

COURS CH3

SOLIDES CRISTALLINS



David Malka

MPSI – 2018-2019 – Lycée Jeanne d'Albret



Table des matières

1 Les cristaux	1
1.1 La phase solide	1
1.2 Les cristaux (ou solides cristallins)	1
1.3 Le modèle du cristal parfait	2
1.3.1 Le cristal parfait	2
1.3.2 Réseau	3
1.3.3 Maille	3
1.3.4 Motif	5
1.3.5 Cristal	5
1.3.6 Population de la maille	5
1.4 Limites du modèle du cristal parfait	6
2 Cristaux métalliques – Exemple du cuivre métallique	6
2.1 La liaison métallique	6
2.2 Modèle des sphères dures	6
2.3 Compacité maximale dans le plan	6
2.4 Compacité maximale dans l’espace	7
2.5 Réseau cubique faces centrées (c.f.c.) – Exemple du cuivre	8
2.5.1 Le cristal de cuivre	8
2.5.2 Repérage d’un plan dans l’espace - Les indices de Miller	8
2.5.3 Population	8
2.5.4 Coordinence	9
2.5.5 Compacité	9
2.5.6 Masse volumique	10
2.5.7 Sites interstitiels	11
2.6 Propriétés macroscopiques des cristaux métalliques	13
3 Cristaux ioniques – Exemple du chlorure de sodium	13
3.1 Composition	13
3.2 La liaison ionique	13
3.3 Modèle géométrique de la stabilité d’un cristal ionique	14
3.4 Structure du chlorure de sodium NaCl (6, 6)	14
3.4.1 Maille	14
3.4.2 Population et formule statistique	14
3.4.3 Coordinence	15
3.4.4 Stabilité du cristal	15
3.5 Propriétés macroscopiques des cristaux ioniques	16
4 Cristaux covalents – Exemple du diamant	16
4.1 La liaison covalente	16
4.2 Exemple du diamant	16
4.3 Propriétés macroscopiques des cristaux covalents	18
5 Cristaux moléculaires – Exemple de la glace	18
5.1 Les liaisons faibles	18
5.2 Structure de la glace	19
5.3 Propriétés macroscopiques des cristaux moléculaires	19
6 ANNEXE – Quelques structures cristallines courantes	20

Table des figures

1	Figure obtenue par diffraction de rayons X par un cristal. La périodicité de la figure de diffraction révèle la périodicité et l’ordre à grande distance de l’échantillon cristallin analysé.	1
2	Le graphène est un assemblage plan d’atomes de carbone trigonaux (i.e. formant trois liaisons). Dans le modèle du cristal parfait, le plan de graphène est infini et les atomes de carbone sont répartis de manière parfaitement périodique sur ce plan.	2
3	Les noeuds du graphène. L’ensemble de ces noeuds est le réseau associé au graphène. Dans ce cas le réseau est de type hexagonal.	3

4	Le réseau hexagonal et la maille associée pour décrire la géométrie du graphène	4
(a)	La maille du réseau hexagonal	4
(b)	Les mailles du cristal de graphène pavent l’espace. Ici, chaque maille (rouge) compte 8 mailles voisines (bleu). Chaque nœud est donc partagé par 4 mailles.	4
5	Le motif associé à chaque nœud du graphène. En associant les deux atomes de carbone rouge et vert à chaque nœud du réseau, on reconstruit le cristal de graphène par translation périodique de ce motif.	5
6	Définition d’un cristal à partir d’un réseau et d’un motif	6
(a)	Cristal 1	6
(b)	Cristal 2	6
7	Modèle de Drude d’un métal	7
8	Plan de compacité maximale	7
(a)	Etalage d’oranges	7
(b)	Plan de compacité maximale	7
10	Empilement ABC	7
(a)	Vue 3D	7
(b)	Coupe transversale	7
(c)	Projection sur (100)	7
9	Empilement ABAB	8
(a)	Vue 3D	8
(b)	Coupe transversale	8
(c)	Projection sur (100)	8
11	Maille conventionnelle du réseau cubique faces centrées. Les sommets et le centres des faces du cubes sont tous des nœuds du réseau. Le paramètre de maille est l’arête a du cube.	8
12	Les atomes de cuivre en rouge sont les 12 plus proches voisins de l’atome de cuivre en bleu. Comme les atomes sont situés aux nœuds du réseau, ils ont tous des environnements équivalents et donc la coordinence est la même quel que soit l’atome considéré.	9
13	Calcul de la compacité du réseau cubique faces centrées	10
14	Sites tétraédriques de la maille cubique faces centrées	11
(a)	Si on partage la maille en huitièmes de cube alors chacun de ces huitièmes de cube est un site tétraédrique. C’est ainsi qu’il faut retenir la position des sites tétraédriques de la maille.	11
(b)	Si on relie les atomes les plus proches du centre d’un site tétraédrique alors ils forment un tétraèdre d’où le nom de ces sites.	11
15	Taille des sites tétraédriques du réseau c.f.c	12
16	Les sites octaédriques du réseau cubique faces centrées sont situés au centre et aux milieux des arêtes de la maille	12
(a)	Centres des sites octaédriques. C’est ainsi qu’il faut retenir la positions des sites octaédriques.	12
(b)	Si on relie les atomes plus proches voisins d’un site octaédrique alors on forme un octaèdre d’où le nom de ces sites.	12
17	Exemples de structures adoptées par les cristaux ioniques	14
(a)	Structure (8, 8)	14
(b)	Structure (6, 6)	14
(c)	Structure (4, 4)	14
18	Cristal de chlorure de sodium $NaCl$	15
19	Coordinences Cl^-/Na^+ et Na^+/Cl^-	15
(a)	Un ion Cl^- (en vert) et ses ions Na^+ plus proches voisins (en orange).	15
(b)	Un ion Na^+ (en rose) et ses ions Cl^- plus proches voisins (en jaune).	15
20	Structure du diamant	17
21	Calcul de la compacité du diamant	17
22	Glace (seuls trois atomes d’hydrogènes représentés)	19
23	Maille cubique simple	20
24	Cristal de Polonium	20
25	L’atome de polonium mis en évidence en rouge n’appartient pas uniquement à la maille en gras, il appartient aux sept autres mailles voisines donc il est partagé par 8 mailles entre eux. Il en va de même pour tous atomes de polonium	21
26	Coordinence du Polonium	21
27	Compacité du Polonium	22
28	Site cubique de la maille cubique simple	23
(a)	Position du site cubique de la maille cubique simple	23
(b)	Taille du site cubique	23
29	Maille hexagonale	23

