

Chapitre AM1 : Molécules et cristaux

Introduction

Le nom “molécule” provient du latin scientifique *molecula*, diminutif du nom latin *moles*, se traduisant par “masse”. Le concept de molécule, sous sa forme actuelle, a été présenté la première fois en 1811 par AVOGADRO, qui a su surmonter la confusion faite à cette époque entre atomes et molécules, en raison des “lois des proportions définies et multiples” de John DALTON (1803-1808).

Une molécule est une structure de base de la matière. L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) définit la molécule comme “une entité électriquement neutre comprenant plus d'un atome”. Cet assemblage chimique électriquement neutre d'au moins deux atomes, différents ou non, peut exister à l'état libre, et représente la plus petite quantité de matière possédant les propriétés caractéristiques de la substance considérée.

Les molécules constituent des agrégats atomiques liés par des forces de valence (liaisons covalentes) et elles conservent leur individualité physique. Des forces plus faibles, telles les liaisons hydrogène et celles de type VAN DER WAALS, les maintiennent à proximité les unes des autres à l'état liquide et/ou solide. L'assemblage d'atomes constituant une molécule n'est pas définitif : il est susceptible de subir des modifications, c'est-à-dire de se transformer en une ou plusieurs autres molécules. Une telle transformation est appelée réaction chimique.

Un cristal est un solide dont les constituants (atomes, molécules ou ions) sont assemblés de manière régulière, par opposition au solide amorphe (le verre, par exemple). Par régulier, on veut généralement dire qu'un même motif est répété à l'identique un grand nombre de fois selon un réseau régulier, la plus petite partie du réseau permettant de recomposer l'empilement étant appelée une maille.

L'observation des cristaux est loin d'être récente. Déjà les Égyptiens connaissaient la turquoise, et les gemmes (diamant, saphir, émeraude, rubis) étaient très appréciés au temps de l'antiquité. STRABON invente le mot *Krystallos* pour désigner le quartz. Il est évident que les cristaux ont toujours fasciné tant par leur aspect translucide et coloré que par leur forme facettée. Ces deux aspects sont intimement liés aux propriétés physiques propres aux cristaux et au fait qu'ils soient ordonnés. Cependant cet ordre est resté fort longtemps incompris.

À partir de la fin du XVIII^e siècle, l'approche que l'on va avoir du monde cristallin sera d'ordre purement géométrique, inspirée en cela par l'extrême rigidité du monde minéral. Domaine réservé tout d'abord aux naturalistes, la cristallographie va prendre son envol en France essentiellement au cours des XIX^e et XX^e siècles et sera marquée principalement par trois figures : Jean-Baptiste ROMÉ DE L'ISLE, René Just HAÛY et Auguste BRAVAIS.

Objectifs du chapitre

- Décrire les entités chimiques moléculaires à l'aide de schémas de LEWIS et du modèle de la liaison covalente localisée à l'aide de la règle de l'octet.
- Étudier le modèle du cristal parfait sur des exemples de cristaux métalliques, ioniques et covalents.

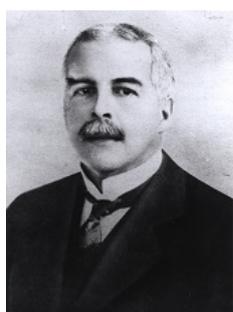
Capacités exigibles

Établir un ou des schémas de LEWIS pertinent(s) pour une molécule ou un ion constitué des éléments C, H, O et N.
 Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques.
 Déterminer la formule chimique qui représente un cristal parfait, sa structure étant donnée.
 Déterminer la valeur de la masse volumique d'un cristal parfait.

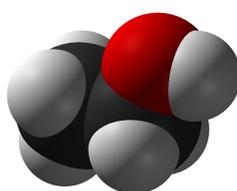
Validé ?



AVOGADRO



LEWIS

Ethanol C₂H₅OH

BRAVAIS



Cristal

I Atomes, éléments chimiques et structure électronique

I.1 Atomes et éléments chimiques

Définition – Atomes et éléments chimiques

- Un **atome** est constitué d'un **noyau** chargé positivement, formé de protons et de neutrons (les nucléons), autour duquel résident des **électrons** chargés négativement, formant le nuage électronique.
- Les atomes comportant un même nombre Z de protons forment une famille qui correspond à un même **élément chimique**. Le nombre Z correspond au **numéro atomique**, également appelé **nombre de charge**. À chaque élément correspond un **symbole** particulier.
- Le nombre de neutrons d'un atome peut varier pour un même élément. On parle alors de noyaux **isotopes**. On appelle **nombre de masse**, noté A , le nombre de protons + neutron d'un atome.

Propriété – Masse atomique, masse molaire

- Pour un atome X donné, la masse atomique $m(X)$, exprimé en u ($1 \text{ u} = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$), et la masse molaire $M(X)$, exprimé en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, ont la même valeur numérique.
- Dans une assez bonne approximation, $m(^A X) \simeq A \times 1 \text{ u}$ et $M(^A X) = A \times 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

I.2 Structure électronique des éléments

On classe l'ensemble des éléments chimiques dans un tableau appelé classification périodique des éléments (CPE). La périodicité du tableau provient des propriétés quantiques du cortège électronique.

Propriété – Structure électronique des éléments

- Les électrons d'un atome se répartissent dans des **orbitales atomiques** en formant des **couches électroniques** numérotées, elles mêmes constituées de **sous-couches électroniques** numérotées. Les électrons remplissent orbitales, couches et sous-couches dans un ordre précis correspondant à une **énergie croissante** des orbitales.
- Chaque **ligne** de la CPE (période) correspond à une couche électronique donnée. Chaque **bloc** du tableau correspond à une sous-couche atteinte.
- Les électrons du cortège d'un atome sont plus ou moins liés à celui-ci. On distingue :
 - les **électrons de cœur**, très liés au noyau et peu susceptibles d'être échangés, correspondant aux couches remplies.
 - les **électrons de valence**, peu liés au noyau et susceptibles d'être échangés, correspondent à la dernière couche non remplie.

Pour déterminer le nombre d'électron de valence d'un élément, il suffit en général de compter sa position dans la ligne où il se trouve.

