



Structure de la matière et cristallographie

Prérequis

	Constitution de l'atome : noyau, électrons, numéro atomique Z , nombre de masse A	Lycée
	Notion d'élément chimique, isotopes	Lycée
	Lecture du tableau périodique, formule brute d'une molécule	Lycée

I Description de la matière à l'échelle atomique

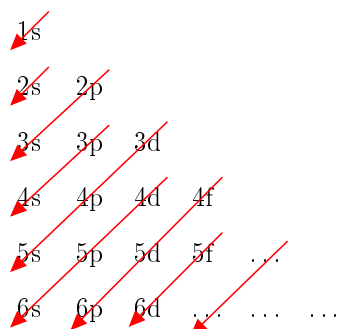
I.A Structure électronique de l'atome

À connaître

- ☐ les électrons d'un atome se répartissent en **couches** (numérotées par $n = 1, 2, 3, \dots$) puis en **sous-couches**, notées ns, np, nd, nf ;
- ☐ chaque sous-couche possède une capacité maximale d'électrons : $s \rightarrow 2, p \rightarrow 6, d \rightarrow 10, f \rightarrow 14$;
- ☐ la **configuration électronique** d'un atome indique la répartition de ses Z électrons dans les sous-couches, par ordre d'énergie croissante.

À connaître

Règle de Klechkowski : les sous-couches se remplissent par ordre croissant de $n + \ell$ (où ℓ vaut 0, 1, 2, 3 pour s, p, d, f respectivement) ; en cas d'égalité, la sous-couche de plus petit n se remplit en premier. L'ordre de remplissage usuel s'obtient en suivant les diagonales ci-dessous, de haut en bas :



Ce qui donne :

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, \dots$

À connaître

Une sous-couche est organisée en orbitales pouvant accueillir jusqu'à deux électrons :

sous couche s :

sous couche p :

--	--	--

sous couche d :

--	--	--	--	--

Au sein d'une même sous-couche, les électrons se répartissent en respectant deux règles qualitatives :

- ☐ **principe de Pauli** : une orbitale ne peut contenir que deux électrons, de spins opposés ($\uparrow\downarrow$);
- ☐ **règle de Hund** : les électrons occupent un maximum d'orbitales différentes avant de s'apparier, en adoptant des spins parallèles.

Exemple pour la sous-couche $2p^2$ (deux électrons à placer dans les trois cases de $2p$) :



(correct)



(correct)



(incorrect)

Savoir-faire

Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion à l'état fondamental à l'aide de la règle de Klechkowski.

Application 1 : Configuration électronique

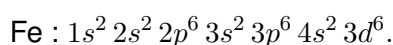
Énoncé

On considère les éléments fer (Fe, $Z = 26$) et soufre (S, $Z = 16$).

- ① Établir la configuration électronique de l'atome de fer dans son état fondamental, en appliquant la règle de Klechkowski. Identifier ses électrons de valence et ses électrons de cœur.
- ② Établir la configuration électronique de l'atome de soufre dans son état fondamental. Représenter, à l'aide de cases quantiques, le remplissage de sa sous-couche de valence $3p$, en justifiant à l'aide des règles de Pauli et de Hund.
- ③ L'ion Fe^{2+} se forme par perte de deux électrons à partir de l'atome de fer. En déduire la configuration électronique de l'ion Fe^{2+} , en précisant quels électrons sont perdus en priorité.

Solution

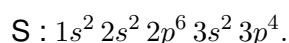
- ① En appliquant la règle de Klechkowski (remplissage par ordre croissant de $n + \ell$, puis de n croissant en cas d'égalité), les 26 électrons du fer se répartissent ainsi :



On vérifie que la somme des exposants vaut bien $2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 6 = 26$.

La couche externe correspond à $n = 4$ (sous-couche $4s$), et la sous-couche $3d$ est en cours de remplissage : les **électrons de valence** du fer sont donc les 8 électrons des sous-couches $4s$ et $3d$ ($4s^2 3d^6$). Les électrons des sous-couches $1s, 2s, 2p, 3s, 3p$ (soit 18 électrons) constituent les **électrons de cœur**, en configuration de gaz noble (celle de l'argon Ar).

- ② Pour le soufre ($Z = 16$), le remplissage de Klechkowski donne

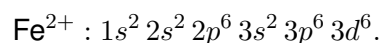


La sous-couche de valence $3p^4$ comporte 4 électrons à répartir dans les 3 cases quantiques de la sous-couche p . D'après la règle de Hund, les électrons occupent un maximum de cases différentes avec des spins parallèles avant de s'apparier ; le principe de Pauli limite chaque case à deux électrons de spins opposés. On obtient donc :



Une première case est donc doublement occupée (deux électrons de spins opposés, conformément à Pauli), tandis que les deux autres cases reçoivent chacune un seul électron, de même spin (conformément à Hund), avant tout appariement supplémentaire.