30	Cristal de magnésium	24
31	Calcul de la compacité du réseau hexagonal	24
32	Sites tétraédriques de la maille hexagonale	25
33	Maille cubique centrée	26
34	Calcul de la compacité du réseau cubique centrée	26
35	Sites octaédriques de la maille cubique centrée.	27
36	Cristal de chlorure de césium $CsCl$	27
37	Contact anion-cation et non contact anion-anion	28
38	Cristal de chlorure de sodium $NaCl$	29
39	Stabilité du cristal ZnS	30
	(a) 1/8 de la maille	30
	(b) Projection sur $(2, \bar{2}, 0)$	30
40	Le graphite est une superposition de graphène	31
	(a) Plan de graphène	31
	(b) Graphite	31
41	Graphite : maille	31
42	Calcul de la compacité du graphite	32

Capacités exigibles

1. Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques.
2. Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie.
3. Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.
4. Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.
5. Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.
6. Limites du modèle du cristal parfait : confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.
7. Métaux et cristaux métalliques : description des modèles d'empilement compact de sphères identiques.
8. Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.
9. Maille conventionnelle cubique à faces centrées(CFC) : localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
10. Solides covalents et moléculaires : relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
11. Solides ioniques : relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

1 Les cristaux

A l’échelle microscopique, la matière est constituée d’atomes qui s’ionisent ou s’assemblent en molécules pour se stabiliser. Les atomes, ions et molécules interagissent en masse¹ pour former des ensembles macroscopiques gazeux, liquides ou solides suivant la valeur de pression et de la température. Nous nous intéressons ici à un cas particulier de phase solide : le cristal ou solide cristallin.

1.1 La phase solide



La phase solide

En phase solide, la matière possède une forme propre. La phase solide est dense et quasiment incompressible.



Ordre de grandeur

Masse volumique d’un solide : $\rho_{\text{sol}} \sim 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.2 Les cristaux (ou solides cristallins)

La matière peut-être explorée par interaction avec des rayonnements bien choisis (rayons X, neutrons thermiques, électrons...). La diffraction de ces rayonnements par certains échantillons solides révèle un ordre à grande distance et un arrangement périodique des entités microscopiques les constituant (exemple fig.1)².

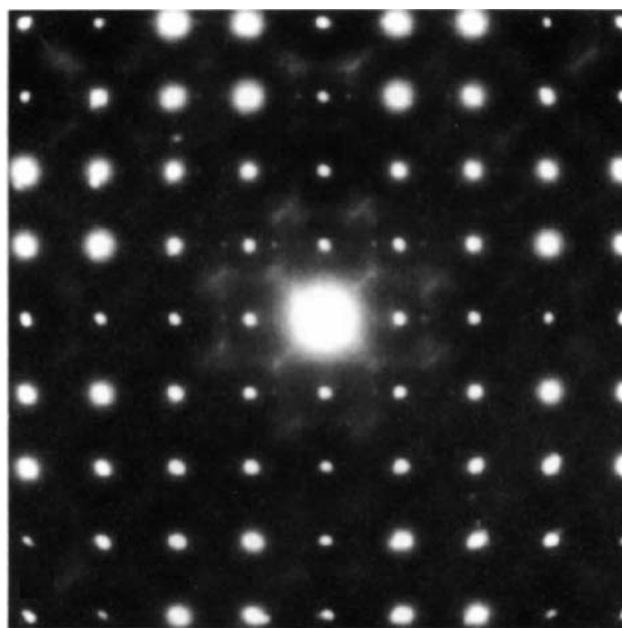


FIGURE 1 – Figure obtenue par diffraction de rayons X par un cristal. La périodicité de la figure de diffraction révèle la périodicité et l’ordre à grande distance de l’échantillon cristallin analysé.



Qu’est-ce qu’un cristal ?

Un *solide cristallin* ou *cristal* est un arrangement spatial périodique d’atomes ou de groupes d’atomes. Un cristal présente donc un ordre à grande distance.

1. Soit de l’ordre de 1×10^{23} entités.

2. Certains solides, par exemple les verres, ne présente pas d’ordre à grande distance et de structure périodique : on les appelle *solide amorphes*.

1.3 Le modèle du cristal parfait

Dans la suite du cours, nous décrivons la géométrie des cristaux et les propriétés qui en découlent à l’aide d’un premier modèle simple : le modèle du *cristal parfait*. Chaque notion du modèle est illustrée sur l’exemple d’un cristal à deux dimensions : le graphène³.

1.3.1 Le cristal parfait



Modèle du cristal parfait

On appelle *cristal parfait*, un modèle de cristal :

- parfaitement périodique,
- d’extension spatiale infinie.

