

On a jusqu'à présent pu décrire la configuration électronique dans les atomes, puis les molécules pour en déduire, entre autres, la géométrie de molécule isolées. On s'intéresse maintenant à la structure de la matière condensée, dans laquelle un nombre macroscopique d'atomes, ions ou molécules restent proches les uns des autres puisque fluides et solides possèdent un volume propre.

Nous allons étudier des corps purs, dans une phase solide cristalline, *ie* dans laquelle l'organisation spatiale des entités chimiques formant le cristal (atomes, ions ou molécules) présente ce qu'on nomme un **ordre à grande distance**. Elles sont réparties périodiquement dans l'espace.

C'est cette propriété qui distingue les solides cristallins des autres états condensés : liquide et solide amorphe ou vitreux (verre, plastiques ...) dans lesquels les positions relatives des différents atomes ou molécules sont aléatoires bien que la distance moyenne entre deux entités soit uniforme.

Cette organisation spatiale peut être déterminée expérimentalement par des mesures de diffraction<sup>i</sup> des rayons X par le cristal.

## I Systèmes cristallins

### I.1 Notions fondamentales en cristallographie

L'organisation spatiale périodique est décrite par un **réseau cristallin**.

#### I.1.a Réseau cristallin et maille

On peut paver un plan en se donnant un parallélogramme qu'on translate indéfiniment selon ses côtés (non colinéaires) *Schéma de pavage plan*

Ce résultat s'étend à tout l'espace, qu'on peut ainsi remplir au moyen d'un réseau cristallin.

#### Définition : Réseau cristallin

Un réseau cristallin est défini par :

- 1 point origine  $O$ ,
- 3 vecteurs  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  linéairement indépendants.

On nomme **nœuds** du réseaux les points  $M = O + m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$  avec  $(m, n, p) \in \mathbb{Z}^3$  de l'espace affine.

Le parallélépipède défini par  $O$  et les 3 vecteurs  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  constitue une **maille** du réseau.

#### Remarques :

- L'espace est ainsi entièrement rempli par un empilement tridimensionnel de mailles.
- Les mailles différeront selon la longueur et l'orientation respective des vecteurs engendrant le réseau.

#### I.1.b Mailles primitives et multiples/conventionnelles

Un même nœud appartient à le plus souvent à plusieurs mailles. Par exemple dans un réseau formé de mailles cubiques (qu'on dira primitives) chaque nœud appartient à 8 mailles. On distingue donc les mailles suivant le nombre de nœuds qu'elles contiennent.

#### Définition : Maille primitive

Un nœud commun à  $p$  mailles compte pour  $\frac{1}{p}$  dans chaque maille. Une maille est dite **primitive** si elle ne contient qu'un nœud.

Elle est **multiple/conventionnelle** dans le cas contraire. Le nombre de nœuds qu'elle contient est nommé **multiplicité**.

L'étude de leurs groupes de symétrie permet de distinguer 14 types de réseaux dits **réseaux de Bravais**<sup>ii</sup> suffisant pour décrire tous les réseaux tridimensionnels possibles. Parmi ceux-ci on distingue alors 7 réseaux **primitifs**, qu'on classe suivant que les vecteurs  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  ont ou non la même norme et sont ou non orthogonaux.

<sup>ii</sup> A. Bravais, physicien et minéralogiste français (1811–1863).

<sup>i</sup> Ce phénomène sera étudié en classe de spéciales.

On obtient les réseaux non primitifs en rajoutant des nœuds dans les 7 mailles primitives selon différents modes<sup>iii</sup> :

mode	emplacement des nœuds supplémentaires	nombre de nœuds / maille
centré	au centre de la maille primitive	$8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$
bases centrées	au centre des faces rectangulaires	$8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$
faces centrées	au centre de chaque face	$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

On choisit de représenter un cristal avec une maille multiple plutôt qu'une maille primitive quand la maille multiple est plus facile à visualiser et souligne les propriétés de symétrie du réseau.

Cette année, seuls les modes de réseau cubique sont à connaître. Le réseau hexagonal sera présenté bien qu'il ne soit pas au programme. On utilisera pour ce dernier la maille primitive à base losange, ou le prisme conventionnel à base hexagonale, comportant 3 nœuds.

En effet :  $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} = 3$

Ce prisme à base hexagonale ne constitue cependant pas une maille du réseau car il n'existe pas de vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  permettant d'atteindre tous les nœuds du réseau hexagonal par des translations  $m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$  de ses nœuds.

*Schéma de prisme à base hexagonale*

### I.1.c Motif et structure cristalline

Il faut maintenant décrire l'entité chimique constituant le système cristallin.

<sup>iii</sup>On peut vérifier que toutes les mailles multiples s'obtiennent au moyen d'une maille primitive plus petite. Par exemple, le cubique centré est un triclinique avec  $\gamma = 90^\circ$ ,  $\alpha = \beta = 60^\circ$  et  $a = b = 2c\sqrt{3}$ .