③ Lors de l'ionisation, un atome perd en priorité ses électrons les plus externes, c'est-à-dire ceux de plus grand n : ce sont donc les deux électrons de la sous-couche $4s$ qui sont perdus avant ceux de la sous-couche $3d$ (bien que $3d$ soit remplie après $4s$ selon Klechkowski, la sous-couche $4s$ devient énergétiquement moins stable que $3d$ une fois les électrons présents). On obtient ainsi



I.B Électrons de cœur et électrons de valence

À connaître

Les **électrons de valence** sont les électrons des couches les plus externes (dernière valeur de n , ainsi que les sous-couches $(n-1)d$ ou $(n-2)f$ en cours de remplissage) : ce sont eux qui interviennent dans les liaisons chimiques. Les autres électrons, plus proches du noyau, sont les **électrons de cœur**.

Savoir-faire

Identifier, dans une configuration électronique, les électrons de valence et les électrons de cœur.

Application 2 : Comptage des électrons de valence

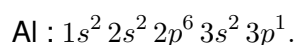
Énoncé

On souhaite déterminer le nombre d'électrons de valence de différents éléments, à partir de leur configuration électronique établie grâce à la règle de Klechkowski.

- ① L'aluminium Al a pour numéro atomique $Z = 13$. Établir sa configuration électronique à l'état fondamental, puis déterminer son nombre d'électrons de valence.
- ② Le sélénium Se a pour numéro atomique $Z = 34$. Établir sa configuration électronique à l'état fondamental. Identifier la couche de valence et la (ou les) sous-couche(s) en cours de remplissage, puis en déduire son nombre d'électrons de valence.
- ③ Comparer les méthodes utilisées aux questions précédentes : pourquoi le repérage des électrons de valence est-il plus délicat pour un élément des périodes 4 et suivantes que pour un élément des trois premières périodes ?

Solution

- ① En appliquant la règle de Klechkowski aux 13 électrons de l'aluminium, on remplit les sous-couches par ordre croissant de $n + \ell$:



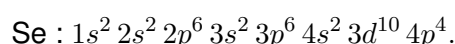
On vérifie que $2 + 2 + 6 + 2 + 1 = 13$.

L'aluminium appartenant aux trois premières périodes, sa couche de valence est simplement la couche externe, c'est-à-dire celle de plus grand n : ici $n = 3$. Les électrons de valence sont donc l'ensemble des électrons des sous-couches $3s$ et $3p$, soit



Les 10 électrons restants ($1s^2 2s^2 2p^6$) forment le cœur de l'atome.

② Pour le sélénium ($Z = 34$), le remplissage de Klechkowski donne



On vérifie que $2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 10 + 4 = 34$.

Ici, la couche externe (plus grand n) est la couche $n = 4$, qui regroupe les sous-couches $4s^2$ et $4p^4$. La sous-couche $3d^{10}$, bien qu'associée à $n = 3$, est intercalée dans l'ordre de remplissage *entre* $4s$ et $4p$: elle est cependant totalement remplie (10 électrons sur 10 possibles), et ne correspond donc plus à une sous-couche en cours de remplissage. Une sous-couche d totalement saturée se comporte alors comme une sous-couche de cœur, même si elle a été remplie après $4s$.

Les électrons de valence du sélénium sont donc uniquement ceux de la couche externe $n = 4$:



Tous les autres électrons, y compris les 10 électrons de la sous-couche $3d^{10}$ (désormais saturée), constituent les électrons de cœur.

③ Pour un élément des trois premières périodes, la dernière sous-couche remplie par la règle de Klechkowski correspond toujours à la plus grande valeur de n : la couche de valence se confond donc directement avec les dernières sous-couches écrites dans la configuration électronique, sans ambiguïté.

À partir de la période 4, l'ordre de remplissage de Klechkowski (qui suit $n+\ell$ croissant) intercale des sous-couches $(n-1)d$ ou $(n-2)f$ *après* la sous-couche ns de la nouvelle période, alors que ces sous-couches appartiennent à une couche n inférieure à la couche externe. Il faut alors distinguer deux cas :

- ☐ si la sous-couche $(n-1)d$ (ou $(n-2)f$) est **en cours de remplissage** (non saturée), elle fait partie des électrons de valence, au même titre que la couche externe $ns np$;
- ☐ si elle est déjà **totalement remplie** (cas du sélénium, avec $3d^{10}$ saturée), elle rejoint le cœur de l'atome, et seuls les électrons de la couche externe n restent des électrons de valence.

