

I. Exemples : étude de cristaux covalents

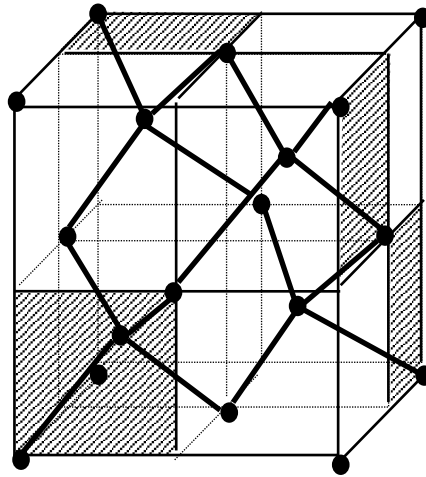
C'est le cas du diamant et du graphite deux variétés allotropiques de l'élément carbone.

I.1. Le diamant

Le cristal est formé d'un réseau tridimensionnel d'atomes de carbone. Chaque atome de carbone est entouré par quatre atomes de carbones disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. C'est une structure très solide, faisant intervenir quatre liaisons covalentes simples CC.

Données : $d(\text{CC}) = 154 \text{ pm}$ $\alpha(\text{CCC}) = 109^\circ 28'$
 $T_{\text{fus}} = 3550^\circ \text{C}$ densité = 3.5 g/cm^3 Isolant (électrons localisés)

Il y a un atome aux sommets du grand cube, un au centre des faces du grand cube et un au centre de 4 petits cubes (faces hachurées).



- Population: $Z = \underbrace{8 \times 1/8}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times 1/2}_{\text{faces}} + \underbrace{4 \times 1}_{\text{intérieur}} = 8$

- Coordinance : C/C = [4]

- Relation rayon de l'atome/ paramètre de maille :

La tangence entre deux atomes se fait sur le quart de la diagonale du cube : $2R = \frac{\sqrt{3}}{4}a$

- Compacité : $C = \frac{Z^4 \pi R^3}{a^3} = \frac{8 \times 4 \times \pi \sqrt{3}}{8 \times 8 \times 8} = 34\%$

- Masse volumique : $\rho = \frac{ZM_c}{N_a a^3}$

IV.2. Le graphite

Le graphite est constitué par un empilement de feuillets plats, constitués d'atomes de carbone disposés en hexagones.

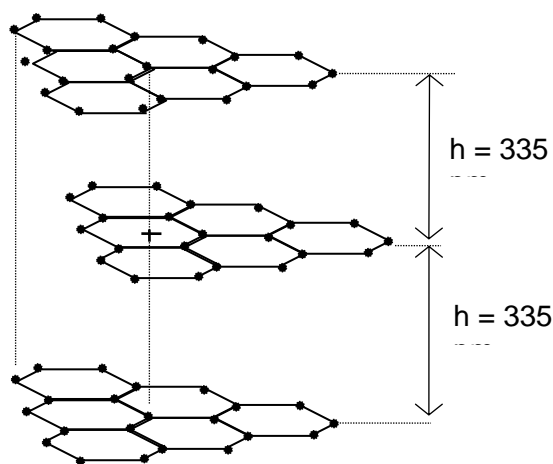
→ Chaque feuille est constituée par une macromolécule bidimensionnelle dans laquelle les atomes de carbone sont liés par une liaison covalente : $d(CC) = 142 \text{ pm}$; $\alpha(CCC) = 120^\circ$.

→ Deux feuillets sont liés par des interactions de type Van Der Waals et sont séparés de 335 pm.

Propriétés : La conductivité: → Le long d'un feuillet les électrons sont délocalisés.
→ Elle est faible perpendiculairement aux feuillets.

Lubrifiant : glissement des feuillets.

Il est stable à 298K sous un bar, il sublime à 3700°C.



II. Sites cristallographiques ou interstitiels

Soit un réseau cristallin composé de sphères S identiques. Puisque la compacité est inférieure à un, il existe des portions d'espace vide : **Sites cristallographiques ou interstitiels**. Dans ces vides peuvent se loger des atomes de petites dimensions pour obtenir un **composé d'insertion**. Le réseau des sphères S est appelé **réseau hôte**.

On distingue → les sites cubiques C
 → les sites octaédriques O
 → les sites tétraédriques T.