Remarques :

- Grossièrement, plus le numéro de la couche est élevé, plus la distance séparant l'électron du noyau est grande.
- Le numéro de la sous-couche détermine la géométrie, ou symétrie, de l'orbitale.

Définition – Atomes et ions

- Un **ion** est un édifice issu d'un atome et présentant un excès d'électrons ou un défaut d'électrons. On parle alors d'**anion**, chargé \ominus , ou de **cation**, chargé \oplus .
- Un atome a tendance à gagner ou perdre des électrons afin d'obtenir la configuration électronique du gaz noble le plus proche (toutes les couches remplies, plus d'électrons de valence).
Ex : $[\text{Cl}^-] = [\text{Ar}]$ et $[\text{Na}^+] = [\text{Ne}]$.
- Lorsque ce n'est pas possible, un atome a tendance à former des ions de manière à vider ou remplir ses sous-couches de valence.
Ex : Fe^{2+} remplit la sous-couche $3d$.

II Molécules

La plupart des matériaux qui nous entourent ne sont pas des corps simples. Ils sont en général constitués de **molécules** ou des **cristaux**, assemblages d'atomes. Les molécules peuvent ensuite interagir entre elles pour former des structure macro-moléculaires.

II.1 Différents types de liaisons chimiques

Définition – Liaison chimique

Une **liaison chimique** est une interaction électrique attractive à courte distance entre entités chimiques (atomes, molécules ou ions) afin de former un composé chimique plus complexe.

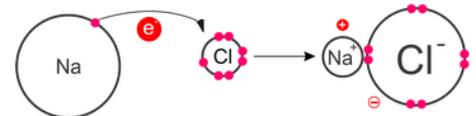
Remarque : Si la liaison chimique résulte d'une interaction attractive, on explique la stabilité des entités chimiques par une **répulsion** électrique à courte portée entre les cortèges électroniques de cœur, puis à très courte portée **entre les noyaux**, chargés positivement. L'équilibre entre attraction et répulsion détermine la distance entre entités chimiques.

Propriété – Types de liaisons

On distingue quatre types de liaisons chimiques :

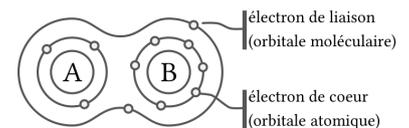
- La **liaison ionique** est une interaction électrostatique (coulombienne) entre ions de charges opposées : l'anion capte complètement un électron fourni par le cation. Dans ce cas, les charges électriques sont parfaitement localisées au niveau des ions.

Ex : cristal de sel NaCl.



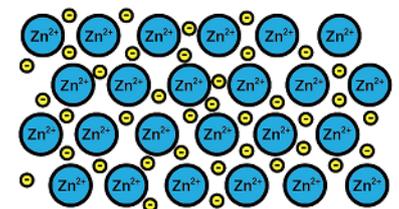
- La **liaison covalente** résulte de la mise en commun d'électrons entre atomes. D'origine quantique, elle s'explique par une diminution de l'énergie des orbitales de valence lors du partage d'électrons : on parle alors d'**orbitales moléculaires**.

Ex : presque toutes les molécules, H₂O, O₂, N₂, CO₂,...



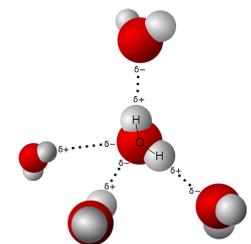
- La **liaison métallique** résulte de la création d'un "gaz" d'électrons libres délocalisés, libérés par les atomes et pouvant se déplacer librement entre les cations ainsi créés. D'origine quantique, il s'agit d'une sorte de liaison covalente généralisée sur un très grand nombre d'atomes. De la forte mobilité des électrons libres résulte la conductivité thermique et électrique des métaux.

Ex : les corps simples métalliques (Cu, Fe) et de nombreux alliages.



- Les **liaisons faibles** (liaisons dipolaires de VAN DER WAALS et liaison hydrogène) sont des liaisons entre **molécules polaires** déjà formées. D'origine dipolaire électrique, elles résultent de l'inégale répartition spatiale des électrons au sein des molécules. D'intensité plus faibles que les trois précédentes, elles sont toutefois largement responsables de la cohésion de la matière à notre échelle.

Ex : eau liquide ou glace.



Remarque : en toute rigueur, on ne parlera de molécules que dans le cas de liaisons covalentes.

II.2 Modèle de Lewis

Ce modèle, élaboré au début du XX^e siècle par le chimiste américain Gilbert LEWIS, part du principe que la liaison covalente est due à un **partage d'électrons entre atomes**. Les électrons concernés sont ceux qui sont le moins fortement liés aux atomes, c'est-à-dire les **électrons de valence**.

2.a Atomes et ions monoatomiques

LEWIS propose un symbolisme graphique pour représenter l'occupation des orbitales atomiques de valence. Au-delà de la première période, chaque atome des blocs *s* et *p* possède jusqu'à **8 électrons de valence**, répartis sur 4 orbitales atomiques de valence. Une orbitale peut être pleine $\uparrow\downarrow$, à moitié remplie \uparrow ou vacante — .

Définition – Symboles de LEWIS

- On représente chacune des 4 orbitales de valence autour du symbole A de l'élément.
- Lorsqu'une orbitale est remplie, on parle de **doublet non-liant**. Lorsqu'elle est à moitié remplie, on parle d'**électron célibataire**. Vide, on dit qu'elle est **vacante**.

| | | | |
|-------------|----------------------|------------|------|
| Remplissage | $\uparrow\downarrow$ | \uparrow | — |
| Symbole | $A $ | $A\cdot$ | $A $ |

Remarque : parfois, on ne représente simplement pas les orbitales vacantes.

Méthode – Représentation de LEWIS d'atomes et d'ions monoatomiques

1. Déterminer le nombre d'électrons de valence de l'atome ou de l'ion selon sa position dans la CPE.
2. Représenter et remplir les 4 orbitales de valence en favorisant les électrons célibataires.
3. Appliquer le symbolisme de LEWIS.

Exemples :

**2.b Liaison covalente et doublet liant**

L'échange d'électrons de valence entre atomes est à l'origine de la force intramoléculaire qui **lie** les atomes entre eux au sein d'une molécule.