#### Définition : Motif

Le **motif** est la plus petite entité chimique (ensemble d'atomes, ions ou molécules) dont la reproduction périodique par translation tridimensionnelle constitue le cristal.

Il décrit la position et l'orientation relatives des espèces chimiques au sein d'une maille.

Une **structure cristalline** est définie par :

- son réseau cristallin,
- son motif.

#### Schéma de motif

On détermine le nombre de motifs par maille de la même manière que les nœuds d'une maille primitive :

emplacement de l'entité chimique	compte pour :
à l'intérieur de la maille	1
sur une face	$\frac{1}{2}$
au sommet d'une maille cubique ou à base losange	$\frac{1}{8}$
sur une arête d'une maille cubique ou à base losange	$\frac{1}{4}$
sur une arête horizontale d'un prisme hexagonal conventionnel	$\frac{1}{4}$
sur une arête verticale d'un prisme hexagonal conventionnel	$\frac{1}{3}$
au sommet d'un prisme hexagonal conventionnel	$\frac{1}{6}$

## I.2 Le cristal réel

#### Définition : cristal parfait

Un **cristal parfait** est un solide cristallin constitué par la répétition à l'infini d'une même maille.

Un cristal réel est toujours limité spatialement. C'est un **monocristal** si la périodicité s'étend à tout le cristal, un **polycristal** si elle est brisée en certains plans.

Remarques :

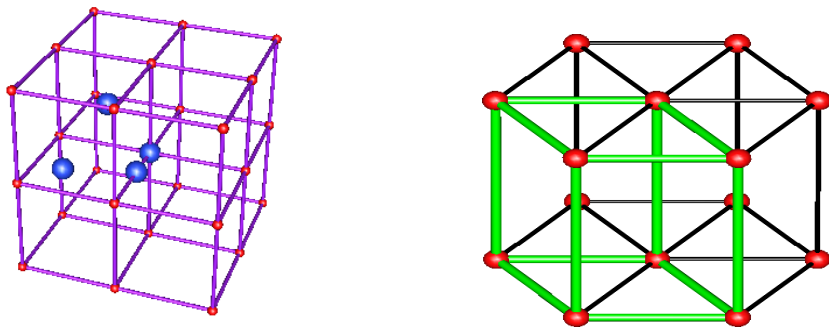


FIG. 1 : Emplacements des motifs dans les mailles cubique simple et dans le prisme à base losange

- Les cassures s'effectueront principalement dans des plans dits **de clivage** où les liaisons entre entités chimiques sont les plus faibles. C'est pour cette raison que la taille d'une pierre fine est différente selon son réseau cristallin.
- Un cristal réel peut présenter des impuretés locales ; des atomes différents peuvent remplacer des atomes du corps pur aux nœuds du réseau.

Par ailleurs :

#### Définition : Variété allotropique

Une même élément peut exister sous différentes phases solides nommées **variétés allotropiques** suivant les valeurs de la température et de la pression.

#### Exemple

Pour Fe sous  $P^\circ = 1$  bar : le réseau cristallin dépend de la température.

température	phase	réseau
$T \leq 906^\circ\text{C}$	$\text{Fe}_\alpha$	cubique centré
$906^\circ\text{C} \leq T \leq 1390^\circ\text{C}$	$\text{Fe}_\gamma$	cubique faces centrées
$1390^\circ\text{C} \leq T \leq 1535^\circ\text{C}$	$\text{Fe}_\delta$	cubique centré de $a$ différent

## II Empilement compact de sphères identiques rigides

Pour caractériser un cristal, on doit considérer l'agencement spatial non pas de points matériels mais d'objets physiques (atomes, ions ou molécules) possédant une taille finie. En première approximation, on considérera leur arrangement dans un cristal comme un entassement de sphères rigides impénétrables. On est alors amené à étudier le problème stérique suivant : comment empiler de la manière la plus dense possible des sphères.

On caractérise la densité d'un empilement à l'aide de la **compacité**.

#### Définition : Compacité

Soit une structure cristalline de sphères rigides identiques. On définit :

- sa **coordinnence** comme le nombre de plus proches voisins d'une sphère quelconque.
- sa **compacité** comme le rapport  $C = \frac{nV_s}{V_m} \in [0; 1]$  du volume total  $nV_s$  des sphères contenues dans une maille sur le volume  $V_m$  de la maille.

### II.1 Structures compactes

On construit la structure tridimensionnelle la plus compacte possible en empilant de la manière la plus compacte des couches planes, elles-mêmes les plus compactes possibles.

**Couche compacte** À deux dimensions, on réalise une couche compacte en plaçant chaque sphère au centre d'un hexagone régulier.