II.1. Site cubique C

- Le site se trouve au centre d'un cube d'arête $d = 2R$ dont les huit sommets sont occupés par des sphères S identiques.
 ⇒ Coordination C/S = [8].

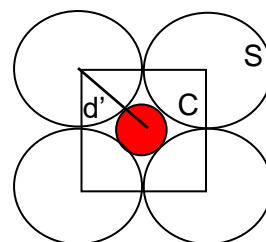
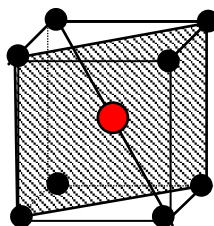
- Condition sur l'atome se logeant dans le site C.

La tangence se fait dans le plan diagonal:

$$d' = \frac{d\sqrt{3}}{2} = R\sqrt{3} = R + r$$

$$\Rightarrow r \leq R(\sqrt{3} - 1)$$

$$\Rightarrow \frac{r}{R} \leq \sqrt{3} - 1 \approx 0.732$$



II.2. Site Octaédrique O

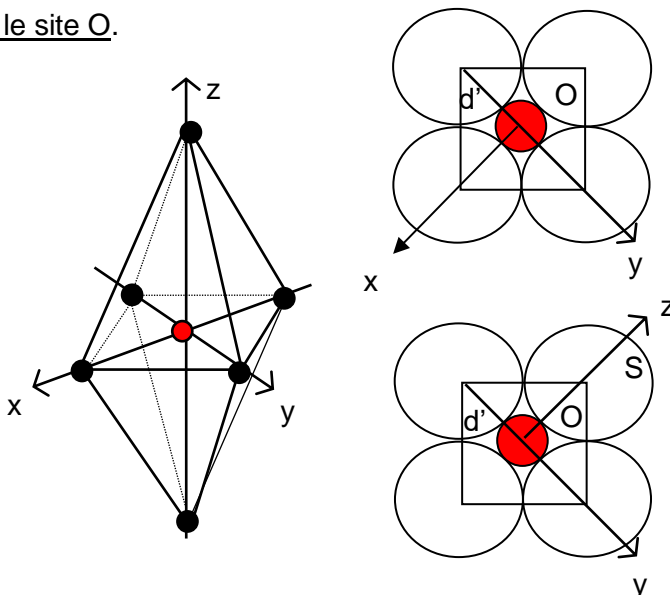
- Le site se trouve au centre d'un octaèdre régulier, les faces étant des triangles équilatéraux $d = 2R$ dont les trois sommets sont occupés par des sphères S identiques.
 ⇒ Coordination O/S = [6].

- Condition sur l'atome se logeant dans le site O.

$$d' = d \frac{\sqrt{2}}{2} = R\sqrt{2} = R + r$$

$$\Rightarrow r \leq R(\sqrt{2} - 1)$$

$$\Rightarrow \frac{r}{R} \leq \sqrt{2} - 1 \approx 0.414$$



II.3. Site tétraédrique T

- Le site se trouve au centre d'un tétraèdre régulier, les 4 faces étant des triangles équilatéraux $d = 2R$ dont les trois sommets sont occupés par des sphères S identiques. Il s'inscrit dans un cube de côté $a = \frac{\sqrt{2}}{2}d$
 \Rightarrow Coordinence T/S = [4].

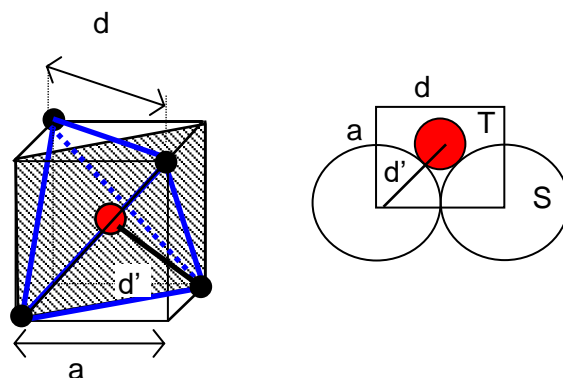
- Condition sur l'atome se logeant dans le site T.