Définition – Doublet liant

- Deux atomes $A\cdot$ et $\cdot B$ présentant chacun un électron célibataire peuvent former une liaison covalente $A-B$ en partageant ces deux électrons. Il en résulte un **doublet liant** entre les atomes.
- Les électrons du doublet liant font partie de la **couche de valence des deux atomes A et B**.
- Certaines molécules font apparaître une double liaison $A=B$ ou même une triple liaison $A\equiv B$.

La longueur ℓ de la liaison augmente avec la taille des atomes et diminue avec la multiplicité.

| | | | | |
|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| Liaison | H – F | H – Cl | H – Br | H – I |
| $\ell(\text{pm})$ | 92 | 127 | 141 | 161 |

| | | | |
|-------------------|-------|-------|--------------|
| Liaison | C – C | C = C | C \equiv C |
| $\ell(\text{pm})$ | 154 | 134 | 120 |

Remarques :

- Une fois la molécule établie, il est impossible de savoir de quel atome provient un électron : le symbole de la liaison est donc symétrique.
- La mécanique quantique précise que les électrons qui participent à la liaison covalente se trouvent sur une même orbitale moléculaire qui est délocalisée sur et entre les deux atomes. Cette réalité est simplifiée dans le modèle de LEWIS qui représente une liaison covalente localisée entre les deux atomes.
- Dans certains cas, les deux électrons d'une liaison covalente proviennent d'un seul des deux atomes : on parle de liaison de coordination.

II.3 Entités moléculaires stables – règle de l'octet

Nous avons vu que la plupart des ions monoatomique formés cherchent à s'approcher de la configuration électronique des gaz rares les plus proches, c'est-à-dire qu'ils cherchent à remplir leur couche de valence. Cette règle empirique s'applique également dans les édifices moléculaires.

Propriété – Règle de l'octet

Dans la plupart des entités chimiques stables constituées d'éléments des blocs s et p , les atomes forment des liaisons covalentes afin de remplir leur couche de valence. Celle-ci pouvant contenir 8 électrons (ns^2np^6), on parle de **règle de l'octet**.

Compléments :

- Pour remplir sa couche de valence $1s$, l'hydrogène n'a besoin de former qu'une liaison simple. Avec l'hélium, on dit qu'il vérifie la **règle du duet**.
- Il s'agit d'une règle empirique. Certaines édifices peuvent présenter une **lacune** en électrons (atome s'entourant de moins d'un octet) tandis que d'autres présenteront une **hypervalence** (atome s'entourant de plus qu'un octet).

On peut retenir le tableau bilan :

| Éléments | 2 ^e période | 3 ^e période |
|--------------|------------------------|------------------------|
| Octet | Systématique | Majoritairement |
| Lacune | Extrêmement rare | Rare |
| Hypervalence | Impossible | Souvent |

Méthode – Représentation de LEWIS

1. À partir de la formule brute, faire l'inventaire des atomes en présence et de leurs électrons de valence.
2. Compter le nombre total n_v d'électrons de valence disponibles et en déduire le nombre $n_v/2$ de doublets.
3. Proposer un squelette de la molécule en reliant les atomes avec un seul doublet liant. Les atomes avec le plus d'électrons célibataires sont souvent au centre. Le noyau et les électrons de cœur sont représentés par le symbole chimique de l'élément.
4. Placer les doublets restants (liants ou non-liants) de sorte que les éléments vérifient au mieux la règle de l'octet. Penser aux liaisons multiples.
5. Déterminer les charges formelles portées par chaque atome et les représenter par \oplus ou \ominus .

Remarques :

- Si n_v est impair, cela veut dire qu'il restera un électron célibataire : un tel édifice est appelé un radical. Nous traiterons ce cas dans un paragraphe ultérieur.
- Pour la forme du squelette, retenir qu'une molécule est généralement symétrique, qu'elle possède souvent un atome central auquel les autres sont liés et que les molécules cycliques sont rares (si c'est le cas, le cycle compte presque toujours 5 ou 6 atomes).
- L'hydrogène ne peut effectuer qu'une seule liaison : il se trouvera nécessairement en bout de chaîne.
- La représentation de LEWIS ne prend pas en compte la structure tridimensionnelle des molécules.

Exemples :

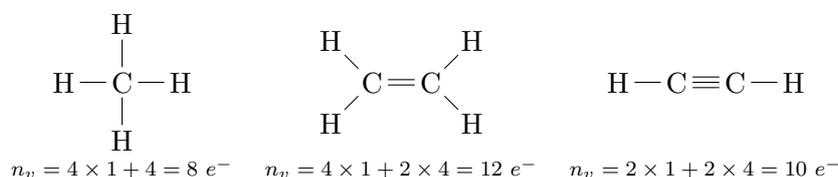
- * L'**hydrogène** possède un électron de valence : $\text{H}\cdot$ Il ne peut effectuer qu'une **liaison covalente**.

À l'état naturel, il forme le gaz dihydrogène H_2 , gaz très léger et inflammable : $\text{H} - \text{H}$.

- * Le **carbone** possède 4 électrons de valence. Généralement, ces électrons ne sont pas appariés $\cdot\overset{\circ}{\text{C}}\cdot$.

Le carbone peut effectuer **4 liaisons covalentes**. À l'état naturel, il se présente sous la forme de cristaux (graphite, diamant).

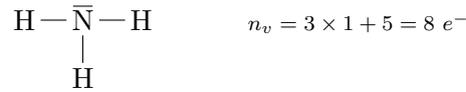
Le carbone est à la base de la chimie organique, il peut former des simples, doubles ou triples liaisons. On le retrouve par exemple dans le méthane CH_4 , combustible gazeux naturel, l'éthène C_2H_4 ou encore l'éthyne C_2H_2 (également nommé acétylène).



★ L'**azote** possède 5 électrons de valence. Généralement, il présente un seul doublet non-liant $|\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}|$.

L'azote peut effectuer **3 liaisons covalentes**. À l'état naturel, il forme le gaz diazote N_2 , principal constituant de l'air avec une concentration de 78% en volume : $|\text{N}\equiv\text{N}|$

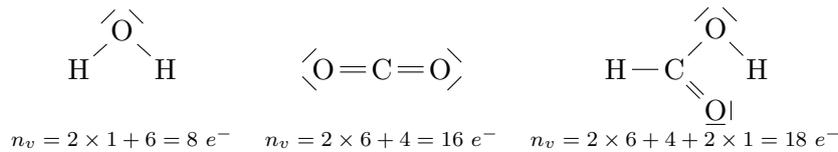
On le retrouve par exemple dans l'ammoniac NH_3 , un des composés les plus synthétisés au monde, utilisé comme réfrigérant et pour la synthèse de nombreux autres composés (dont un des engrais) :



★ L'**oxygène** possède 6 électrons de valence. Généralement, il présente deux doublets non-liant $|\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}|$.