**Empilement compact de couches compactes** À trois dimensions, l'empilement peut être effectué de deux manières.

En nommant  $A$  le premier plan, les sphères du second plan  $B$  doivent être placées dans les interstices du plan  $A$ . On a alors deux possibilités pour placer la troisième couche. Ses sphères peuvent être :

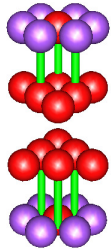
- à l'aplomb des sphères de  $A$ ,
- à l'aplomb des autres interstices de  $A$ .

**Empilements compacts**

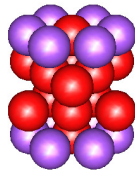
Un empilement compact de sphères rigides est réalisé en superposant des couches compactes hexagonales selon :

**Empilement ABA** : B à l'aplomb d'interstices de A : on obtient la structure **hexagonale compacte**, abrégée en «hc» de la figure 3.

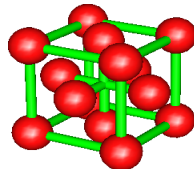
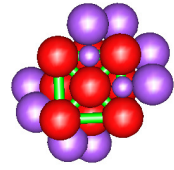
**Empilement ABCA** : B à l'aplomb d'interstices de A, C à l'aplomb des autres interstices de A. On obtient la structure **cubique faces centrées**, abrégée en «cfc» de la figure 2



Modèle semi-compact : les plans horizontaux ont été éloignés verticalement.



Modèles compacts : l'inclinaison permet de mettre en évidence la structure cubique faces centrées (le rayon de certaines boules a été diminué pour faciliter l'accès optique).

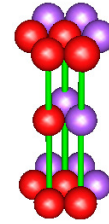


Modèle éclaté.

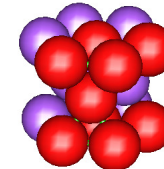
FIG. 2 : Structure cfc par empilement de couches compactes en séquence ABCA. Les couches B et C sont à l'aplomb d'interstices différents des deux couches A, à l'aplomb l'une de l'autre. Les barres représentées sont des guides visuels.

**II.2 Structure c.f.c.****II.2.a Géométrie**

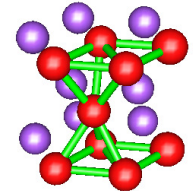
On détermine les paramètres géométriques de la maille en écrivant la tangence de boules de rayon  $R$  le long de la diagonale d'une face.



Modèle semi-compact : les plans horizontaux ont été éloignés verticalement.



Modèle compact.



Modèle éclaté.

FIG. 3 : Structure hc par empilement de couches compactes en séquence ABA. La troisième couche est à l'aplomb de la première. Les boules rouges matérialisent le motif d'une maille primitive de la structure hexagonale compacte. Les barres représentées sont des guides visuels.

**Paramètres de la structure cubique face centrée (c.f.c.)****Maille conventionnelle**

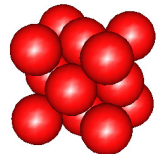
- cube d'arête  $a$
- motif : centres des sphères
 

sommets	$8 \times \frac{1}{8} = 1$
centres des faces	$6 \times \frac{1}{2} = 3$
- le motif est formé de 4 sphères.

**Plans de compacité maximale** Les sphères sont tangentes sur la diagonale d'une face :

- $a = 2\sqrt{2}R$
- la coordinence est 12
- la compacité est maximale en  $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$ , caractéristique d'une structure compacte.

**Masse volumique** La masse volumique vaut  $\rho = \frac{M_{\text{motif}}}{\mathcal{N}_A V_s}$  avec  $M_{\text{motif}}$  la masse molaire du motif.  $\rho = 4 \times \frac{M_{\text{sphère}}}{\mathcal{N}_A a^3}$ .

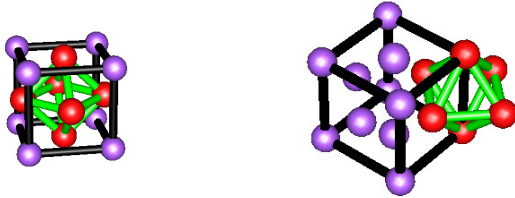


<https://www.geogebra.org/m/qhrcnz2y>

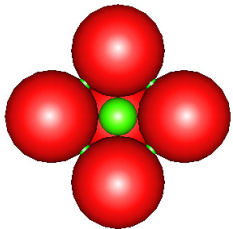
## II.2.b Sites interstitiels

Un empilement de sphères ne remplit pas tout l'espace ( $C < 1$ ) il reste de la place pour insérer des « petites » sphères de rayon  $r$ .