La tangence se fait dans le plan diagonal:

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

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

$$\Rightarrow \frac{r}{R} \leq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0.225$$



III. Cristaux métalliques

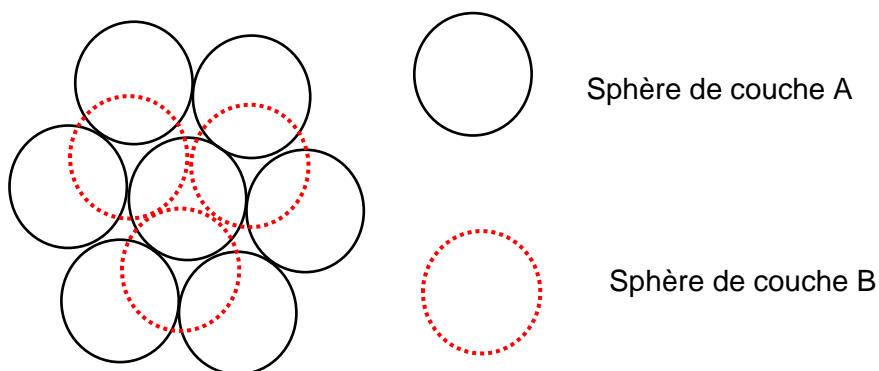
Un métal peut être assimilé à un réseau tridimensionnel d'ions positifs, baignant dans un gaz d'électrons libres. La cohésion du cristal est assurée par des forces électrostatiques. On utilise le modèle des sphères dures pour matérialiser les ions métalliques.

III.1. Structures compactes

Il s'agit des façons d'empiler les sphères de sorte à occuper le minimum d'espace.

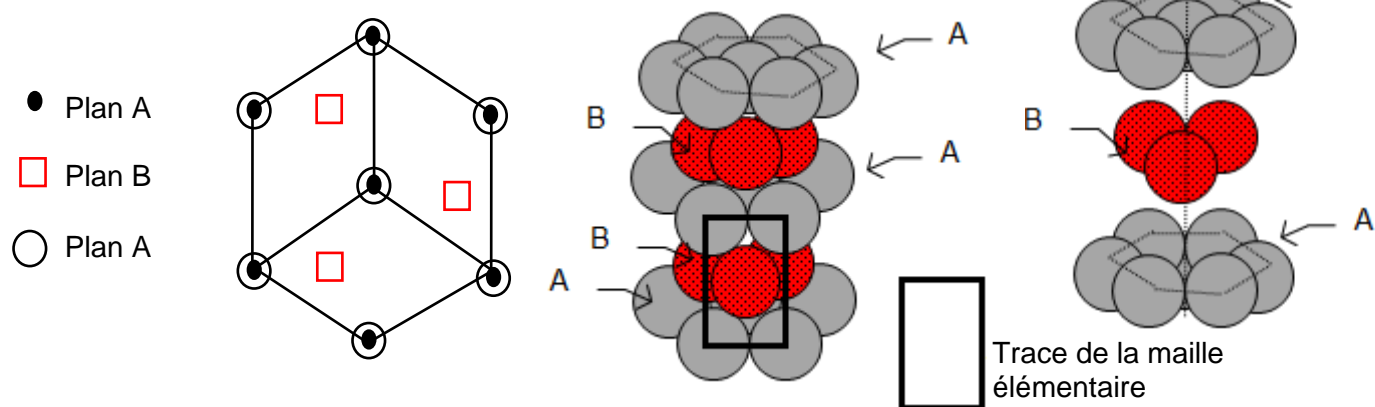
Première couche : Couche A : Les sphères sont tangentes entre elles, leurs centres sont dans le même plan. Chaque sphère est entourée de 6 autres sphères dont les centres forment un hexagone.

Deuxième couche : couche B : Afin de minimiser le volume occupé dans l'espace, la première sphère de la seconde couche vient se placer dans un creux de la première couche.