Le comptage des électrons de valence pour les périodes 4 et suivantes nécessite donc systématiquement de vérifier si la sous-couche d (ou f) intercalée est saturée ou non, ce qui n'est jamais nécessaire pour les trois premières périodes.

③ Classer les éléments X, Y et Z par électronégativité croissante, en justifiant à partir de leur position dans le tableau périodique.

Solution

① La période d'un élément correspond à la valeur de n de sa couche de valence, et sa colonne se lit à partir de la nature et du remplissage de ses sous-couches de valence.

- ☐ X : valence $3s^2 3p^5$, soit $n = 3$: X appartient à la **période 3**. La sous-couche p contient 5 électrons sur 6 possibles. X est dans la colonne 17 (halogènes)..
- ☐ Y : valence $4s^2$, soit $n = 4$: Y appartient à la **période 4**. La sous-couche s est saturée avec 2 électrons : Y appartient à la 2^e colonne (alcalino-terreux).
- ☐ Z : valence $2s^2 2p^4$, soit $n = 2$: Z appartient à la **période 2**. La sous-couche p contient 4 électrons sur 6 : Z se trouve dans la colonne 16.

② En complétant la configuration de cœur associée à chaque élément :

- ☐ X : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, soit $Z = 17$: il s'agit du **chlore (Cl)** ;
- ☐ Y : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$, soit $Z = 20$: il s'agit du **calcium (Ca)** ;
- ☐ Z : $1s^2 2s^2 2p^4$, soit $Z = 8$: il s'agit de l'**oxygène (O)**.

③ L'électronégativité augmente vers la droite d'une période et vers le haut d'une colonne :

$$\chi(\text{Ca}) < \chi(\text{Cl})$$

$$\chi(\text{Ca}) < \chi(\text{O}).$$

L'oxygène (Z, période 2, colonne 16) et le chlore (X, période 3, colonne 17) ne sont ni sur la même ligne ni sur la même colonne, sans échelle d'électronégativité, il est impossible de les comparer.

II.B Électronégativité

À connaître

L'**électronégativité** χ d'un élément mesure sa capacité à attirer vers lui les électrons d'une liaison chimique.

À connaître

Au sein du tableau périodique, l'électronégativité **augmente** de la gauche vers la droite sur une période, et **augmente** de bas en haut sur une colonne. Le fluor F est l'élément le plus électronégatif.

Savoir-faire

Comparer qualitativement l'électronégativité de deux éléments à partir de leur position dans le tableau périodique.

III Schéma de Lewis des molécules

III.A Règle de l'octet et du duet

À connaître

Dans une molécule, chaque atome (sauf exceptions) tend à s'entourer de 8 électrons (**règle de l'octet**) ou de 2 électrons pour l'hydrogène et l'hélium (**règle du duet**), en formant des liaisons covalentes ou en conservant des doublets non liants.

À connaître

Le **schéma de Lewis** d'une molécule représente tous les électrons de valence sous forme de doublets : doublets liants (entre deux atomes, notés par un trait) et doublets non liants (sur un seul atome).

Savoir-faire

Construire le schéma de Lewis d'une molécule. Méthode :

- ↪ compter le nombre total d'électrons de valence de tous les atomes de la molécule, en déduire le nombre de doublet ;
- ↪ répartir les atomes autour de l'atome central (le moins électronégatif, en général) avec leurs électrons de valence ;
- ↪ placer les doublets liants entre atomes liés pour respecter la règle de l'octet (nombre total d'électron autour de l'atome) ;
- ↪ les électrons restants forment des doublets non liants ;
- ↪ vérifier votre résultat.

Application 4 : Construction d'un schéma de Lewis

Énoncé

On souhaite établir le schéma de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone CO_2 , celui de l'ion ammonium NH_4^+ et enfin celui de HCN .

- ① Donner le nombre d'électrons de valence de l'atome de carbone C, de l'atome d'oxygène O, de l'atome d'azote N et de l'atome d'hydrogène H.
- ② En déduire le nombre total d'électrons de valence à répartir pour la molécule CO_2 , puis construire son schéma de Lewis en respectant la règle de l'octet pour chaque atome.
- ③ Déterminer le nombre total d'électrons de valence à répartir pour l'ion NH_4^+ (on n'oubliera pas de tenir compte de la charge), puis construire son schéma de Lewis.
- ④ Déterminer le nombre total d'électrons de valence à répartir pour l'ion HCN (on précise que C est au centre malgré que $\chi(\text{C}) < \chi(\text{N})$).