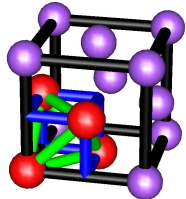
### Sites octaédriques



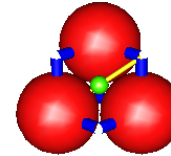
Il existe une valeur maximale pour  $r$  :



### Sites tétraédriques



Il existe une valeur maximale pour  $r$  :



### Sites interstitiels de la structure c.f.c.

La structure c.f.c. comporte :

**8 sites tétraédriques** : de coordinence  $C = 4$  :

- situés au milieu de chaque  $\frac{1}{8}$  de cube ( $8 \times 1 = 8$ ),
- pouvant accueillir des sphères de rayon  $r/R \leq \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0,225$

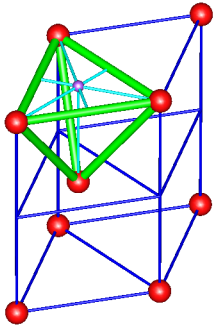
**4 sites octaédriques** : de coordinence  $C = 6$  :

- situés au centre de la maille (1) et au centre de chacune des arêtes ( $12 \times \frac{1}{4} = 3$ ),
- pouvant accueillir des sphères de rayon  $r/R \leq \sqrt{2} - 1 = 0,414$ .

## II.3 Structure hexagonale compacte h.c. (hors programme)

### II.3.a Géométrie

On détermine les paramètres géométriques de la maille en écrivant la tangence de boules de rayon  $R$  sur les triangles équilatéraux de la couche  $A$  et dans le tétraèdre dont la pointe est dans la couche  $B$ .



- Dans le triangle :  $a = 2R$
- En utilisant la hauteur du tétraèdre :

### Paramètres de la structure hexagonale compacte (h.c.)

#### Prisme à base hexagonale

- prisme à base hexagonale d'arête  $a$  et hauteur  $c$
- motif : les centres des sphères sont situés :
 

aux sommets	$12 \times \frac{1}{6} = 2$
aux centres des faces	$2 \times \frac{1}{2} = 1$
au centre d'un triangle sur deux dans le plan médian	$3 \times 1 = 3$
- 6 sphères par maille.

#### Maille primitive

- prisme droit à base losange arête  $a$  et hauteur  $c$ . Elle représente 1/3 du prisme conventionnel précédent.
- motif : les centres des sphères sont situés :
 

aux sommets	$8 \times \frac{1}{8} = 1$
au centre d'un triangle du plan médian	$1 \times 1 = 1$
- 2 sphères par maille.

#### Plans de compacité maximale Les sphères sont tangentes :

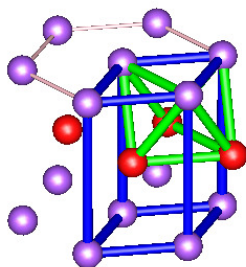
- sur la diagonale d'un plan de base  $a = 2R$ ,
- dans un tétraèdre :  $c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a$ .
- la coordinence est 12
- la compacité est maximale en  $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74$ , caractéristique d'une structure compacte.

**Masse volumique** La masse volumique vaut :  $\rho = \frac{M_{\text{motif}}}{\mathcal{N}_A V_s} = \frac{2M_{\text{sphere}}}{\underbrace{\mathcal{N}_A \sqrt{2}a^3}_{\text{maille hexa}}} = 3 \times \frac{2M_{\text{sphere}}}{\underbrace{3\mathcal{N}_A \sqrt{2}a^3}_{\text{maille losange}}}$ .

### II.3.b Sites interstitiels

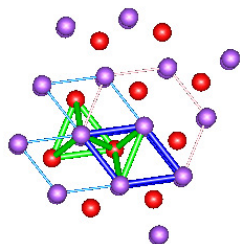
Cette structure comporte également des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques :

#### Sites octaédriques



Ces sites sont au nombre de  $2 = 2 \times 1$ ,  
Le rapport  $r/R$  est bien sûr limité par  
la même valeur que pour les sites octa-  
édriques du c.f.c.

#### Sites tétraédriques



Ces sites sont au nombre de  $4 = 8 \times \frac{1}{4} + 2$ ,  
Le rapport  $r/R$  est bien sûr limité par  
la même valeur que pour les sites tétra-  
édriques du c.f.c.

On constate que les sites interstitiels sont présents dans les mêmes proportions pour les deux structures compactes :

c.f.c : $Z = 4$	4 octaédriques	8 tétraédriques
h.c base hexagone : $Z = 6$	6 octaédriques	12 tétraédriques

Ce résultat n'est pas surprenant puisque les orientations relatives des boules sont les mêmes entre deux plans adjacents, les seuls importants pour déterminer les sites interstitiels.

#### Sites interstitiels de la structure h.c.

Les sites tétraédriques et octaédriques de la structure h.c. ont même taille et sont présents dans les mêmes proportions que ceux de la structure c.f.c. Dans une maille primitive (à base losange), on dénombre :

##### 4 sites tétraédriques :

- 2 admettent les demi-losanges de la maille primitive pour base et le nœud du plan médian pour sommet
- $8 \times \frac{1}{4} = 2$  admettent un sommet du losange comme sommet et un triangle formé par les nœuds du plan médian comme base.