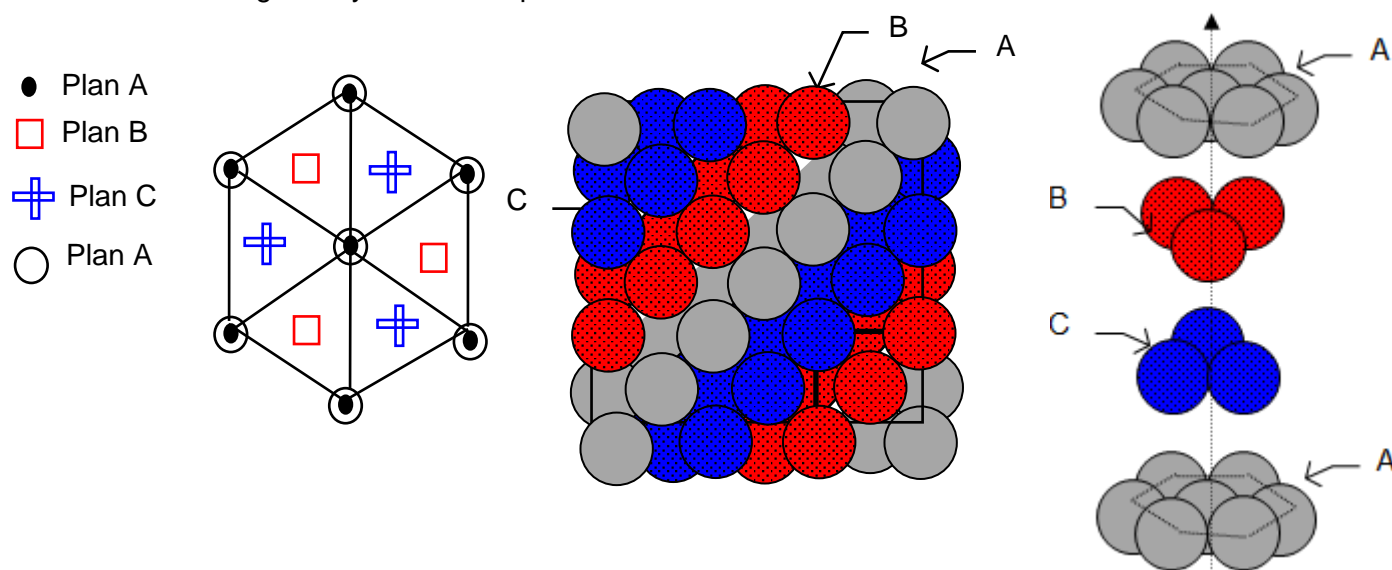
Troisième couche : Il y a deux façons de la disposer.

→ La troisième couche se place à la verticale de la couche A, la quatrième étant à la verticale de la couche B et ainsi de suite : alternance de couches selon la séquence ABAB...
On a un assemblage de symétrie hexagonale compacte hc.



→ La troisième couche (couche C) se place à la verticale des creux non occupés de la couche A, la quatrième étant à la verticale de la couche A et ainsi de suite : alternance de couches selon la séquence ABCABC...

On a un assemblage de symétrie cubique à faces centrées cfc.



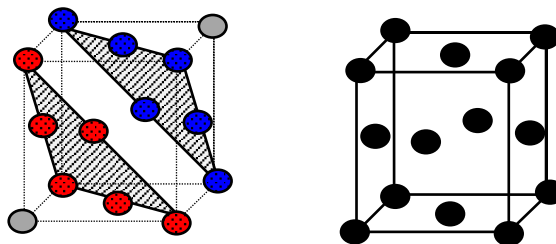
Dans les deux structures il y a la même compacité maximale.

Chaque sphère est en contact avec 6 sphères du même plan
3 sphères du plan de dessus
3 sphères du plan de dessous

La coordinence est S/S = [12]

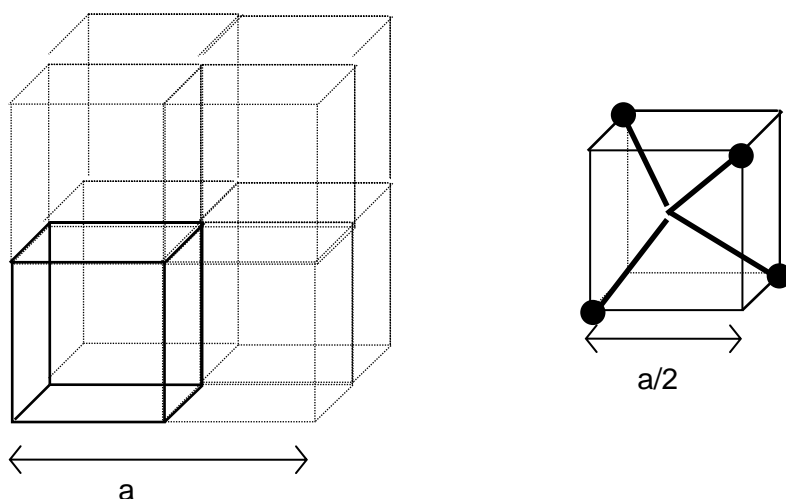
III.2. Maille cubique faces centrées

- Exemples : Nombreux métaux alcalino-terreux (Ca, Sr), de fin de série de transition (Fe γ , Cu) et autres (Ce, Al)
- Maille élémentaire : cube d'arête a
- Disposition des plans : ABC