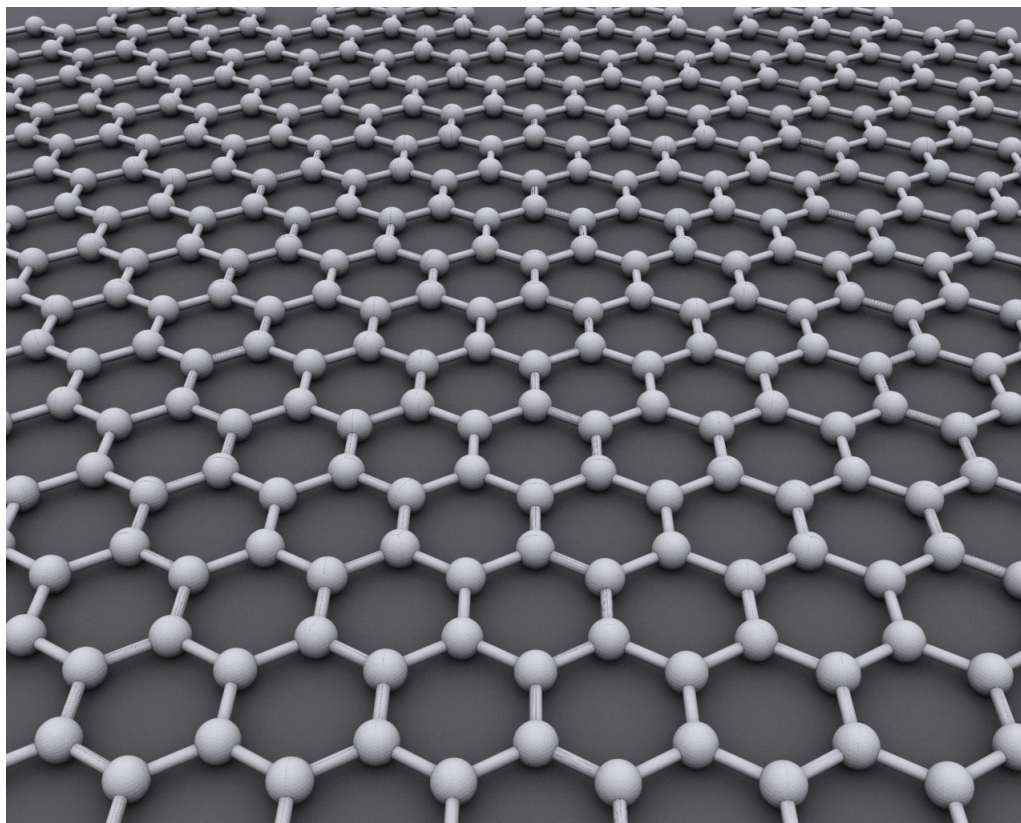


FIGURE 2 – Le graphène est un assemblage plan d’atomes de carbone trigonaux (i.e. formant trois liaisons). Dans le modèle du cristal parfait, le plan de graphène est infini et les atomes de carbone sont répartis de manière parfaitement périodique sur ce plan.

Un cristal réel est constitué d’un nombre certes très grand mais fini de constituants élémentaires. De plus, il n’est pas parfaitement périodique car il présente des défauts tels que des lacunes⁴ ou des dislocations⁵. On pourra donc être amené à amender le modèle du cristal parfait.

Dans la suite nous nous plaçons dans le cadre du modèle du cristal parfait. On décrit alors géométriquement le cristal à l’aide de deux notions : le *réseau* et le *motif*.

3. L’immense majorité des cristaux est très dimensionnelle mais l’exemple d’un cristal 2D est plus simple à aborder dans un premier temps pour qui aurait du mal à « voir dans l’espace ».

4. Absence d’un atome/ion/molécule en un point du cristal qui rompt la périodicité du cristal.

5. Rupture de la périodicité du cristal par déplacement des atomes/molécules/ions par rapport à la position prévue par le modèle.

**Nœuds, réseau, maille, motif et cristal**

<https://vimeo.com/davidmalka/ch31>

1.3.2 Réseau**Le réseau**

On appelle réseau un ensemble de points équivalents de l'espace appelés *nœuds*.

➡ **Exemple :** *les points rouges représentés sur un plan de graphène ont un environnement identiques : ils sont donc équivalents et constituent les nœuds du réseau (fig.3).*

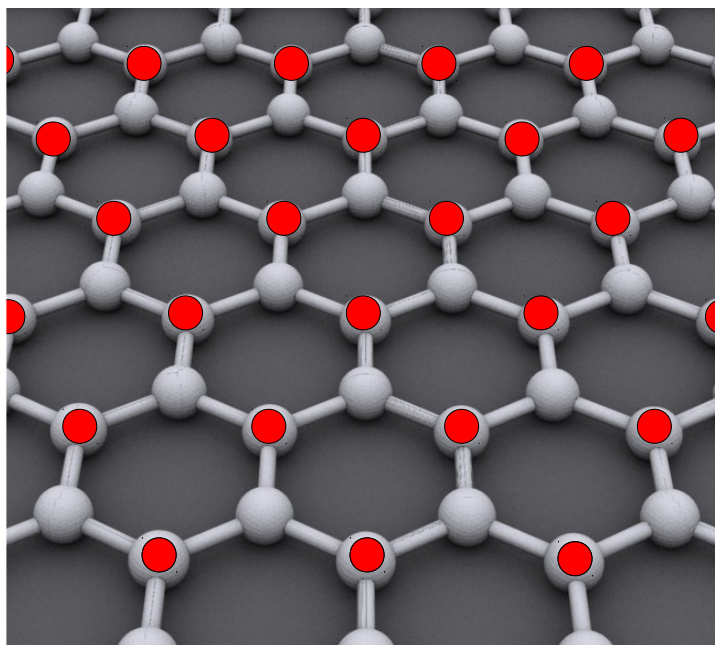


FIGURE 3 – Les noeuds du graphène. L'ensemble de ces noeuds est le réseau associé au graphène. Dans ce cas le réseau est de type hexagonal.

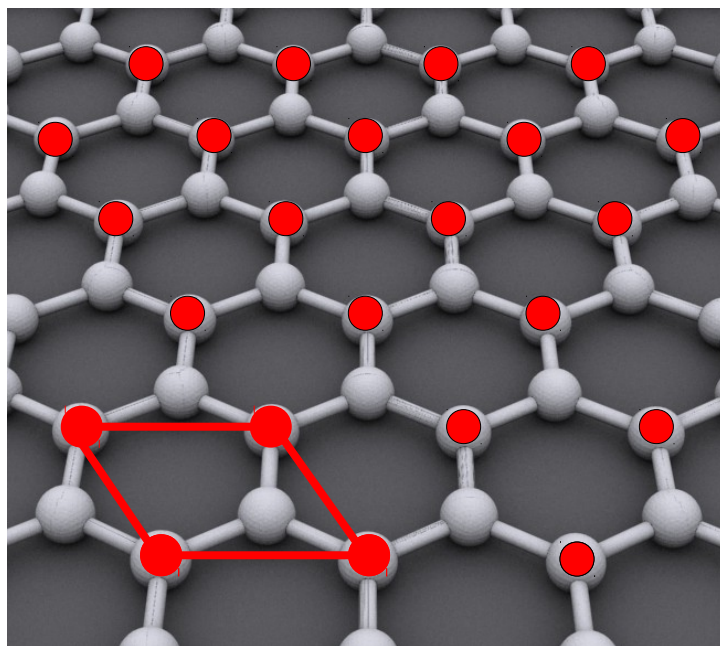
Le réseau est un outil mathématique puissant permettant de décrire la géométrie d'un cristal.