L'oxygène peut effectuer **2 liaisons covalentes**. À l'état naturel, il forme le gaz dioxygène O_2 $:\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}=\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}:$

On le retrouve par exemple dans l'eau H_2O , dans le dioxyde de carbone CO_2 , gaz utilisé dans le métabolisme des végétaux pour produire de la biomasse à travers la photosynthèse et synthétisé lors de la respiration des organismes ou dans l'acide méthanoïque HCOOH :



On peut retenir que la molécule d'eau est "coudée" à cause de la répulsion exercée par les doublets non-liants. L'angle entre les deux hydrogènes est de $104,5^\circ$.

Remarque : Les molécules ne forment généralement pas de cycles à 3 ou 4 atomes, la répulsion électronique étant alors trop importante.

II.4 Charge formelle et ions

Définition – charge formelle

• Dans une molécule, il est courant qu'un atome se trouve entouré en moyenne d'un nombre n_m d'électrons différent du nombre n_v d'électrons de valence qu'il possédait seul.

Un excès ou déficit relatif de charge sur un atome d'une molécule est appelé **charge formelle** $q_f = n_v - n_m$ au niveau de l'atome en question. On représente les charges formelles par des \oplus ou \ominus à côté de l'atome.

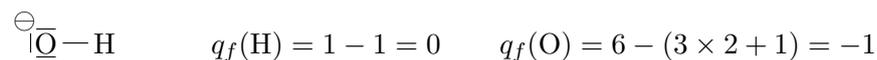
• Pour compter le nombre n_m d'électrons autour d'un atome dans la molécule, on considère que :

- Les électrons d'un doublet liant se partagent de manière égale : un par atome.
- Les électrons d'un doublet non-liant appartiennent totalement à l'atome qui le porte.
- Un électron célibataire appartient totalement à l'atome qui le porte.

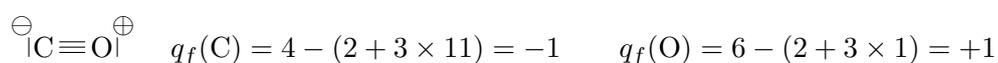
• La charge totale de la molécule est la somme des charges formelles des différents atomes : $q_{\text{molec}} = \sum_i q_{f,i}$.
Si la charge totale est non nulle, la molécule est **ionique**.

Exemples :

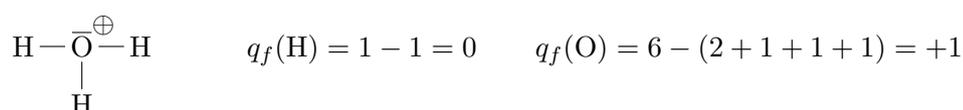
★ **Ion hydroxyde** OH^- : $n_v = (1 + 6) - 1 = 8 e^-$ à placer. La formule est donc :



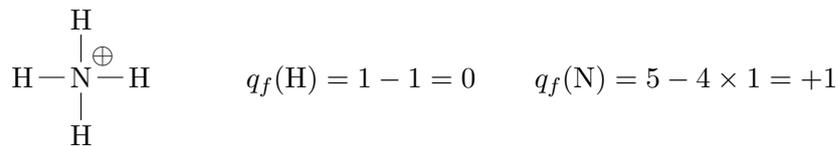
★ **Monoxyde de carbone** CO : $n_v = 4 + 6 = 10 e^-$ à placer. La formule est donc :



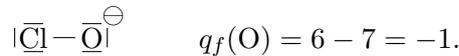
★ **Ion oxonium** H_3O^+ : $n_v = 3 \times 1 + 6 - 1 = 8 e^-$ à placer. La formule est donc :



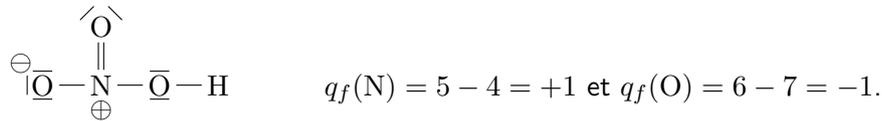
★ **Ion ammonium** NH_4^+ : $n_v = 4 \times 1 + 5 - 1 = 6 e^-$ à placer. La formule est donc :



★ **L'ion hypochlorite** ClO^- : $n_v = 7 + 6 + 1 = 14 e^-$. La formule est donc :



★ **Acide nitrique** HNO_3 : $n_v = 5 + 3 \times 6 + 1 = 24 e^-$ à placer. La formule est donc :



Méthode – Compléments à la représentation de LEWIS

Lorsque plusieurs représentations de LEWIS sont possibles, on retiendra prioritairement celle qui, dans l'ordre :

1. vérifie au mieux la règle de l'octet (le moins de lacunes ou d'hypervalence),
2. comporte le moins de charges formelles sur différents atomes (la séparation de charges est peu stable),
3. pour laquelle les charges formelles sont en accord avec l'électronégativité des atomes (charge \ominus sur les atomes les plus électronégatifs).

II.5 Exceptions à la règle de l'octet

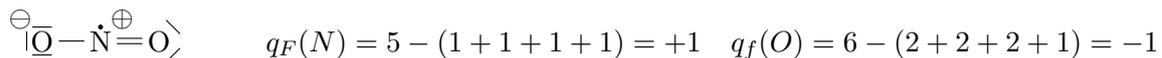
5.a Radicaux

Définition – Radical

Lorsque le nombre d'électrons de valence d'un composé est impair, l'édifice présentera un atome avec un électron non apparié. On dit que l'édifice est un **radical**. Les radicaux sont extrêmement réactifs

Exemple :

★ **Dioxyde d'azote** NO_2 : $n_v = 5 + 2 \times 6 = 17 e^-$ à placer. La formule est donc :



On constate également que l'azote est entouré de 7 électrons. La règle du nombre d'électrons pour les radicaux est bien respectée.