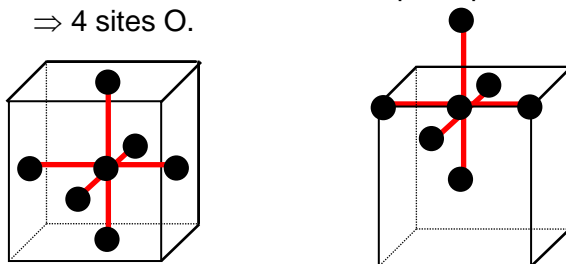


- Population: $Z = \underbrace{8 \times 1/8}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times 1/2}_{\text{faces}} = 4$
- Paramètre de maille : les sphères sont tangentes le long d'une diagonale d'une face du cube.

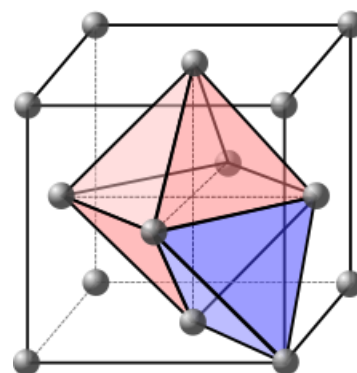
$$4R = a\sqrt{2} \Rightarrow a = 2\sqrt{2}R$$
- Compacité : $C = \frac{Z \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{4 \times 4 \times \pi}{3 \times 16\sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74\% \neq f(R)$
 Comme l'espace n'est rempli qu'à 74% il existe des sites cristallographiques.
- Sites tétraédriques : 8 petits cubes d'arête $a/2$ constituent des sites T.



- Sites octaédriques : 1 au centre du cube
 1 au centre des arêtes comptant pour 1/4 par maille
 $\Rightarrow 4$ sites O.



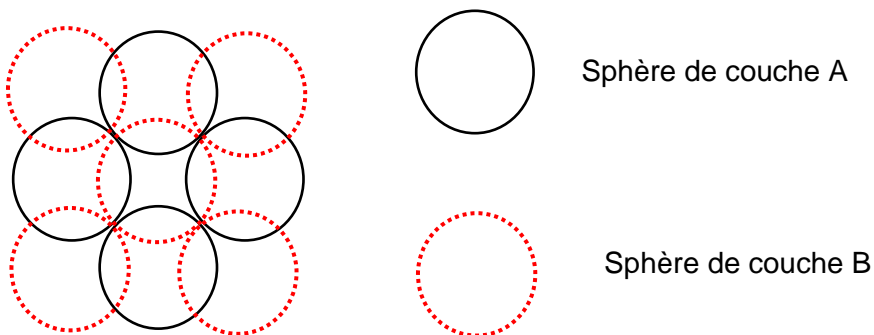
Dans un assemblage cfc il y a 8 sites T et 4 sites O



III.2. Structure cubique centrée

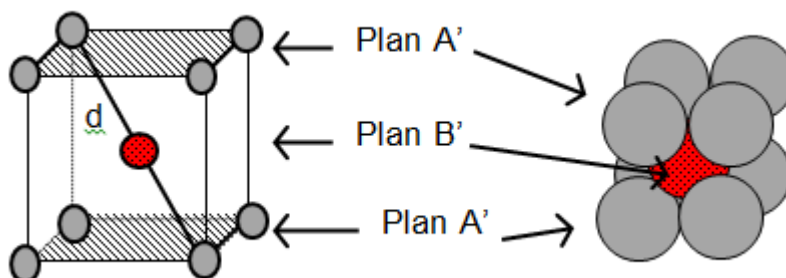
- Exemples : les métaux alcalins Li, Na, K

- Assemblage : le réseau n'est plus compact. Les sphères sont non jointes dans une couche mais le sont d'une couche à l'autre.