Solution

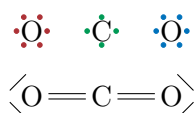
① Le nombre d'électrons de valence d'un atome se lit sur sa configuration électronique (ou directement sur sa colonne dans le tableau périodique) :

- ☐ carbone C ($1s^2 2s^2 2p^2$) : 4 électrons de valence ($2s^2 2p^2$) ;
- ☐ oxygène O ($1s^2 2s^2 2p^4$) : 6 électrons de valence ($2s^2 2p^4$) ;
- ☐ azote N ($1s^2 2s^2 2p^3$) : 5 électrons de valence ($2s^2 2p^3$) ;
- ☐ hydrogène H ($1s^1$) : 1 électron de valence.

② La molécule CO_2 comporte un atome de carbone et deux atomes d'oxygène, soit un nombre total d'électrons de valence

$$n_e = 4 + 2 \times 6 = 16 \text{ électrons, soit 8 doublets.}$$

Le carbone, moins électronégatif, est placé en position centrale, entouré des deux atomes d'oxygène. Pour que chaque atome respecte la règle de l'octet avec seulement 8 doublets disponibles, chaque oxygène doit être relié au carbone par une **double liaison** (deux doublets liants), et compléter son octet par deux doublets non liants :

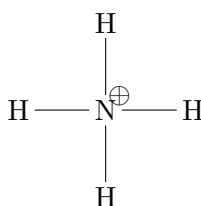


On vérifie : le carbone est entouré de 4 doublets liants (2 doubles liaisons), soit 8 électrons ; chaque oxygène est entouré de 2 doublets liants et 2 doublets non liants, soit 8 électrons également. Le compte total de doublets utilisés est bien 4 (liaisons) + 2 × 2 (non liants) = 8 doublets, soit 16 électrons.

③ L'ion NH_4^+ comporte un atome d'azote et quatre atomes d'hydrogène. La charge +1 traduit la perte d'un électron par rapport à l'ensemble des atomes neutres séparés, donc

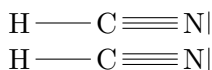
$$n_e = 5 + 4 \times 1 - 1 = 8 \text{ électrons, soit 4 doublets.}$$

L'azote, atome central, forme une liaison covalente avec chacun des quatre atomes d'hydrogène (qui respectent ainsi la règle du duet) : les 4 doublets disponibles sont entièrement utilisés comme doublets liants, et l'azote ne porte aucun doublet non liant :



L'azote est ainsi entouré de 4 doublets liants (règle de l'octet vérifiée), et porte la charge formelle $\oplus$ puisqu'il met en commun 4 doublets tout en n'ayant apporté que 5 électrons (au lieu des 5 électrons de valence usuels associés à 3 liaisons et un doublet non liant dans NH_3 neutre).

④



IV Liaison chimique et polarité des molécules

IV.A Liaison covalente et liaison ionique



À connaître

- ☐ une **liaison covalente** correspond à la mise en commun d'un doublet d'électrons entre deux atomes ;
- ☐ une liaison covalente est dite **pure** (ou non polarisée) si elle unit deux atomes de même électronégativité (ou très proche) : le doublet est alors également partagé ;
- ☐ si les deux atomes ont des électronégativités différentes, la liaison covalente est **polarisée** : le doublet est plus proche de l'atome le plus électronégatif ;

- une **liaison ionique** correspond, à la limite, à un transfert complet d'un ou plusieurs électrons d'un atome vers un autre (formation d'ions), lorsque la différence d'électronégativité est très grande.

Savoir-faire

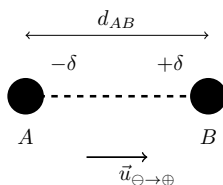
Prévoir le caractère pur, polarisé ou ionique d'une liaison à partir des électronégativités des atomes mis en jeu.

IV.B Moment dipolaire et polarité d'une molécule

À connaître

Une liaison polarisée entre deux atomes A et B tel que $\chi(A) > \chi(B)$, fait que A attire plus à lui les électrons de la liaison.

Ainsi, la charge n'est pas équilibrée sur la liaison, A porte une charge négative δ^- (surplus d'électrons) et B porte une charge positive δ^+ (déficit d'électrons). $+\delta + (-\delta) = 0$ la charge totale reste nulle, et $[\delta] = C$.



Cette délocalisation des charges entraîne que l'ensemble des deux molécules peut interagir avec un champ électrique caractérisé par le moment dipolaire de la molécule $\vec{p}$.