⚠ **Ne pas confondre réseau et cristal. Le réseau est une notion abstraite purement mathématique tandis que le cristal est un objet physique.**

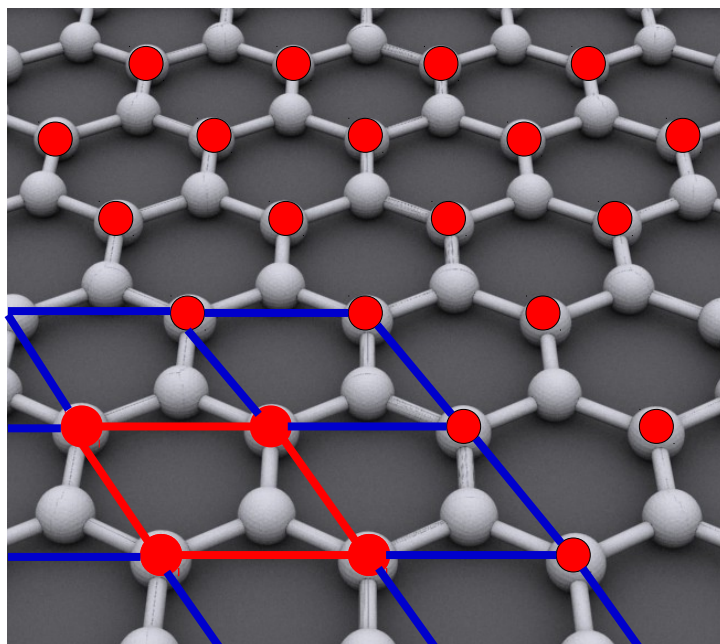
1.3.3 Maille**Maille**

La maille d'un réseau est un élément de volume fermé qui engendre le réseau par translation.

➡ **Exemple :** *la maille du réseau hexagonal associé au graphène est un parallélogramme dont les 4 sommets sont des noeuds du réseau (la maille est ici une surface et pas un volume car le cristal est bidimensionnel). Par périodicité du réseau, on peut paver l'espace à l'aide de mailles identiques (fig.4).*



(a) La maille du réseau hexagonal



(b) Les mailles du cristal de graphène pavent l'espace. Ici, chaque maille (rouge) compte 8 mailles voisines (bleu). Chaque nœud est donc partagé par 4 mailles.

FIGURE 4 – Le réseau hexagonal et la maille associée pour décrire la géométrie du graphène

1.3.4 Motif



Qu’appelle-t-on motif d’un cristal ?

Le motif d’un cristal est la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation. En pratique le motif est un atome ou un groupe d’atomes.

Le motif du graphène est constitué d’un atome de carbone centré sur un nœud et d’un atome de carbone appartenant en propre à la maille (voir fig.5).

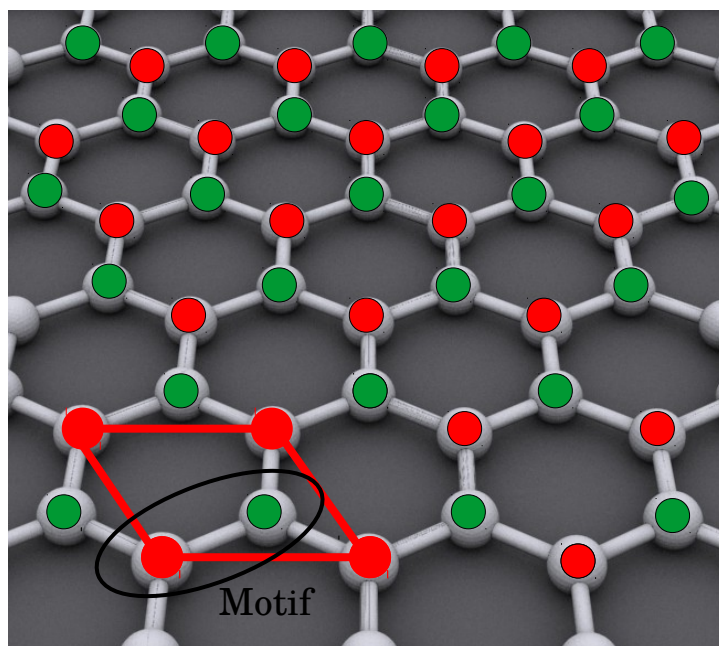


FIGURE 5 – Le motif associé à chaque nœud du graphène. En associant les deux atomes de carbone rouge et vert à chaque nœud du réseau, on reconstruit le cristal de graphène par translation périodique de ce motif.

1.3.5 Cristal



Description du cristal (parfait)

La structure d’un cristal parfait est décrite par la donnée de son réseau cristallin et de son motif.

$$\text{Cristal} = \text{Réseau} + \text{Motif}$$

➡ **Exemple :** deux cristaux ayant le même réseau (cubique simple) et mais qui diffèrent par le motif : fig.6

1.3.6 Population de la maille

Combien d’atomes de carbone y-a-t-il dans une maille du réseau hexagonal associé au graphène ? (fig.5)
Réponse : 4 atomes de carbones aux sommets de la maille chacun partagé par 4 mailles (atomes rouges) et 1 atome de carbone en propre (atome vert). Soit au total $4 \times \frac{1}{4} + 1 = 2$ atomes de carbones par maille.



Population d’une maille

La population d’une maille est le nombre moyen d’entités (atome, ion,...) par maille.

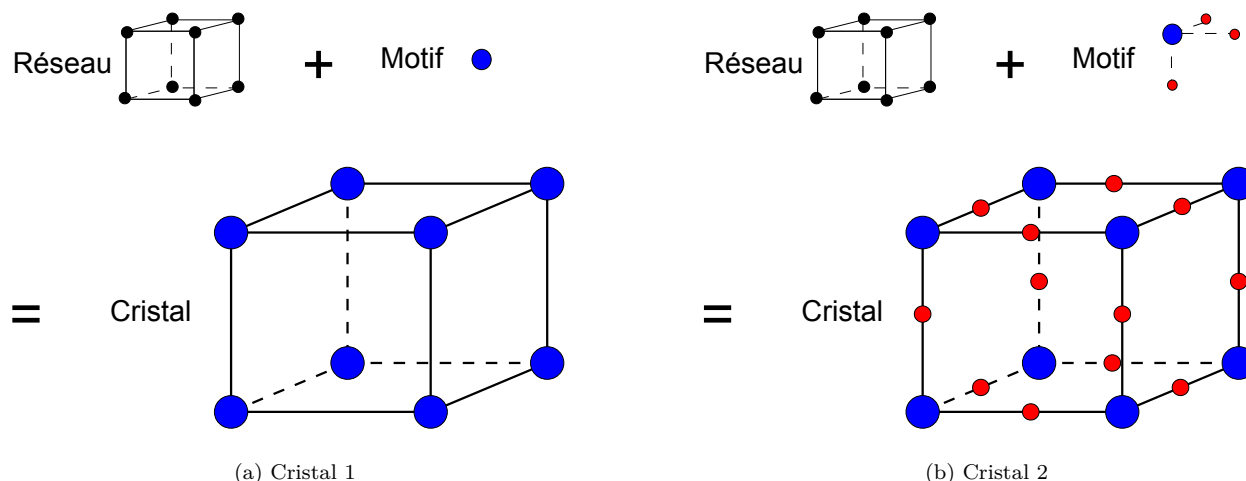


FIGURE 6 – Définition d'un cristal à partir d'un réseau et d'un motif

1.4 Limites du modèle du cristal parfait

Quelques limites du modèle du cristal parfait :

- bien que contenant un très grand nombre d'entités chimiques ($\sim \mathcal{N}_A \sim 10^{23}$), un cristal réel n'en contient qu'un nombre fini. L'existence de bords influe sur les propriétés du cristal.
- un cristal réel présente des *défauts* comparativement au modèle théorique du cristal parfait qui sont autant de ruptures dans la périodicité de l'arrangement des entités chimiques constituant le cristal :
 - dislocations,
 - impuretés,
 - lacunes.