- Maille élémentaire : cube d'arête a

- Disposition des plans : A'B'A'B'



- Coordinnence : chaque atome est au centre d'un cube en contact avec 8 autres.
S/S = [8]

- Population: $Z = \underbrace{8 \times 1/8}_{\text{sommets}} + \underbrace{1 \times 1}_{\text{intérieur}} = 2$

- Paramètre de maille : les sphères sont tangentes le long d'une diagonale du cube.

$$d = 2R = a \frac{\sqrt{3}}{2} \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}}R$$

- Compacité : $C = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{2 \times 4 \times \pi \times 3 \sqrt{3}}{3 \times 64} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 68\% \neq f(R)$

La compacité est plus faible.

Comme l'espace n'est rempli qu'à 68% il existe des sites cristallographiques.

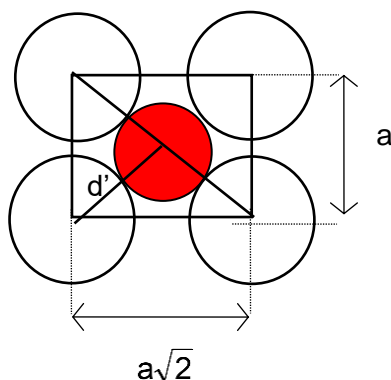
IV. Cristaux ioniques

IV.1. Elaboration et remarques

Soit la formule générale C_xA_y

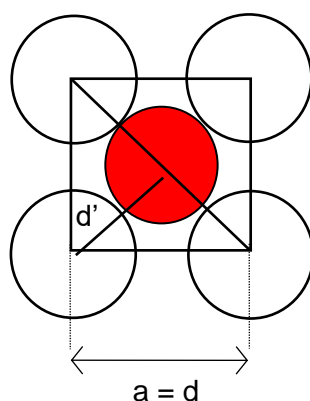
- Règle 1 : Le cristal est électriquement neutre.
- Règle 2 : Les ions les plus petits, de rayon r , viennent occuper les sites interstitiels du réseau hôte constitué par les ions les plus gros, de rayon R , afin d'être en contact avec ceux-ci. Il y a donc contact entre les ions de signe contraire et non avec les ions de même signe.

Ainsi le cristal hôte n'est jamais compact, et la plus courte distance inter ionique est $d = R + r$.



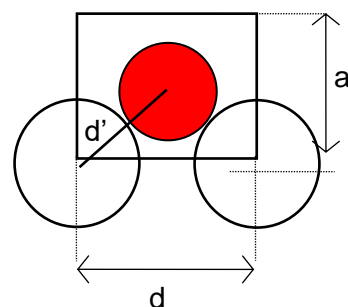
Site C.

Dans le plan diagonal, il y a contact si : $a\sqrt{3} = 2(R + r)$.
Il y a non contact si $a \geq 2R$
d'où $\frac{r}{R} \geq \sqrt{3} - 1$



Site O.

Dans le plan équatorial, il y a contact si : $a\sqrt{2} = 2(R + r)$.
Il y a non contact si $a \geq 2R$
d'où $\frac{r}{R} \geq \sqrt{2} - 1$



Site T.

Dans le plan diagonal, il y a contact si : $a\sqrt{3} = 2(R + r)$.
Il y a non contact si $a\sqrt{2} \geq 2R$
d'où $\frac{r}{R} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$

Ainsi on peut résumer la nature des sites interstitiels occupés dans les composés ioniques en fonction du rapport des rayons.

Coordinnence	Site	0	$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0.225$	$\sqrt{2} - 1 \approx 0.414$	$\sqrt{3} - 1 \approx 0.782$	1
8	Cubique C				Pref	
6	Octaédrique O			Pref		
4	Tétraédrique T		Pref			

• Rayon ionique (pm)

F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	O ²⁻	S ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺
136	181	195	216	140	184	60	95	133	169	76	65

On observe que

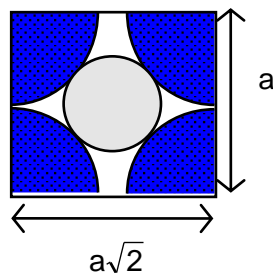
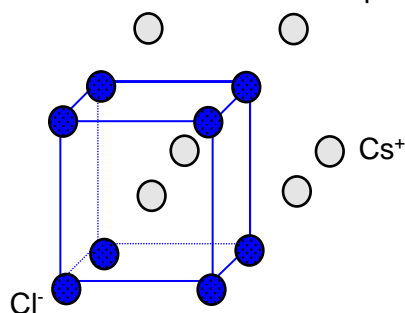
- $r^+ < r^-$ l'anion est plus volumineux que le cation
- à configuration électronique externe identique le rayon augmente quand on descend dans une colonne.
- cation : r^+ diminue quand la charge augmente
- anion : r^- augmente quand la charge augmente

IV.2. Structure type CsCl : Chlorure de Césium

- Description : $R(\text{Cs}^+) = 169 \text{ pm} = r$
 $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm} = R$
 $\Rightarrow \frac{r}{R} = 0.934 > \sqrt{3} - 1$

Cs⁺ occupent des sites cubiques qui n'existent que dans un réseau cubique simple.