5.b Composés lacunaires ou hypervalents (HP)

Définition – Lacune et hypervalence

- Certains composés présente une **lacune** électronique.
- À partir de la troisième période, les atomes des molécules peuvent s'entourer de plus de 8 électrons via les sous-couches d : on parle d'**hypervalence**. En pratique, le phosphore P et le soufre S peuvent s'entourer de 4 à 6 doublets de valence et les halogènes (Cl, Br, I) peuvent s'entourer de 4 à 8 doublets de valence.

Exemples :

★ **Trihydrure de bore** BH_3 : $n_v = 3 \times 1 + 3 = 6$ à placer. $\text{H}-\overline{\text{B}}-\text{H}$

$$\begin{array}{c} \overline{\text{B}} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

★ **Hexafluorure de soufre** SF_6 : $|\overline{\text{F}}\cdot$ et $|\overline{\text{S}}\cdot$ donc $n_v = 6 \times 7 + 6 = 48 e^-$ à placer :

$$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \overline{\text{F}}-\text{S}-\overline{\text{F}} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$$

★ **Acide sulfurique** H_2SO_4 : $|\overline{\text{S}}\cdot$ donc $n_v = 6 + 4 \times 6 + 2 \times 1 = 32 e^-$. $\text{H}-\overline{\text{O}}-\text{S}-\overline{\text{O}}-\text{H}$

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \overline{\text{O}}-\text{S}-\overline{\text{O}}-\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$

III Solides cristallins

III.1 Modélisation du solide cristallin

1.a Différentes formes de solides

Au niveau macroscopique, la matière à l'état solide possède une forme propre et ne s'écoule pas, contrairement aux liquides ou aux gaz. Cette propriété s'explique au niveau microscopique : les entités chimiques constituant un solide restent proches entre elles, les interactions étant tellement intenses qu'elles sont quasiment fixes les unes par rapport aux autres. On identifie trois classes de solides en fonction du degré d'organisation des entités microscopiques.

- Les **solides cristallins** présentent un état parfaitement ordonné et sont constitués d'un arrangement périodique des entités dans l'espace sur de très larges domaines (plusieurs dizaines de nanomètres, c'est-à-dire plusieurs centaines voire milliers d'atomes). Leur température de fusion est nette, et leurs propriétés sont souvent anisotropes (p.ex. ils se fracturent plus fréquemment dans certaines directions que d'autres).

Ex : diamant, métaux, sel de cuisine.

- Les **solides amorphes** présentent un arrangement des entités totalement désordonné, similaire aux liquides. Ils n'ont pas de température de fusion nette, mais ramollissent progressivement avec la température. Leurs propriétés sont complètement isotropes, comme pour les liquides.

Ex : verres, plastiques mous.

- Les **solides semi-cristallins** contiennent à la fois des zones cristallines et des zones amorphes.

Ex : la plupart des plastiques rigides, roches volcaniques, bois.

1.b Modèle du cristal parfait

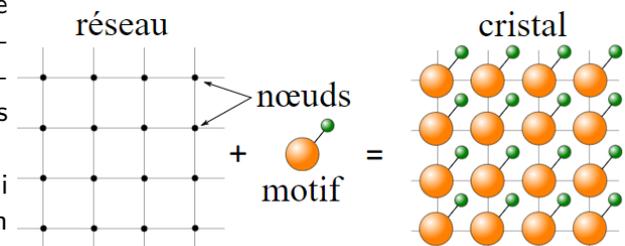
Définition – Modèle du cristal parfait

- Un **cristal parfait** est un ensemble d'entités chimiques empilées régulièrement dans l'espace tri-dimensionnel. Il forme une structure **périodique** dans les trois directions de l'espace, sans défaut et de dimension infinie. Les entités constitutives du cristal peuvent être des atomes, des ions ou des molécules.

- Un cristal est l'association d'un **réseau**, ensemble infini de points, appelés nœuds, périodiquement répartis et d'un **motif**, constitués d'entités chimiques, qui se répète à chaque nœud :

$$\text{cristal} = \text{réseau} + \text{motif}$$

- La construction d'un cristal constitue un problème géométrique de pavage de l'espace à 3 dimensions. On appelle **maille** une unité de pavage de l'espace, de forme parallélépipédique, dont la répétition aux différents nœuds du réseau permet de recouvrir tout l'espace.



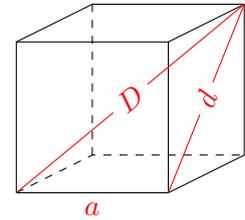
Complément : On dénombre en tout 14 types de réseaux différents. Il existe à priori une infinité de choix de mailles possibles. On utilisera majoritairement les mailles dites **conventionnelles**, qui peuvent éventuellement contenir plusieurs nœuds mais qui possèdent toutes les symétries du réseau, ce qui en fait des représentations pratiques à manipuler.

Définition – Modèle des sphères dures

- Dans ce chapitre, on considérera que les entités (atomes, ions) qui constituent un cristal sont des sphères impénétrables et indéformables de rayon R : on parle d'**approximation des sphères dures** ●.
- Dans cette approximation, les entités chimiques s'organisent en structures cristallines plus ou moins compactes, les sphères étant **tangentes entre elles**.

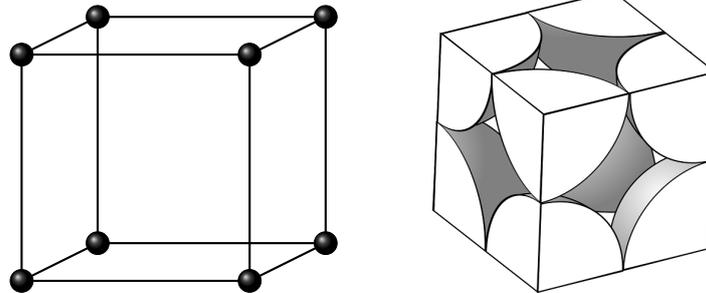
III.2 Mailles usuelles à un élément – cristaux métalliques

- Volume d'une sphère de rayon R : $V = \frac{4}{3}\pi R^3$.
- Diagonale d de la face d'un cube d'arête a : $d = a\sqrt{2}$.
- Grande diagonale D d'un cube d'arête a : $D = a\sqrt{3}$.