Ces modifications de l'arrangement spatial modifient les propriétés du cristal et sont parfois recherchées (lacunes \rightarrow centres colorés, impuretés \rightarrow dopage des semi-conducteurs).

2 Cristaux métalliques – Exemple du cuivre métallique

La majorité des cristaux métalliques forme des structures de compacité maximale. Deux réseaux possèdent cette propriété de compacité maximale : le *réseau hexagonal compact (h.c)* traité en annexe sur l'exemple du magnésium et le *réseau cubique faces centrées (c.f.c)* traité dans ce paragraphe sur l'exemple du cuivre.

2.1 La liaison métallique



La liaison métallique

Un modèle simple consiste à le considérer le métal comme un réseau de cations à l'intérieur duquel certains électrons de valence dits *électrons libres* sont libres de circuler (fig.7). L'interaction entre ce *gaz* d'électrons et les cations assurent principalement la cohésion du métal : c'est la *liaison métallique*.

2.2 Modèle des sphères dures

Les atomes (plus précisément les cations) sont assimilés à des sphères dures de rayons r . Dans les métaux, on suppose que les sphères plus proches voisines sont tangentes. Ceci permet de définir le rayon métallique r de l'atome.

2.3 Compacité maximale dans le plan

Compacité maximale dans le plan : on positionne les atomes, assimilés à des sphères dures, comme dans un étalage d'oranges (fig.8).

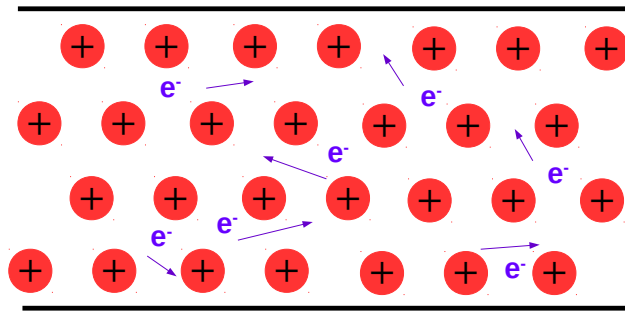
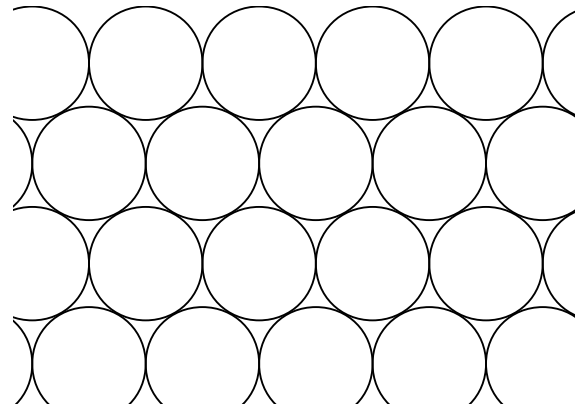


FIGURE 7 – Modèle de Drude d’un métal



(a) Etalage d’oranges



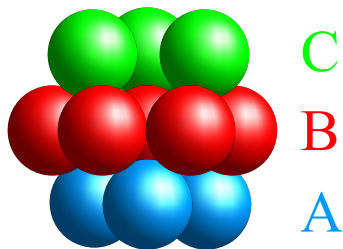
(b) Plan de compacité maximale

FIGURE 8 – Plan de compacité maximale

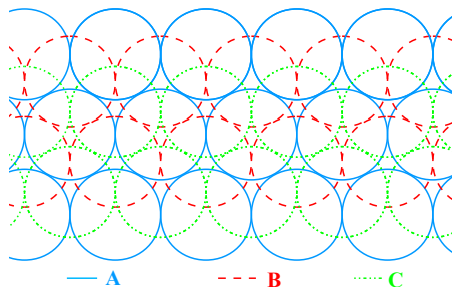
2.4 Compacité maximale dans l’espace

On admet que la compacité maximale dans l’espace s’obtient par superposition de plans de compacité maximale. Deux types d’empilement de plans compacts sont possibles :

- ABAB... : fig.9 : réseau hexagonale compact (h.c.) ;
- ABCABC... : fig.10 : réseau cubique faces centrées (c.f.c.).

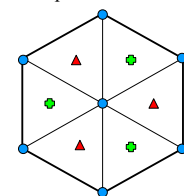


(a) Vue 3D



(b) Coupe transversale

Cubique faces centrées



- (0) plan A
- ▲ (1/2) plan B
- ⊕ (1) plan C

(c) Projection sur (100)

FIGURE 10 – Empilement ABC

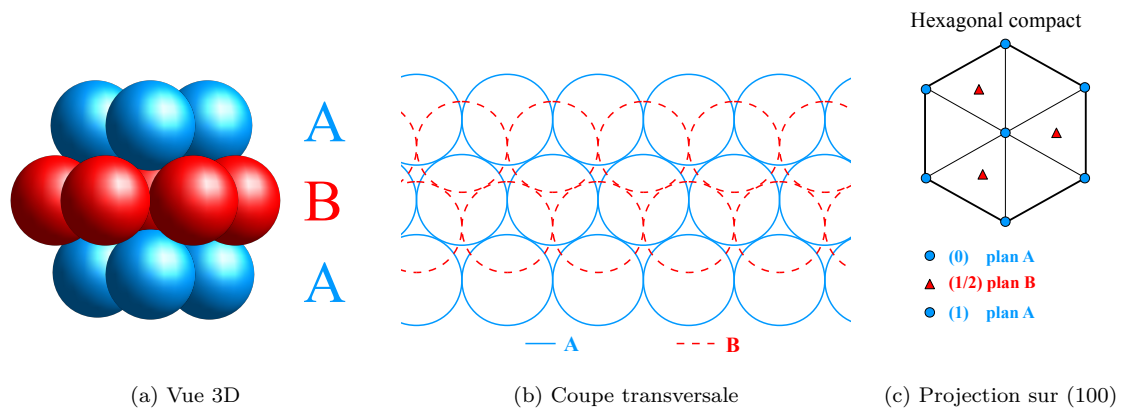


FIGURE 9 – Empilement ABAB

2.5 Réseau cubique faces centrées (c.f.c.) – Exemple du cuivre

2.5.1 Le cristal de cuivre

Le cuivre métallique cristallise suivant le réseau cubique faces centrées. La maille conventionnelle de ce réseau est représentée fig.11.