**2 sites octaédriques :** situés au centre de chaque  $\frac{1}{8}$  de cube ( $8 \times 1 = 8$ ),

Leurs caractéristiques géométriques sont les mêmes que celles des sites du c.f.c.

## III Les principaux types de cristaux

Nous avons évoqué dans le cours sur la structure moléculaire que, déjà entre deux atomes, la nature de la liaison peut varier entre purement covalente et purement ionique. Dans un cristal également, on retrouvera ces deux types de liaisons mais également d'autres, spécifiques à la matière condensée, comme la liaison métallique. Les solides présenteront des propriétés physiques différentes suivant la nature de ces liaisons.

Nous devons également, pour chacun des types de solides cristallins, identifier ce qu'on modélisera par la « boule » rigide que nous avons utilisée dans l'étude géométrique précédente.

### III.1 Cristaux métalliques

#### III.1.a Caractéristiques



**Cristal métallique :**

Dans un cristal métallique, de formule brute  $X$ , la cohésion est assurée par des électrons de valence délocalisés dans tout le cristal.

**Motif** Le motif du réseau est donc formé des  $X^{p+}$  obtenus quand les atomes cèdent des électrons de valence à la liaison métallique.

**Conductivités** Les conductivités thermiques et électriques sont élevées car elles sont assurées par les électrons de conduction, très mobiles.

**Propriétés mécaniques** Ces solides sont durs (difficiles à rayer) et élastiques (leurs déformations sous l'effet d'une contrainte suffisamment faible sont réversibles.)

**Éclat métallique** Ils possèdent la propriété de réfléchir la lumière.

**Force de la liaison** Leur température de fusion sous pression normale est élevée, et leur enthalpie standard de sublimation moyennement élevée (pour Fe :  $T_{\text{fusion}} \approx 1800 \text{ K}$  et  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ \approx 350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  sous  $P^\circ$ ).

**Classification périodique** Les éléments situés sous la frontière Al-Ga-Sn-Po sont métalliques à l'état solide (ceux-ci étant inclus dans la liste).

**Rayon métallique**

Les cations d'un cristal métallique sont modélisés comme des sphères rigides de rayon  $R_m$ , égale à la moitié de la plus courte distance internucléaire.

*Schéma de rayon métallique*

**III.1.b Cristaux métalliques quasi-compacts**

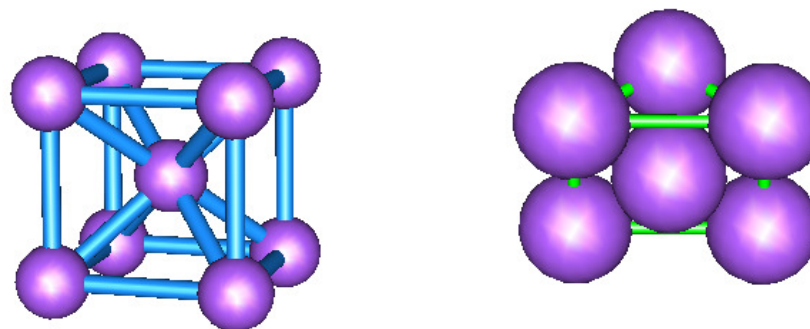
De nombreux métaux cristallisent dans un réseau de coordinence 12, de même géométrie que les réseaux compacts. Par exemple Be, Mg, Cd, Fe $_\gamma$  cristallisent en cubique face centrée et Ni, Cu, Ag, Au, Al en hexagonal (compact). C'est principalement la structure électronique de l'atome qui détermine le réseau dans lequel il cristallisera, bien que d'autres facteurs comme la température jouent un rôle (cf les différentes variétés allotropiques du fer.)

Sur les réseaux hexagonaux, on peut vérifier la proximité du rapport  $c/a$ , mesurable, avec la valeur attendue pour un réseau hexagonal compact  $2\sqrt{2/3} = 1,63$ . Le magnésium est très proche de la valeur attendue. Les différences observées pour les deux autres exemples sont en partie due aux limites du modèle de sphère dure : dans le réseau, la configuration électronique n'aura vraisemblablement pas la symétrie sphérique attendue.

	Be	Mg	Cd
$c(\text{pm})$	227	310	297
$a(\text{pm})$	359	520	561
$c/a$	1,58	1,63	1,89

**III.1.c Exemple de cristal métallique non compact : structure cubique centrée**

Pour certaines configurations électroniques atomiques, l'atome peut cristalliser dans des structures non-compactes, de coordinence inférieure à 12. Nous étudions à titre d'exemple la structure cubique centrée.