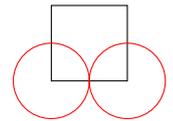


2.a Maille cubique simple (c.s.)

Le réseau le plus simple possède la symétrie cubique avec un atome à chaque nœud. On le représente par la maille **cubique simple**. On note a la longueur d'une arête.

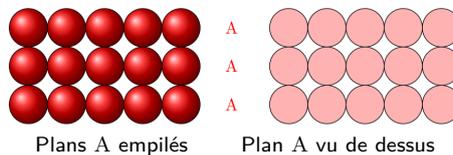


- ★ Chaque atome appartient à 8 mailles : il compte donc pour $1/8$ d'atome dans la maille.
- ★ La maille contient donc $8 \times 1/8 = 1$ atome. On dit que la **multiplicité** ou **population** est de 1 atome/maille.
- ★ Chaque atome possède 6 plus proches voisins : on dit que la **coordination** d'un atome vaut 6.
- ★ Les atomes sont tangents au niveau des arêtes du cube : $a = 2R$.
- ★ La **compacité** de la maille vaut $C = \frac{\text{volume des entités}}{\text{volume de la maille}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{4\pi}{3 \times 2^3} = 52\%$.



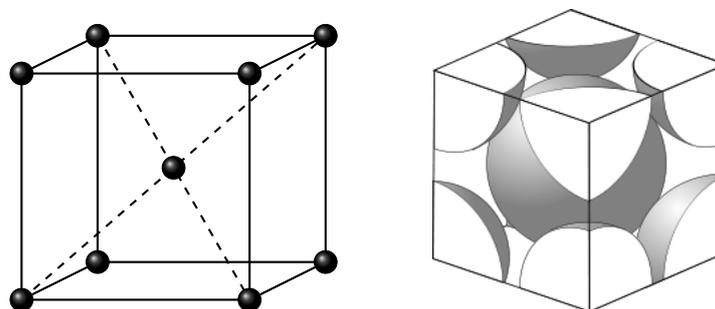
Remarque :

La structure c.s. correspond à un empilement AAA de plans carrés assez peu compacts.

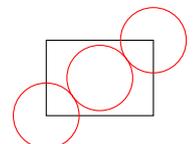


2.b Maille cubique centrée (c.c.)

La maille cubique centrée correspond à la maille cubique simple à laquelle on ajout un atome au centre du cube.



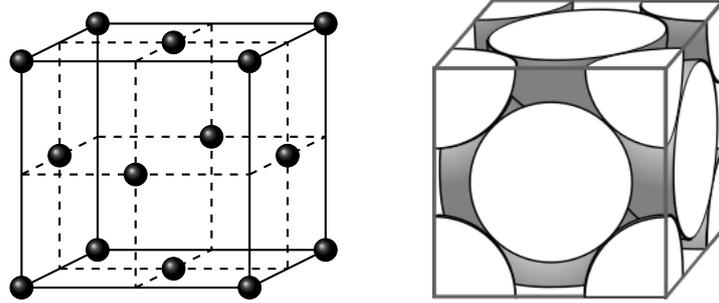
- ★ L'atome placé au centre de la maille appartient **complètement** à celle-ci. La **multiplicité** de la maille vaut donc $1 + 8 \times 1/8 = 2$ atomes/maille.
- ★ La **coordination** d'un atome vaut 8.
- ★ Les atomes sont tangents au niveau de la grande diagonale du cube : $D = 4R \Leftrightarrow a\sqrt{3} = 4R$.
- ★ La **compacité** de la maille vaut $C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{8\pi\sqrt{3}^3}{3 \times 4^3} = 68\%$.



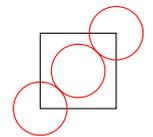
Remarque : La structure c.c. correspond à un empilement un peu plus compact ABA de plans carrés décalés d'une demi-diagonale.

2.c Maille cubique à faces centrées (c.f.c.)

La maille cubique face centrée correspond à la maille cubique simple à laquelle on ajoute un atome sur chaque face du cube.

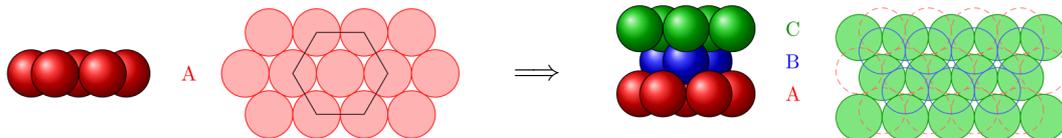


- ★ Une atome placé sur une face du cube appartient à 2 mailles : il compte pour $1/2$ atome par maille.
- ★ La maille contient 6 atomes sur les faces et 8 sur les sommets : la **multiplicité** de la maille vaut donc $6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 4$ atomes/maille.
- ★ La **coordination** d'un atome vaut 12.
- ★ Les atomes sont tangents au niveau de la diagonale d'une face : $d = 4R \Leftrightarrow a\sqrt{2} = 4R$.
- ★ La **compacité** de la maille vaut $C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{16\pi\sqrt{2}^3}{3 \times 4^3} = 74\%$.



Remarque :

La structure c.f.c. correspond à l'empilement le plus compact ABC de plans compacts hexagonaux. Ses plans correspondent aux plans diagonaux du cube.

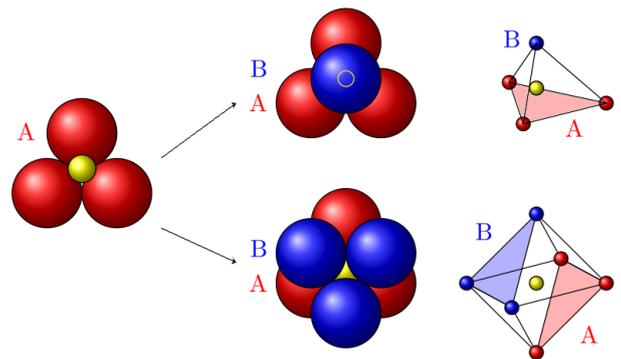


III.3 Sites cristallographiques et formule chimique

Sur les trois exemples précédents, on observe que la compacité n'est jamais de 100% : il reste de la place dans cristal. L'espace libre est susceptible d'accueillir d'autres entités chimiques : on parle de **sites cristallographiques**. La taille des sites cristallographique, appelée **habitabilité**, est plus petite que celle des entités de la structure principale.