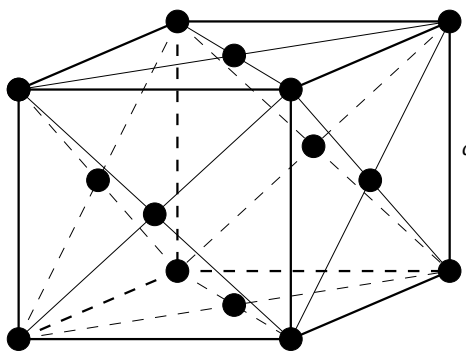



FIGURE 11 – Maille conventionnelle du réseau cubique faces centrées. Les sommets et le centres des faces du cubes sont tous des nœuds du réseau. Le paramètre de maille est l’arête a du cube.

Un atome de cuivre est présent en chaque nœud du réseau c’est-à-dire à chaque sommet de la maille et au centre de chaque face de la maille.

2.5.2 Repérage d’un plan dans l’espace - Les indices de Miller

Les indices de Miller servent à repérer des familles de plan dans l’espace.

▶ Indice de Miller



<https://vimeo.com/davidmalka/ch32>

2.5.3 Population



Population d’une maille du réseau cubique face centrée



<https://vimeo.com/davidmalka/ch33>

La maille cubique conventionnelle du cuivre contient 8 atomes de cuivre aux sommets du cube, chacun partagé par 8 autres mailles donc $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome de cuivre. Elle contient aussi 6 atomes aux centres des faces, chacun partagé par 2 mailles donc $6 \times \frac{1}{2} = 3$ atomes de cuivre. Finalement la maille conventionnelle du cuivre contient 4 atomes de cuivre.

2.5.4 Coordinnence



Coordinnence et distance entre plus proches voisins



<https://vimeo.com/davidmalka/ch34>



Coordinnence

La coordinnence A/B d’un cristal est le nombre d’atomes B plus proches voisins de l’atome A.

Par construction la coordinnence Cu/Cu vaut 12 (fig.10) c’est-à-dire que chaque atome de cuivre à 12 plus proches voisins. On peut aussi le voir sur la figure 12.

● : plus proches voisins de ●

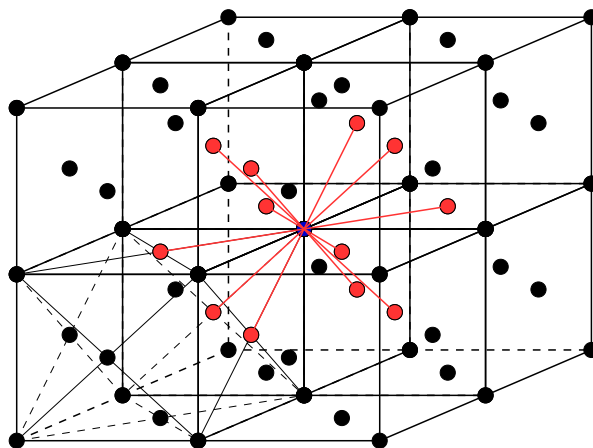


FIGURE 12 – Les atomes de cuivre en rouge sont les 12 plus proches voisins de l’atome de cuivre en bleu. Comme les atomes sont situés aux noeuds du réseau, ils ont tous des environnements équivalents et donc la coordinnence est la même quel que soit l’atome considéré.

Les atomes plus proches voisins sont distants d’une demi-diagonale d’une face du cube d’arête a c’est-à-dire distants de $d = \frac{a}{\sqrt{2}}$.

2.5.5 Compacité



Compacité d’un cristal



<https://vimeo.com/davidmalka/ch35>



Compacité

On appelle compacité c d’un cristal le volume relatif occupé par les atomes dans la maille.

$$c = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}}$$

où V_{atomes} le volume occupé par l’ensemble des atomes et V_{maille} le volume de la maille.

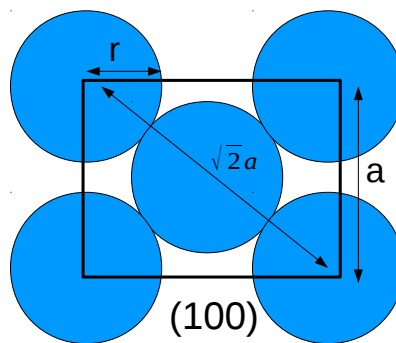


FIGURE 13 – Calcul de la compacité du réseau cubique faces centrées

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

Volume des atomes : $V_{\text{atomes}} = \frac{4}{3}\pi r^3$

La tangence des atomes plus proches voisins impose (fig.13) :

$$\sqrt{2}a = 4r \Leftrightarrow a = 2\sqrt{2}r$$

D’où la compacité :

$$c = 4 \times \frac{4}{3}\pi r^3 \times \frac{1}{16\sqrt{2}r^3}$$

$$c = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \quad \text{A.N. : } \underline{c \approx 0,74}$$

C’est la compacité maximale d’un réseau.

2.5.6 Masse volumique



Masse volumique d’un cristal



<https://vimeo.com/davidmalka/ch36>



Masse volumique d’un cristal

La masse volumique ρ d’un cristal est le rapport de la masse d’un échantillon de cristal sur son volume. Étant une grandeur intensive, on peut exprimer la masse volumique du cristal relativement à une maille :

$$\rho = \frac{m_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}}$$

où m_{atomes} est la masse des atomes contenus dans la maille et V_{maille} le volume de la maille.