**Paramètres de la structure cubique centrée (c.c.) :****Maille conventionnelle**

- cube d'arête  $a$
- motif : les centres des sphères sont situés :
 

aux sommets	$8 \times \frac{1}{8} = 1$
au centre du cube	$1 \times 1 = 1$
- 2 sphères par maille.

**Plans de compacité maximale**

Les sphères sont tangentes sur les diagonales du cube :

- $R_m = a \frac{\sqrt{3}}{4}$
- la coordinence est  $8 < 12$
- la compacité vaut  $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68 < 0,74$ .

**Masse volumique** La masse volumique vaut  $\rho = Z \frac{M_{\text{motif}}}{N_A V_s}$  avec  $M_{\text{motif}}$  la masse molaire du motif.  $\rho = 1 \times \frac{2M_{\text{sphère}}}{N_A a^3}$ .

*Schéma de c.c. + compacité*

**Exemples** : alcalins (Li, Na, K) V, Cr, Fe<sub>α</sub>, W, Fe<sub>δ</sub>.

**III.2 Cristaux ioniques**

On sait (par exemple en observant leur conductivité) que certains solides neutres fondent ou se dissolvent en formant des ions, comme NaCl. L'imagerie par diffraction des rayons X sur un tel cristal montre qu'il est lui aussi composé de cations et d'anions : on observe en effet que la densité électronique est très faible entre deux noyaux. On a affaire à un **cristal ionique**.

**III.2.a Caractéristiques****Cristal ionique :**

Un cristal ionique est formé de cations  $C^{p+}$  et d'anions  $A^{q-}$  d'éléments d'électronégativité très différente  $\chi(C^{p+}) < \chi(A^{q-})$ . La neutralité du cristal assure qu'une formule brute valable est  $C_q A_p$ .

Dans ces cristaux, l'attraction est assurée par les interactions électrostatiques entre cations et anions voisins.

**Motif** Le motif est constitué des  $q$  cations et des  $p$  anions de la formule brute.

**Conductivités** Ce sont des isolants électriques et de mauvais conducteurs thermiques puisque les espèces chargées sont fixes aux nœuds du réseau.

**Propriétés mécaniques** Ils sont également durs mais cassants : une contrainte exercée conduit rapidement à une brisure non réversible.

**Force de cohésion** La cohésion varie beaucoup selon la nature et la charge des ions. Pour NaCl, on a :  $T_{\text{fusion}} \approx 1100, \text{K}$  et une énergie réticulaire  $E_{\text{ret}} \approx 800 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  sous  $P^\circ$ , du même ordre de grandeur que les valeurs des cristaux métalliques mais on peut atteindre des  $T_{\text{fus}} = 3200 \text{K}$  et  $E_{\text{ret}} \times 1000 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Seule la distance entre deux noyaux est mesurable expérimentalement. On définit donc, pour chaque ion un rayon, en choisissant comme référence le rayon d'un ion particulier  $\text{O}^{2-}$ .

**Rayon ionique**

On attribue à chaque ion un **rayon ionique**

- $R_+$  pour un cation,
- $R_-$  pour un anion

de telle sorte que leur somme  $R_+ + R_-$  soit égal à la plus petite distance internucléaire.

La taille de l'ion varie en fonction du nombre d'orbitales atomiques occupées puisque leur rayon croît avec  $n$  :

**Cation**  $R_+ < R$  de l'atome dont il est issu, d'autant plus petit que  $C^{p+}$  est chargé

**Anion**  $R_- > R$ , d'autant plus grand que  $A^{q-}$  est chargé.

En première approximation, on peut considérer que ce rayon ionique est le même quel que soit le solide cristallin dans lequel est engagé l'ion. Il variera cependant en fonction de son environnement dans le cristal (nature des autres ions, coordinence).

**III.2.b Modèle**

Pour modéliser la géométrie d'un cristal ionique il faut déterminer les « boules » qui seront tangentes. On comprend aisément que la structure sera stable quand les plus proches voisins d'un cation sont des anions.

Chaque ion s'entoure d'ions de signe opposé, en nombre nécessaire pour assurer la neutralité du cristal.

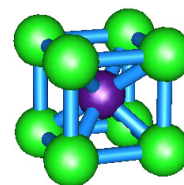
Les cations (de rayon ionique souvent plus petit) occupent des sites intersticiels d'un réseau d'anions, les sphères de rayons  $R_+$  et  $R_-$  étant tangentes dans ces sites.

La nature des sites occupés (tétraédrique ou octaédrique) dépendra du rapport  $R_+/R_-$ .