Le moment dipolaire d'une liaison est :

$$\vec{p} = \delta d_{AB} \vec{u}_{\ominus \rightarrow \oplus}$$

où

- $\rightsquigarrow d_{AB}$ est la distance entre A et B ;
- $\rightsquigarrow \delta$ est la charge partielle délocalisée de part-et-d'autre de la liaison ;
- $\rightsquigarrow \vec{u}_{\ominus \rightarrow \oplus}$ est un vecteur unitaire sans dimension dirigé de l'atome portant la charge partielle négative (ici A) vers celui portant la charge positive (ici B car $\chi(A) > \chi(B)$) ;
- $\rightsquigarrow [p] = C \cdot m = D$ (Debye).

À connaître

- Le moment dipolaire global d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de chacune de ses liaisons polarisées ;
- Une molécule est dite **polaire** si ce moment dipolaire résultant est non nul (exemple H_2O) ;
- Une molécule est dite **apolaire** dans le cas contraire - liaisons non polarisées (exemple O_2), ou polarisées mais dont la somme s'annule par symétrie (exemple CO_2) ;

À connaître

- ☐ Une molécule **protique** lorsqu'elle est susceptible de donner un H^+ à l'environnement (typiquement les acides) ;
- ☐ Une molécule ne pouvant pas céder de H^+ est dite **aprotique** ;

Savoir-faire

- ↪ Déterminer si une molécule est polaire ou apolaire à partir de sa géométrie et de la polarité de ses liaisons ;
- ↪ Déterminer si une molécule est protique ou aprotique

Application 5 : Polarité d'une molécule

Énoncé

On donne les électronégativités approchées suivantes (échelle de Pauling) : $\chi(H) = 2,2$; $\chi(C) = 2,6$; $\chi(O) = 3,4$; $\chi(Cl) = 3,2$. On s'intéresse aux molécules de dioxyde de carbone CO_2 (linéaire, $O = C = O$) et d'eau H_2O (coudée, angle $\widehat{HOH} \approx 104,5 \text{ deg}$).

- ① Pour chacune des liaisons C–O et O–H, préciser si elle est covalente pure, covalente polarisée, ou ionique. Justifier à partir des électronégativités données.
- ② Représenter, sur un schéma, le moment dipolaire associé à chaque liaison polarisée de CO_2 , puis justifier que le moment dipolaire résultant de la molécule est nul.
- ③ Représenter de même les moments dipolaires des deux liaisons O–H de la molécule d'eau, et justifier que la molécule d'eau est polaire. Préciser si l'eau est une molécule protique.

Solution

① La différence d'électronégativité entre les deux atomes d'une liaison permet de juger de son caractère :

- ☐ liaison C–O : $\Delta\chi = \chi(O) - \chi(C) = 3,4 - 2,6 = 0,8$;
- ☐ liaison O–H : $\Delta\chi = \chi(O) - \chi(H) = 3,4 - 2,2 = 1,2$.

Dans les deux cas, $\Delta\chi$ est non nul mais reste modéré (bien inférieur aux valeurs rencontrées pour une liaison ionique, typiquement $\Delta\chi \gtrsim 1,7$) : les deux liaisons sont donc des liaisons **covalentes polarisées**, l'oxygène portant la charge partielle négative $-\delta$ dans chaque cas (atome le plus électronégatif), et le carbone ou l'hydrogène portant la charge partielle positive $+\delta$.

② Dans CO_2 , chaque liaison C–O porte un moment dipolaire $\vec{p}$ orienté de l'atome d'oxygène (pôle $-$) vers l'atome de carbone (pôle $+$), donc dirigé vers le centre. La molécule étant **linéaire**, les deux moments dipolaires des liaisons C–O sont colinéaires, de même norme, mais de sens opposés :

$$\vec{p}_{\text{tot}} = \vec{p}_{C \rightarrow O_1} + \vec{p}_{C \rightarrow O_2} = \vec{0},$$

par symétrie de la géométrie linéaire. Le moment dipolaire résultant de CO_2 est donc nul : la molécule, bien que possédant des liaisons polarisées, est **apolaire**.

③ Dans la molécule d'eau, chaque liaison O–H porte un moment dipolaire orienté de l'hydrogène (pôle $+$) vers l'oxygène (pôle $-$). La molécule étant **coudée** (angle $\widehat{HOH} \approx 104,5 \text{ deg} \neq 180 \text{ deg}$), les deux moments dipolaires des liaisons O–H ne sont pas colinéaires et ne peuvent donc pas se compenser. Leur somme vectorielle

$$\vec{p}_{\text{tot}} = \vec{p}_{O \rightarrow H_1} + \vec{p}_{O \rightarrow H_2}$$

est non nulle, dirigée selon la bissectrice de l'angle $\widehat{HOH}$, vers l'atome d'oxygène. La molécule d'eau est donc **polaire**.