Avec $M_{Cu} = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $a = 361,6 \text{ pm}$:

$$\rho_{Cu} = \frac{4m_{Cu}}{N_A V_{\text{maille}}} = \frac{4M_{Cu}}{N_A V_{\text{maille}}} = \frac{4M_{Cu}}{N_A a^3} \quad \text{A.N. : } \underline{\rho_{Cu} = 8,931 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

2.5.7 Sites interstitiels

La compacité maximale d’un cristal étant de 74 % ; il reste des espaces vides pouvant éventuellement accueillir de la matière : ce sont les sites interstitiels.

Sites tétraédriques

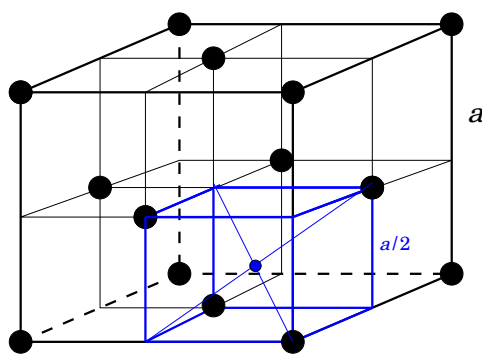


Sites interstitiels tétraédriques du cuivre métallique

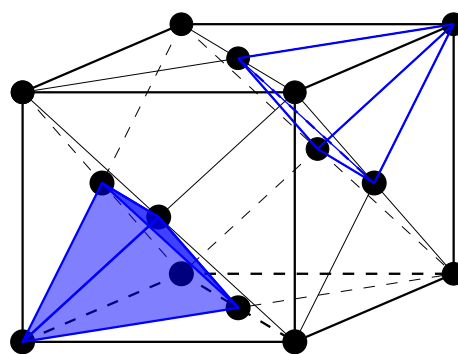


<https://vimeo.com/davidmalka/ch37>

Le réseau cubique faces centrées comprend 8 sites tétraédriques (centre des $\frac{1}{8}$ de cube) : fig14.



(a) Si on partage la maille en huitièmes de cube alors chacun de ces huitièmes de cube est un site tétraédrique. C’est ainsi qu’il faut retenir la position des sites tétraédriques de la maille.



(b) Si on relie les atomes les plus proches du centre d’un site tétraédrique alors ils forment un tétraèdre d’où le nom de ces sites.

FIGURE 14 – Sites tétraédriques de la maille cubique faces centrées



Habitabilité d’un site interstitiel

L’habitabilité d’un site interstitiel est le rayon maximal d’un atome pouvant s’y insérer sans déformer la maille.

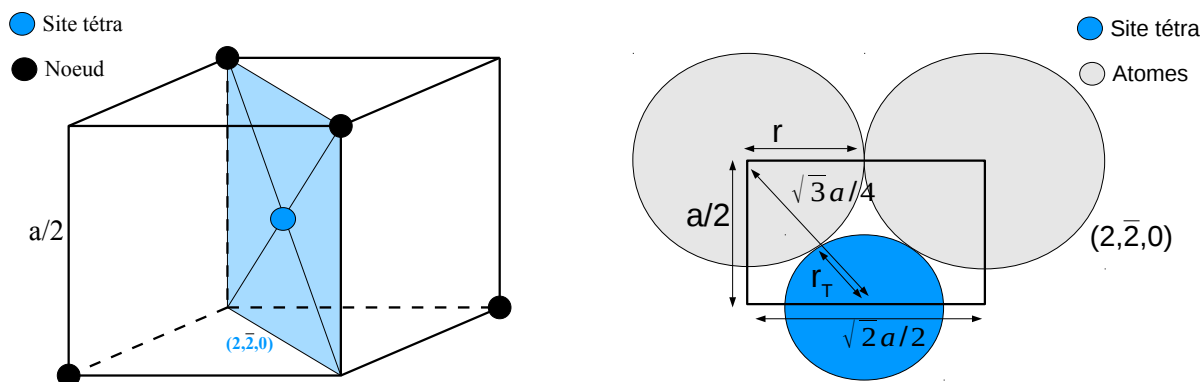


FIGURE 15 – Taille des sites tétraédriques du réseau c.f.c

Calculons l'habitabilité r_T des sites tétraédriques.

On raisonne sur un $1/8$ de cube, par exemple dans le plan $(2, \bar{2}, 0)$. D'après le schéma fig.15 :

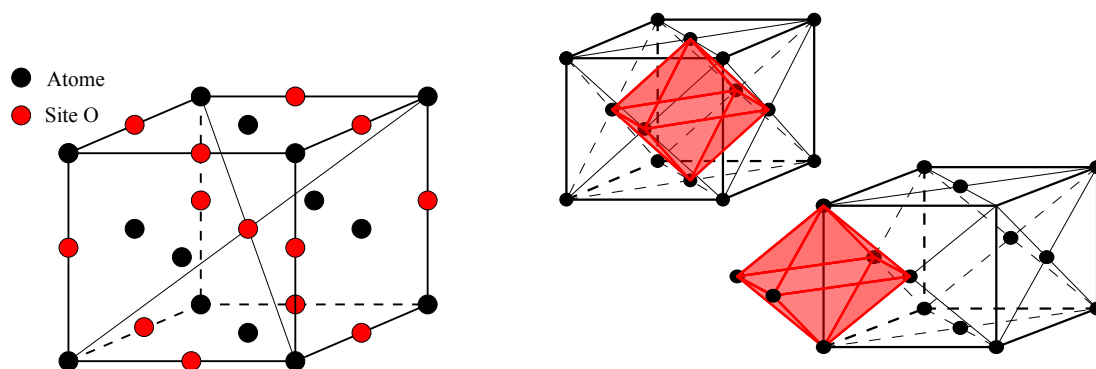
$$r_T + r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

La tangence des plus proches voisins du réseau impose : $4r = \sqrt{2}a \Rightarrow r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$

$$r_T = \frac{\sqrt{3} - \sqrt{2}}{4}a \quad \text{A.N. : } \underline{r_T = 46,4 \text{ pm}}$$

Sites octaédriques

Le réseau cubique faces centrées comprend 4 sites octaédriques (centre des $\frac{1}{8}$ de cube) : 1 site au milieu de chaque arête, chacun partagé par 4 mailles, et 1 site propre au centre de la maille : fig16.



(a) Centres des sites octaédriques. C'est ainsi qu'il faut retenir la positions des sites octaédriques.

(b) Si on relie les atomes plus proches voisins d'un site octaédrique alors on forme un octaèdre d'où le nom de ces sites.