- Structure type CsCl : Les ions Cl^- forment un réseau cubique simple \Rightarrow 1 Cl^- par maille.
Les ions Cs^+ occupent les sites cubiques \Rightarrow 1 Cs^+ par maille.



- Nombre d'unité formulaire par maille :

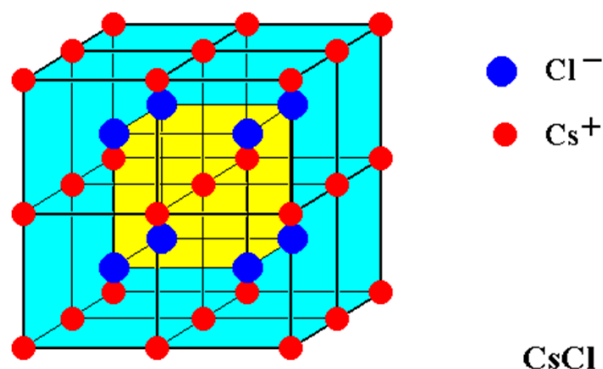
1 Cl^- par maille.
1 Cs^+ par maille.
Il y a un CsCl par maille.

- Paramètre de maille :

Les ions Cl^- et Cs^+ sont tangents le long de la grande diagonale.

$$a = \frac{2\sqrt{3}}{3}(R+r) = 404 \text{ pm}$$

$a_{\text{reel}} = 412 \text{ pm} \Rightarrow$ un écart de 2% entre le modèle et la réalité.



- Compacité : $C = \frac{\frac{4\pi}{3}R^3 + \frac{4\pi}{3}r^3}{a^3} = 68.3\%$

- Coordinnence

Cl^-/Cl^- ou $\text{Cs}^+/\text{Cs}^+ = [6]$ 4 dans le même plan + 1 dessous + 1 dessus

Cl^-/Cs^+ ou $\text{Cs}^+/\text{Cl}^- = [8]$ 4 dessus + 4 dessous.

- Exemples : RbX , CsX où X est un halogène.

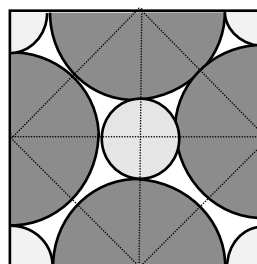
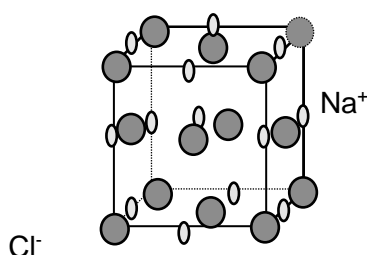
IV.3. Structure type NaCl : Chlorure de Sodium

- Description : $R(\text{Na}^+) = 97 \text{ pm} = r$
 $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm} = R$
 $\Rightarrow \sqrt{2} - 1 < \frac{r}{R} = 0.536 < \sqrt{3} - 1$

Na^+ occupent des sites octaédriques d'un réseau cubique compact.

- Structure type NaCl : Les ions Cl^- forment un réseau cubique à faces centrées \Rightarrow 4 Cl^- par maille.

Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques \Rightarrow 4 Na^+ par maille.



- Nombre d'unité formulaire par maille : 4 Cl^- par maille.
4 Na^+ par maille.

Il y a 4 NaCl par maille.

- Paramètre de maille :

Les ions Cl^- et Na^+ sont tangents le long de l'arête du cube.

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

$a_{\text{reel}} = 564 \text{ pm} \Rightarrow$ un écart de 2% entre le modèle et la réalité.