De plus, chacune de ses deux liaisons O–H est fortement polarisée (l'oxygène étant très électronégatif) : l'eau possède donc des liaisons O – H propices à la formation de liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau. L'eau est par conséquent une molécule **protique**.

V Cristallographie

V.A Description d'un cristal métallique

À connaître

Un cristal métallique est décrit par la répétition périodique d'une **maille**, motif élémentaire du réseau. Pour un cristal métallique, on modélise les atomes par des sphères dures identiques, en contact selon les directions de plus forte compacité.

À connaître

Grandeurs caractéristiques d'une maille :

- **population** n : nombre d'atomes appartenant en propre à la maille (un atome au sommet compte pour $1/8$, sur une arête pour $1/4$, sur une face pour $1/2$, à l'intérieur pour 1) ;
- **coordinance** : nombre de plus proches voisins d'un atome donné ;
- **compacité** $C = \frac{V_{\text{occupé}}}{V_{\text{maille}}}$: fraction du volume de la maille réellement occupée par les atomes ;
- **masse volumique** : $\rho = \frac{n m_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}}$, où $m_{\text{atome}} = \frac{M_{\text{atome}}}{N_A}$ (M : masse molaire atomique).

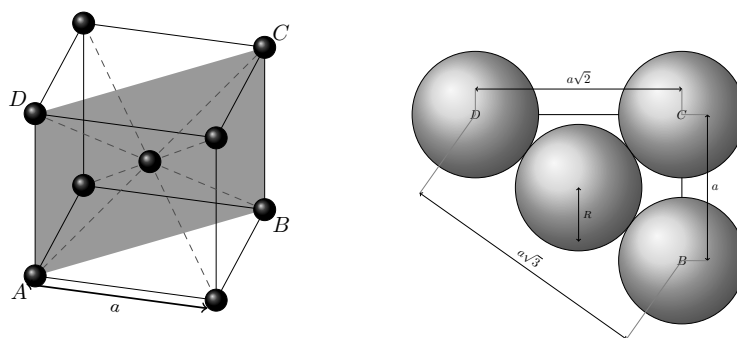
Savoir-faire

Établir la relation entre le paramètre de maille a et le rayon atomique R à partir de la condition de contact entre atomes.

V.B Structure cubique centrée (CC)

À connaître

Dans la maille **cubique centrée**, un atome occupe chaque sommet du cube et un atome occupe le centre du cube. Le contact a lieu le long de la **diagonale du cube**.



Savoir-faire

Représenter la maille cubique centrée. Retrouver les résultats suivants pour une maille CC :

- ☐ population : $n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes par maille ;
- ☐ coordinence : 8 ;
- ☐ relation entre a et R : la diagonale du cube, de longueur $a\sqrt{3}$, vaut $4R$ (deux rayons portés par l'atome de sommet, plus le diamètre de l'atome central), soit $a\sqrt{3} = 4R$;
- ☐ compacité : $C = \frac{nV_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$.

Application 6 : Maille cubique centrée

Énoncé

Le fer α cristallise, à température ambiante, selon une structure cubique centrée (CC), de paramètre de maille $a = 286$ pm. On modélise les atomes de fer par des sphères dures de rayon R , en contact selon la diagonale du cube. On donne la masse molaire du fer $M = 56,0$ g·mol⁻¹ et la constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹.

- ① Représenter la maille cubique centrée et déterminer sa population n (nombre d'atomes par maille) ainsi que sa coordinence.
- ② Établir la relation entre le paramètre de maille a et le rayon atomique R . En déduire la valeur numérique de R .
- ③ Calculer la compacité C de cette structure, puis la masse volumique ρ du fer α . Comparer la valeur obtenue à la valeur tabulée $\rho_{\text{exp}} = 7,87 \times 10^3$ kg·m⁻³.

Solution

① La maille cubique centrée comporte un atome à chacun des 8 sommets du cube, et un atome supplémentaire au centre du cube. Chaque atome de sommet est partagé entre 8 mailles voisines (contribution 1/8 à la maille), tandis que l'atome central appartient en propre à la maille (contribution 1). La population de la maille est donc

$$n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ atomes par maille.}$$

L'atome central est en contact avec les 8 atomes de sommets : la **coordinence** de la structure CC est donc 8.