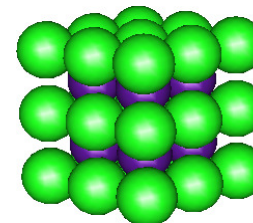
**III.2.c Chlorure de Césium CsCl**

On peut décrire sa structure comme

- un cubique simple de  $\text{Cl}^-$  dont les sites cubiques sont occupés par des  $\text{Cs}^+$ ,
- ou, de manière équivalente, deux réseaux cubiques imbriqués, décalés d'une demi diagonale de cube.

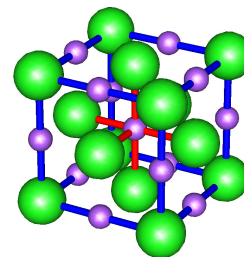


*Schéma de calculs de CsCl*

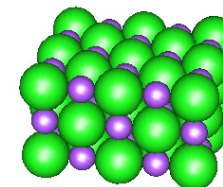
**III.2.d Chlorure de Sodium NaCl**

Le rayon ionique  $\text{Na}^+$  ( $r_+ = 97 \text{ pm}$ ) est plus petit que celui de  $\text{Cs}^+$ . On pourra donc l'insérer dans des sites plus étroits : les sites octaédriques. On peut alors augmenter la compacité de l'ensemble en utilisant un réseau cubique faces centrées d'anions. La structure est alors :

- un cubique faces centrées  $\text{Cl}^-$  dont les sites octaédriques sont occupés par des  $\text{Na}^+$ ,
- ou de manière équivalente, deux réseaux cfc imbriqués, décalés d'une demi arête.



*Schéma de calculs*

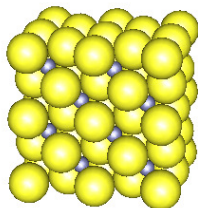
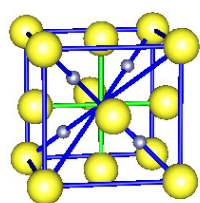


### III.2.e Blende ZnS

Le quotient de  $r_- = 184\text{pm}$  par  $r_+ = 74\text{pm}$  est encore supérieur aux cas précédents. On introduira les cations dans les sites les plus étroits : les sites tétraédriques. Comme il y a plus de sites tétraédriques que de nœuds dans la maille cfc (resp. 8 et 4), seulement la moitié des sites sera occupée.

On décrit maintenant la structure comme :

- un cubique faces centrées de  $S^{2-}$  dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés,
- ou 2 c.f.c. décalés d'un quart de diagonale



### Schéma de calculs

## III.3 Cristaux covalents

Dans les **cristaux covalents**, la cohésion est assurée par une liaison covalente moléculaire, localisée physiquement sur le segment joignant deux noyaux, au contraire des cristaux métalliques et ioniques.

Le nombre de liaisons formées dépendra de la valence de l'atome.

### III.3.a Caractéristiques

#### Cristaux covalents

Dans les cristaux covalents, les atomes sont liés par liaison covalente pour constituer une macromolécule de taille infinie.

**Motif** Le motif est constitué d'atomes.

**Conductivités** Les propriétés de conductivité dépendent de l'atome voire de sa structure cristalline. On peut avoir des isolants électriques (C diamant), des conducteurs (C graphite) ou des  $\frac{1}{2}$  conducteurs (Si).

**Propriétés métalliques** Du fait de la directivité des liaisons covalentes, la structure est très rigide : le matériau est très dur (le diamant est le solide le plus dur).

**Force de la cohésion** Les températures de fusion et enthalpies de sublimation sont élevées :  $T_f(\text{C}_{\text{diam}}) = 3800\text{K}$  et  $\Delta H_{\text{sub}}^\circ = 450\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Exemple**

- C diamant, Silicium, C graphite
- $T_f(\text{C}_{\text{diam}}) = 3550^\circ\text{C}$  sous 125 kbar,  $T_f(\text{Si}) = 1470^\circ\text{C}$ ,  $E_{\text{sublimation}}(\text{diamant}) \approx 450 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**III.3.b Carbone diamant**

Sur les figures ci-dessous, les traits clairs représentent les liaisons chimiques et les traits foncés les contours de la maille. On vérifie, en particulier sur le détail du troisième schéma, que chaque carbone est bien lié à quatre autres carbones comme l'exige sa valence.

Comme tous ses électrons de valence sont engagés dans des liaisons localisées, ils ne peuvent pas se déplacer pour contribuer à une conduction électrique : le diamant est un isolant électrique.