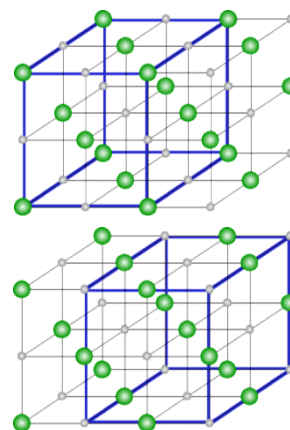
- Compacité : $C = 4 \frac{\frac{4\pi}{3}R^3 + \frac{4\pi}{3}r^3}{a^3} = 66.7\%$

- Coordinence

Cl^-/Cl^- ou $\text{Na}^+/\text{Na}^+ = [12]$

Cl^-/Na^+ ou $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = [6]$

- Exemples : LiH; NaBr; MgS.



IV.4. Structure type Blende : ZnS

Il s'agit d'une variété allotropique du sulfure de Zinc

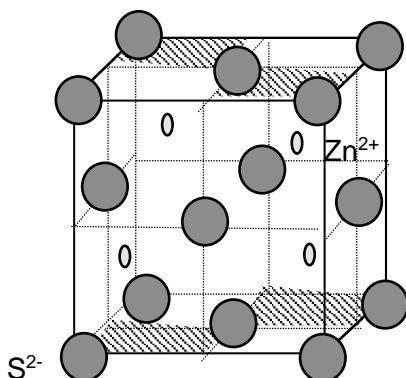
- Description : $R(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm} = r$

$R(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm} = R$

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 < \frac{r}{R} = 0.402 < \sqrt{2} - 1$$

Zn^{2+} occupent des sites tétraédriques d'un réseau compact.

- Structure type Blende : Les ions S^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées $\Rightarrow 4 \text{ S}^{2-}$ par maille. Les ions Zn^{2+} occupent les sites tétraédriques. Pour satisfaire l'électroneutralité ils n'occupent que la moitié des sites $\Rightarrow 4 \text{ Zn}^{2+}$ par maille.



- Nombre d'unité formulaire par maille : 4 S^{2-} par maille.
 4 Zn^{2+} par maille.

Il y a 4 ZnS par maille.

- Paramètre de maille : La tangence des deux ions se fait sur le quart de la diagonale principale.

$$(R + r) = \frac{d_{\text{diag}}}{4} = a \frac{\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}}(R + r) = 596 \text{ pm}$$

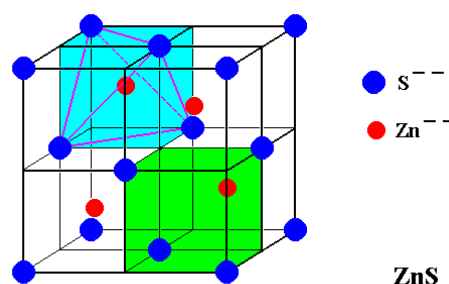
$a_{\text{reel}} = 541 \text{ pm} \Rightarrow$ un écart de 10% entre le modèle et la réalité, c'est la limite du modèle ionique.

- Coordinence

$\text{S}^{2-}/\text{S}^{2-}$ ou $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{2+} = [12]$

$\text{S}^{2-}/\text{Zn}^{2+}$ ou $\text{Zn}^{2+}/\text{S}^{2-} = [4]$

- Exemples : BeS; MnSe; ZnO; CuCl.



<u>I. Exemples : étude de cristaux covalents</u>	<u>1</u>
<u>I.1. Le diamant</u>	<u>1</u>
<u>I.2. Le graphite</u>	<u>1</u>
<u>II. Sites cristallographiques ou interstitiels</u>	<u>2</u>
<u>II.1. Site cubique C</u>	<u>2</u>
<u>II.2. Site Octaédrique O</u>	<u>2</u>
<u>II.3. Site tétraédrique T</u>	<u>3</u>
<u>III. Cristaux métalliques</u>	<u>3</u>
<u>III.1. Structures compactes</u>	<u>3</u>
<u>III.2. Maille cubique faces centrées</u>	<u>5</u>
<u>III.2. Structure cubique centrée</u>	<u>6</u>
<u>IV. Cristaux ioniques</u>	<u>7</u>
<u>IV.1. Elaboration et remarques</u>	<u>7</u>
<u>IV.2. Structure type CsCl : Chlorure de Césium</u>	<u>7</u>
<u>IV.3. Structure type NaCl : Chlorure de Sodium</u>	<u>8</u>
<u>IV.4. Structure type Blende : ZnS</u>	<u>9</u>