② Le contact entre atomes a lieu le long de la **grande diagonale du cube**, qui relie deux sommets opposés en passant par le centre. Cette diagonale, de longueur $a\sqrt{3}$ (théorème de Pythagore généralisé en trois dimensions), est parcourue par : un rayon de l'atome de sommet, le diamètre de l'atome central, puis un rayon de l'atome de sommet opposé, soit

$$a\sqrt{3} = R + 2R + R = 4R \quad \Rightarrow \quad R = \frac{a\sqrt{3}}{4}.$$

Numériquement,

$$R = \frac{286 \times \sqrt{3}}{4} \approx 124 \text{ pm.}$$

③ La compacité est le rapport entre le volume occupé par les $n = 2$ atomes de la maille et le volume de la maille a^3 :

$$C = \frac{n \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}.$$

En substituant $R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$, soit $R^3 = \frac{3\sqrt{3}}{64}a^3$, il vient

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi \times \frac{3\sqrt{3}}{64}a^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68.$$

La structure CC occupe donc environ 68 % du volume disponible.

La masse volumique du fer α s'obtient en répartissant la masse des $n = 2$ atomes de la maille sur son volume a^3 :

$$\rho = \frac{n m_{\text{atome}}}{a^3} = \frac{n M}{N_A a^3}.$$

Numériquement, avec $a = 286 \times 10^{-12} \text{ m}$,

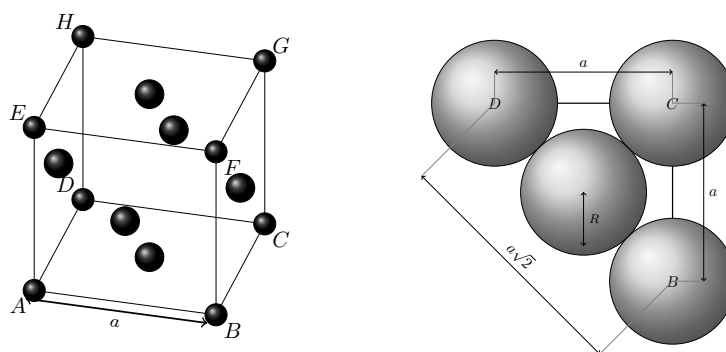
$$\rho = \frac{2 \times 56,0 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times (286 \times 10^{-12})^3} \approx 7,9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Cette valeur est en très bon accord avec la valeur expérimentale $\rho_{\text{exp}} = 7,87 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, ce qui valide le modèle des sphères dures pour décrire le cristal de fer α .

V.C Structure cubique à faces centrées (CFC)

À connaître

Dans la maille **cubique à faces centrées**, un atome occupe chaque sommet du cube et un atome occupe le centre de chacune des six faces. Le contact a lieu le long de la **diagonale d'une face**.



À connaître

Représenter la maille cubique faces centrées. Retrouver les caractéristiques suivantes :

- ☐ population : $n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes par maille ;
- ☐ coordinence : 12 ;
- ☐ relation entre a et R : la diagonale d'une face, de longueur $a\sqrt{2}$, vaut $4R$, soit $a\sqrt{2} = 4R$;
- ☐ compacité : $C = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,74$ (structure la plus compacte parmi les structures cubiques).

 Savoir-faire

Établir la population, la coordinence, la relation $a-R$ et la compacité d'une maille cubique à faces centrées, et comparer à la structure cubique centrée.

 Application 7 : Maille cubique à faces centrées
Énoncé

Le cuivre cristallise selon une structure cubique à faces centrées (CFC), de paramètre de maille $a = 361$ pm. On modélise les atomes de cuivre par des sphères dures de rayon R , en contact selon la diagonale d'une face du cube. On donne la masse molaire du cuivre $M = 63,5$ g·mol⁻¹ et la constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹.

- ① Représenter la maille cubique à faces centrées et déterminer sa population n ainsi que sa coordinence.
- ② Établir la relation entre le paramètre de maille a et le rayon atomique R . En déduire la valeur numérique de R , et la comparer à la valeur trouvée pour le fer α (structure CC) dans l'application précédente.
- ③ Calculer la compacité C de la structure CFC, puis la masse volumique ρ du cuivre. Comparer la compacité obtenue à celle de la structure cubique centrée.
- ④ (Hors-programme) Dans la maille CFC, un site octaédrique se situe par exemple au centre du cube. Sachant que la condition géométrique de contact y impose $a = 2(R + r_{\text{oct}})$, exprimer puis évaluer numériquement le rayon maximal r_{oct} d'un atome pouvant s'insérer dans ce site sans déformer le réseau.