L'empilement compact fait apparaître deux types de sites :

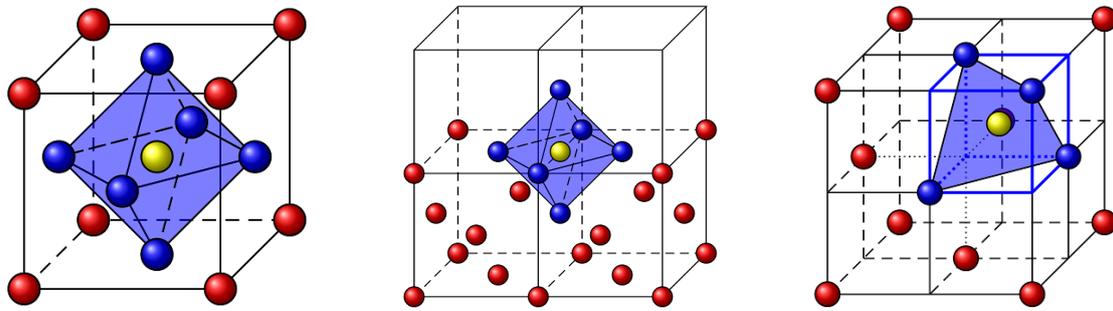
- les sites **tétraédriques** (T) situés au centre d'un tétraèdre régulier défini par quatre atomes en contact,
- les sites **octaédriques** (O) situés au centre d'un octaèdre régulier défini par six atomes en contact.



Propriété – Sites cristallographiques de la maille c.f.c.

Dans la maille conventionnelle c.f.c., on identifie :

- un site **octaédriques** au centre de la maille, pour une population maximale de 1 atome/maille,
- un site **octaédrique** au milieu de chaque arête du cube (12 en tout), chacun comptant pour $1/4$ par maille, pour une population maximale de 3 atomes/maille.
- un site **tétraédrique** au milieu de chacun des 8 sous-cubes de la maille, pour une population maximale de 8 atomes/maille.



III.4 Différents types de cristaux

Les solides cristallins présentent des propriétés macroscopiques très diversifiées. On peut cependant les regrouper quatre familles. Comme toujours, des matériaux présentant des propriétés analogues au niveau macroscopiques présenteront probablement des similitudes dans l'organisation microscopique.

| Cristaux | Métalliques | Ioniques | Covalents | Moléculaires |
|--|-------------------------|-------------------------------|----------------------------|--|
| Exemples | Fe, Ca, Zn | NaCl, KOH, CsCl | C, Si, Ge | H ₂ O, I ₂ , CO ₂ |
| $T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$ | $\simeq 10^3$ | $\simeq 10^2 - 10^3$ | $\simeq 10^3$ | $< 10^2$ |
| P ^{tés} mécaniques | Dur, malléable, ductile | Dur, cassant | Dur, peu malléable | Fragile |
| P ^{tés} électriques | Conducteur | Isolant (conducteur si fondu) | Isolant (ou mauvais cond.) | Isolant |
| P ^{tés} solubilisation | Insoluble | Très soluble | Insoluble | Soluble |

Définition – Autour des solides cristallins métalliques

- La **dureté** d'un matériau traduit sa résistance à la pénétration, la **malléabilité** sa capacité à se déformer sans rompre et la **ductilité** son aptitude au laminage et au filage.
- Certains matériaux peuvent se présenter sous plusieurs structures cristallines différentes, on parle alors de **variétés allotropiques**.
- Un **alliage** est une combinaison d'un métal hôte avec un ou plusieurs autres éléments, métalliques ou non, appelés hétéroéléments. On distingue deux types d'alliages :
 - les alliages de **substitution** pour lesquels un hétéroélément se substitue à celui du cristal pour certains nœuds du réseau.
 - les alliages d'**insertion** pour lesquels des hétéroatomes s'insèrent dans les sites cristallographiques O et T du réseau métallique.

Ex : le fer peut cristalliser dans la structure c.c. (fer α) et dans la structure c.f.c. (fer γ). L'eau présente de nombreuses formes de glace différentes.

Méthode – Formule chimique à partir de la maille

On peut déterminer la formule chimique d'un matériaux cristallin à partir de la connaissance d'une maille.

- Les atomes aux **sommets** du cube comptent pour $1/8$: au maximum 1 atome/maille.
- Les atomes sur les **arêtes** du cube comptent pour $1/4$: au maximum 3 atomes/maille.
- Les atomes aux **centres** des face du cube comptent pour $1/2$: au maximum 3 atomes/maille.
- Les atomes **dans** la maille comptent pour 1 : au maximum 8(site T) + 1(site O) = 9 atomes/maille.

Remarque : un solide étant forcément neutre, la proportion de cations et d'anions dans le motif (et la formule chimique) d'un solide ionique est fortement contrainte.

Propriété – Masse volumique

À partir de la structure de la maille, contenant i éléments différents, chacun de multiplicité N_i et de masse

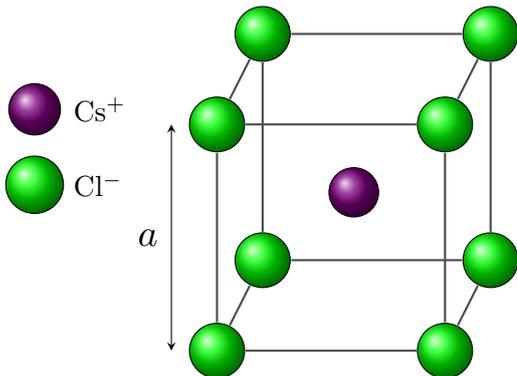
$$m_i = \frac{M_i}{N_A}, \text{ on peut calculer la masse volumique du cristal : } \mu = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{\sum_i N_i m_i}{a^3}.$$

III.5 Autres exemples : les cristaux ioniques

Les cristaux ioniques sont constitués de cations et d'anions, liés entre eux par liaison ionique (électrostatique).

