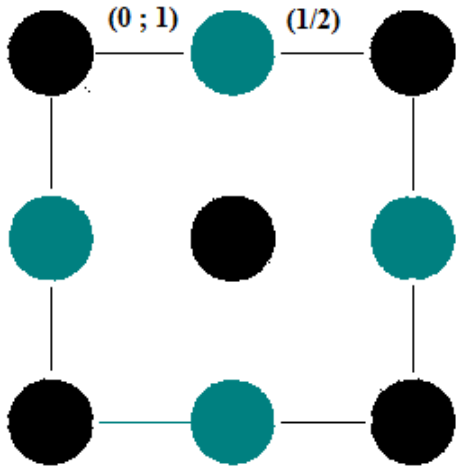
Cristaux moléculaires

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(CC) d'environ 400 pm et énergie de cohésion de inférieure à 10 kJ.mol^{-1}).



Structure carboglace

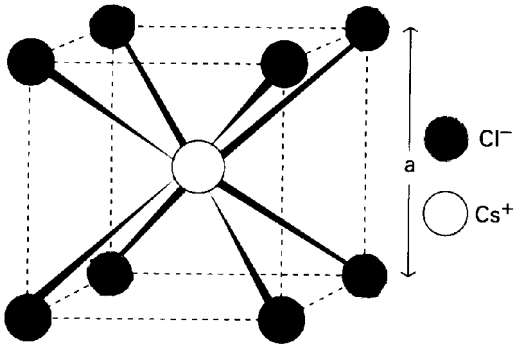


Projection des atomes de carbone sur un même plan parallèle à une face

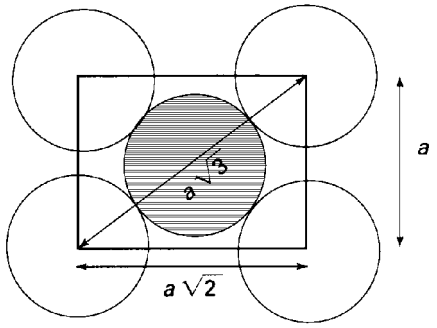
Les cristaux ioniques

Structure du type CsCl : chlorure de césium

Motif : 1 ion chlorure Cl^- + 1 ion césium Cs^+ de rayons : R(Cl^-) = 181 pm et R(Cs^+) = 169 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(Cl^-Cs^+) = $a\frac{\sqrt{3}}{2}$ = R(Cl^-) + R(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(Cl^-Cl^-) = a > 2 R(Cl^-) et d(Cs^+Cs^+) = a > 2 R(Cs^+)



Structure type chlorure de césium
a = 412 pm



Position des ions en contact sur un plan de coupe sécant

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'un 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 2 R (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 <=> cube simple ou primitif ;
- des atomes centrés sur les 8 sommets + 1 au centre du cube <=> cube centré ;
- des atomes centrés sur les 8 sommets + 6 au centre des faces <=> 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.

<u>Notion de sites interstitiels</u>

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 : $\mathbf{R_{cubique} > R_{octaédrique} > R_{tétraédrique}}$.

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 => site cubique : 8 atomes aux sommets du cube ;
- octaèdre => site octaédrique : 6 atomes aux centres des faces du cube ;
- tétraèdre => 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 m² de film photographique contenant 0,50 $g.m^{-2}$ d'argent.

- Après les traitements chimiques et la fusion, on obtient un lingot de volume $V = 38{,}1.10^{-6}\ m^3$.

- 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 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(Ag) et a. Calculer R(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, Ag = 107,86 $g.mol^{-1}$; Nombre d'Avogadro $Na = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$.

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

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 ($d_{C-C} = 2\ R_{cov}(C)$) 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 dus 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 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. $M(C) = 12{,}0\ g.mol^{-1}$

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 $kJ.mol^{-1}$;

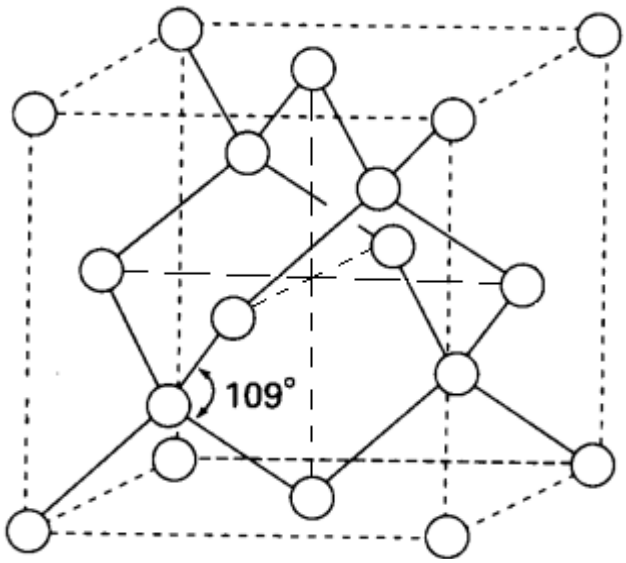
- les liaisons hydrogènes qui sont des interactions « coulombiennes » entre atomes d'hydrogènes ($\delta +$) de liaison O–H polaires et des doublets libres d'atomes électronégatifs O ($\delta -$), c'est le cas de l'eau à l'état liquide et solide. Dans ce type d'interaction les trois atomes O–H–O sont 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.

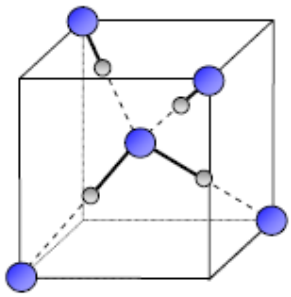
Celui-ci n'est pas situé au milieu de ces deux atomes d'oxygène.

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 H_2O. 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 (**<u>cube d'arête a/2</u>**) 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.

<u>Les cristaux ioniques</u>

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_{U-U} et d_{O-O}. Conclure.

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