Solution

① La maille cubique à faces centrées comporte un atome à chacun des 8 sommets du cube, et un atome au centre de chacune des 6 faces. Un atome de sommet est partagé entre 8 mailles (contribution 1/8), tandis qu'un atome de face est partagé entre 2 mailles (contribution 1/2). La population de la maille est donc

$$n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 1 + 3 = 4 \text{ atomes par maille.}$$

Chaque atome est en contact avec 12 plus proches voisins (par exemple, l'atome au centre d'une face est en contact avec les 4 atomes de sommets de cette face les plus proches, ainsi qu'avec les atomes centraux des 4 faces adjacentes et des 4 faces des mailles voisines selon la même logique) : la **coordinence** de la structure CFC est donc 12.

② Le contact entre atomes a lieu le long de la **diagonale d'une face** du cube, de longueur $a\sqrt{2}$. Cette diagonale est parcourue par : un rayon de l'atome de sommet, le diamètre de l'atome centré sur la face, puis un rayon de l'atome de sommet opposé sur cette même face, soit

$$a\sqrt{2} = R + 2R + R = 4R \quad \Rightarrow \quad R = \frac{a\sqrt{2}}{4}.$$

Numériquement,

$$R = \frac{361 \times \sqrt{2}}{4} \approx 128 \text{ pm.}$$

Cette valeur est très proche du rayon trouvé pour le fer α ($R \approx 124$ pm) : les rayons atomiques métalliques sont en effet du même ordre de grandeur (une centaine de picomètres) pour des éléments voisins dans le tableau périodique ; la différence observée ici reflète à la fois la nature chimique différente des deux éléments (Fe et Cu) et le type de structure cristalline adopté.

③ La compacité de la structure CFC s'écrit

$$C = \frac{n \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}.$$

En substituant $R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$, soit $R^3 = \frac{2\sqrt{2}}{64}a^3 = \frac{\sqrt{2}}{32}a^3$, il vient

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi \times \frac{\sqrt{2}}{32}a^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,74.$$

La compacité de la structure CFC ($\approx 0,74$) est supérieure à celle de la structure CC ($\approx 0,68$) : la structure CFC est donc plus compacte, ce qui en fait, avec la structure hexagonale compacte, l'une des structures d'empilement les plus denses possibles pour des sphères identiques.

La masse volumique du cuivre s'obtient de la même façon que pour le fer :

$$\rho = \frac{n M}{N_A a^3} = \frac{4 \times 63,5 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times (361 \times 10^{-12})^3} \approx 8,9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3},$$

valeur cohérente avec la masse volumique usuellement tabulée pour le cuivre.

④ La condition de contact géométrique donnée, $a = 2(R + r_{\text{oct}})$, traduit le fait que l'atome inséré au centre du cube touche les atomes situés au centre de chaque face, séparés du centre par une distance $a/2$. On en déduit

$$r_{\text{oct}} = \frac{a}{2} - R.$$

En exprimant a en fonction de R à l'aide de la relation $a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2} R$, on obtient

$$r_{\text{oct}} = \frac{2\sqrt{2} R}{2} - R = (\sqrt{2} - 1) R \approx 0,41 R.$$

Numériquement, avec $R \approx 128 \text{ pm}$,

$$r_{\text{oct}} \approx 0,41 \times 128 \approx 53 \text{ pm}.$$

Ce rayon, nettement plus petit que celui des atomes du réseau, explique pourquoi seuls de petits atomes (hydrogène, carbone) peuvent s'insérer dans les sites interstitiels d'un cristal métallique sans le déformer significativement.

V.D Sites interstitiels (hors-programme)

À connaître

Entre les atomes d'un cristal métallique subsistent des espaces vides, appelés **sites interstitiels**, susceptibles d'accueillir de petits atomes ou ions étrangers (cas des alliages, ou de l'insertion d'hydrogène ou de carbone dans un métal).

À connaître

- ☐ un **site octaédrique** est entouré de 6 atomes premiers voisins disposés aux sommets d'un octaèdre ;
- ☐ un **site tétraédrique** est entouré de 4 atomes premiers voisins disposés aux sommets d'un tétraèdre ;
- ☐ à chaque type de site est associé un **rayon maximal** r_{max} de la sphère interstitielle pouvant s'y insérer sans déformer le réseau, déterminé par une condition géométrique de contact avec les atomes voisins.

 À connaître

Dans la structure CFC : 4 sites octaédriques et 8 sites tétraédriques par maille, avec $r_{\text{oct}} \approx 0,41 R$ et $r_{\text{tet}} \approx 0,22 R$ (R : rayon de l'atome du réseau).