- La structure sera en général décrite à partir d'un **réseau d'accueil** dont les nœuds sont occupés par les ions les plus volumineux (en général les anions), les ions plus petits venant se placer dans les interstices (sites cristallographiques) du réseau d'accueil en respectant la neutralité électrique.
- Anions et cations se disposent de façon à optimiser leurs interactions électrostatiques : chaque ion s'entoure d'un nombre aussi grand que possible d'ions de charge opposée. La stabilité de la structure est expliquée par une **tangence anion-cation** et par une non-tangence des ions de même signe (la répulsion entre les ions de même signe les éloigne le plus possible).

5.a Structure type chlorure de césium CsCl

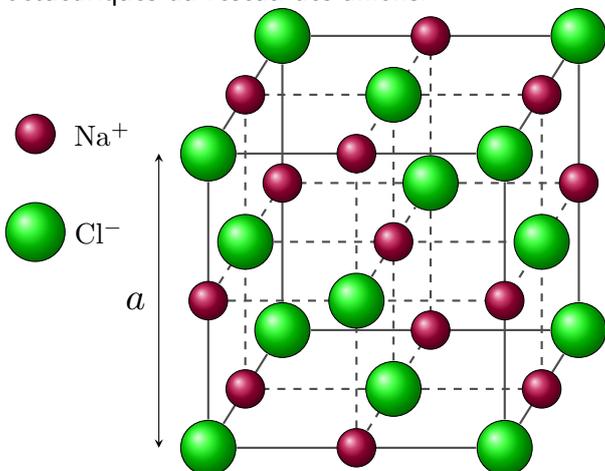


On a $R(\text{Cs}^+) = 169 \text{ pm}$, $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$ et $a_{\text{exp}} = 412,3 \text{ pm}$.

- ★ **Coordinance :**
- ★ **Population :**
- ★ **Compacité :**
- ★ **Masse vol. :**

5.b Structure de type chlorure de sodium NaCl

Les anions Cl^- occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées. Les cations Na^+ occupent tous les sites octaédriques du réseau des anions.

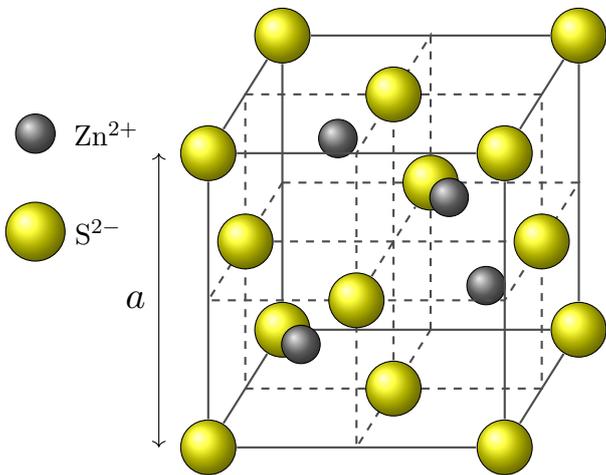


$R(\text{Na}^+) = 97 \text{ pm}$, $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$, $a_{\text{exp}} = 564,1 \text{ pm}$.

- ★ **Coordinance :**
- ★ **Population :**
- ★ **Compacité :**
- ★ **Masse vol. :**

5.c Structure de type blende ZnS

Les anions S^{2-} occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées. Les cations Zn^{2+} occupent **la moitié des sites tétraédriques** du réseau d'anions, de façon alternée.



$R(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$, $R(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$, $a_{\text{exp}} = 541,1 \text{ pm}$.

- ★ **Coordinance :**
- ★ **Population :**
- ★ **Compacité :**
- ★ **Masse vol. :**

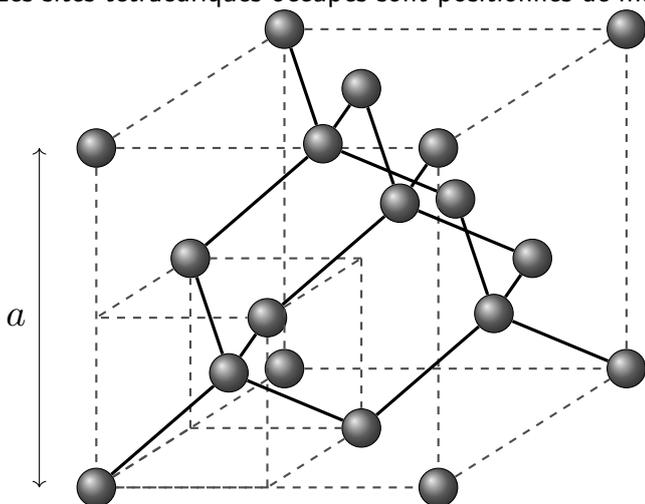
Remarque : la structure blende est très répandue, de nombreux composés de type I-VII, II-VI et III-V cristallisent dans cette structure (CdS, ZnSe, CdTe, GaAs, InP, AlAs, ...).

III.6 Autres exemples : les cristaux covalents

6.a Le diamant : cristal de carbone à structure tridimensionnelle

Le diamant cristallise dans un réseau cubique dans lequel la longueur de l'arrête de la maille $a = 356 \text{ pm}$. Les atomes de carbone sont distants les uns des autres de $d = 154 \text{ pm}$ et les angles CCC sont d'environ 109° .

La structure du diamant peut être rapprochée d'une maille c.f.c. possédant un atome de carbone sur chaque nœud du réseau et dans lequel la moitié des sites tétraédriques de la maille sont occupés par des atomes de carbone. Les sites tétraédriques occupés sont positionnés de manière alternée dans la maille, comme pour la structure blende.



On a $R(\text{C}) = 77 \text{ pm}$.

- ★ **Coordinance :**
- ★ **Population :**
- ★ **Masse vol. :**

Remarque : Si, Ge et Sn présentent la même structure.

6.b Le graphite : cristal de carbone à structure en feuillet

Les atomes de carbone sont disposés selon des plans parallèles (feuillets) avec une alternance de type AB : il s'agit d'une structure hexagonale (HP).

Les atomes de carbone d'un même plan sont liés entre eux par des liaisons covalentes. Chaque atome de carbone engage donc trois liaisons simples avec les carbones voisins ce qui laisse un électron par atome de carbone délocalisé sur tout le plan : le graphite est conducteur. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons faibles. Les plus proches voisins sont sur le même feuillet : coordiance 3.