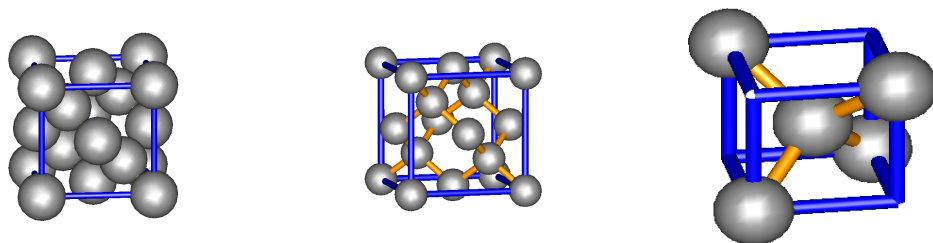


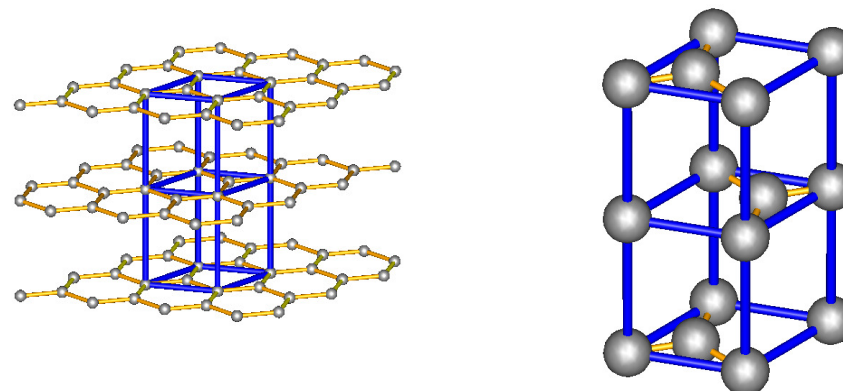
Schéma de calculs

**III.3.c Carbone graphite**

Le carbone graphite est constitué d'empilements de plans graphitiques, dans lesquels les atomes occupent les sommets d'hexagones réguliers<sup>iv</sup>. Chaque atome n'étant lié qu'à trois voisins par liaison covalente, il reste un électron par atome, délocalisé dans tout le plan graphitique.

<sup>iv</sup> attention, ce n'est pas la structure de la maille hexagonale conventionnelle dont le centre est également occupé

C'est cette liaison délocalisée qui est responsable de la conduction électrique du graphite, uniquement tangentielle aux plans graphitiques.



*Schéma de calculs***III.4 Cristaux moléculaires : exemple de la glace**

Il peut exister entre molécules (mono ou polymoléculaires) neutres des interactions attractives suffisamment fortes pour former un solide.

**Définition**

Dans les cristaux moléculaires, la cohésion est assurée des forces intermoléculaires, forces d'interaction dipolaire, dite de Van der Waals ou liaison hydrogène principalement.

**Motif** Le motif est maintenant formé de molécules.

**Conductivités** Tous les électrons sont localisés sur chaque atome des molécules : les cristaux moléculaires sont des isolants.

**Propriétés mécaniques** Comme les cristaux covalents, la directivité des forces intermoléculaires confère une dureté et une rigidité importante aux cristaux moléculaires.

**Force de la cohésion** Les forces intermoléculaires sont relativement faibles ( $\times 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour VdW et  $\times 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour les liaisons H). Les températures de sublimation ou fusion sous  $P^\circ$  sont elles-aussi relativement basses :  $T_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 273,15 \text{ K}$  et  $T_{\text{sub}}(\text{I}_2) \approx 430 \text{ K}$ .

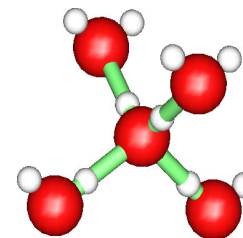
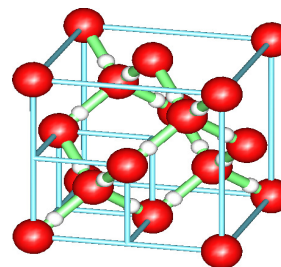
**Définition : liaison hydrogène**

On nomme **liaison hydrogène** la liaison entre :

- un noyau d'hydrogène lié au noyau d'un élément  $X$  plus électronégatif dans une molécule.
- et le doublet non liant d'une autre molécule.

La structure tétraédrique (quand on considère les doublets non-liants) de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  permet d'imaginer une structure dans laquelle une molécule  $\text{H}_2\text{O}$  est au centre d'un tétraèdre de 4  $\text{H}_2\text{O}$ . On présente ici la glace cubique, observée à faible pression et faible température.

Les atomes d'oxygène (en rouge) cristallisent dans le même système que le carbone diamant. Les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc. Les barres bleues matérialisent la maille. Les liaisons  $H$  sont représentées en vert.

*Schéma de glace*

**Indispensable**

- Les structures compactes, avec en particulier :
  - le calcul de la compacité,
  - l'emplacement des sites.
- Les calculs relatifs aux cristaux ioniques.
- Les structures de C et H<sub>2</sub>O.

Les figures ont été réalisées grâce au logiciel gcrystal (libre sous licence GPL) de la suite gnome-chemistry-utils <http://www.nongnu.org/gchemutils/> écrit par J. Bréfort.