FIGURE 16 – Les sites octaédriques du réseau cubique faces centrées sont situés au centre et aux milieux des arêtes de la maille



Application 1

Calculer la taille r_O des sites octaédriques du réseau cubique faces centrées en fonction du paramètre de maille a . Faire l'application numérique pour le cuivre ($a = 361,6 \text{ pm}$). Comparer à la taille des sites tétraédriques.

Réponse

Le long d'une arête de la maille : $2r_O + 2r = a$. Or $2r = \frac{a}{\sqrt{2}}$ d'où :

$$r_O = \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \frac{a}{2}$$

A.N. : $r_O = 58,9 \text{ pm}$. C'est petit dans l'absolu mais nettement plus grand que les sites tétraédriques.

2.6 Propriétés macroscopique des cristaux métalliques**Propriétés de la liaison métallique**

La liaison métallique est forte et non directionnelle.

**Ordre de grandeur**

Énergie de la liaison métallique : $E_0 \sim 100 - 800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

**Propriétés macroscopiques des métaux**

La force de la liaison métallique explique :

- la température de fusion élevée de la plupart des métaux : $T_{\text{fus}} \sim 500 \text{ K} - 1000 \text{ K}$,
- la dureté des métaux.

La non directionnalité de la liaison métallique explique :

- la malléabilité des métaux (aptitude à se déformer sans se rompre),
- la ductilité des métaux (aptitude au laminage et au filage).

La nature de la liaison métallique explique :

- l'éclat métallique des métaux (réflexion de la lumière),
- la bonne conductivité thermique et électrique des métaux.

3 Cristaux ioniques – Exemple du chlorure de sodium**3.1 Composition****Qu'est-ce qu'un cristal ionique ?**

Un cristal ionique est un assemblage électriquement neutre de cations et d'anions. Dans le cadre du modèle des sphères dures : on note r^+ le rayon des cations, et r^- le rayon des anions. On appelle paramètre cristallin ^a :


$$x = \frac{r^+}{r^-}$$


^a. En supposant $r^+ < r^-$, ce qui est souvent le cas. Sinon, il faut inverser le rapport.

3.2 La liaison ionique**La liaison ionique**

La liaison ionique résulte de l'interaction électrostatique attractive entre les cations et les anions du cristal.

3.3 Modèle géométrique de la stabilité d’un cristal ionique

 **Cristaux ioniques**



<https://vimeo.com/davidmalka/ch38>

L’expérience montre que les cristaux ioniques sont susceptibles d’adopter diverses structures (quelques exemples fig.17). Comment l’expliquer ?

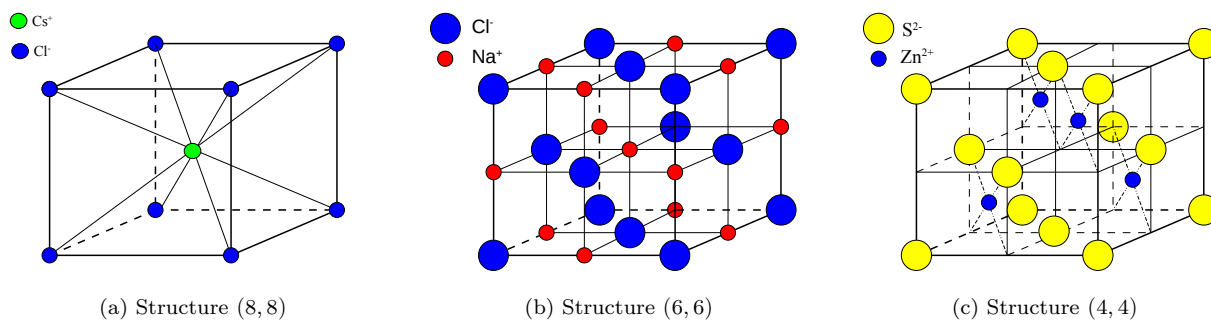


FIGURE 17 – Exemples de structures adoptées par les cristaux ioniques

La stabilité d’un cristal ionique résulte de l’interaction entre les différents ions qui le constituent. En général, il est favorable qu’un maximum d’anions entoure de manière compacte chaque cation (contact anion-cation). Les structures de coordinence anion/cation les plus élevées sont donc a priori plus stables... à condition que cela n’implique pas une interpénétration des anions ! Dans ce modèle purement géométrique, le rapport $x = \frac{r^+}{r^-}$ des rayons ioniques r^+ et r^- est donc déterminant. En première approximation :


- si $0,73 < x < 1,37$, le cristal adopte la structure du chlorure de césium $CsCl$ (voir annexe) ;
- si $0,41 < x < 0,73$, le cristal adopte la structure du chlorure de sodium $NaCl$ (voir ci-après) ;
- si $0,23 < x < 0,41$, le cristal adopte la structure de la blende ZnS (voir annexe).

Ce modèle est très simple connaît donc de nombreuses exceptions.

3.4 Structure du chlorure de sodium $NaCl$ (6,6)

3.4.1 Maille


Le chlorure de sodium cristallise suivant un réseau cubique faces centrées dans lequel les ions chlorure Cl^- se situent aux nœuds et les ions sodium Na^+ se situent aux sites octaédriques⁶ (fig.18).

 **Electroneutralité du cristal**

La maille d’un cristal ionique contient autant de charge positives que de charges négatives.

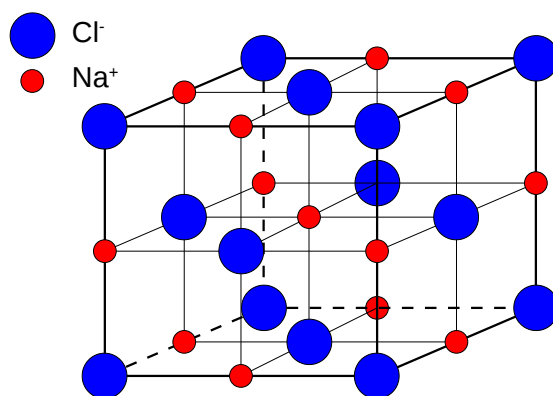
3.4.2 Population et formule statistique

La formule statistique d’un cristal ionique s’écrit, par exemple à deux ions, A_xB_y . Elle signifie que dans le cristal il a x ions A pour y ions B. Par convention on prend pour x et y les plus petit entiers possibles.

 **Application 2**

A partir de la représentation d’une maille du cristal de chlorure de sodium (fig.18), déterminer la population et en déduire la formule statistique de ce cristal.

6. On remarque qu’un simple changement d’origine permettrait de dire que ce sont les ions Na^+ qui sont aux nœuds et les ions Cl^- aux sites octaédriques.

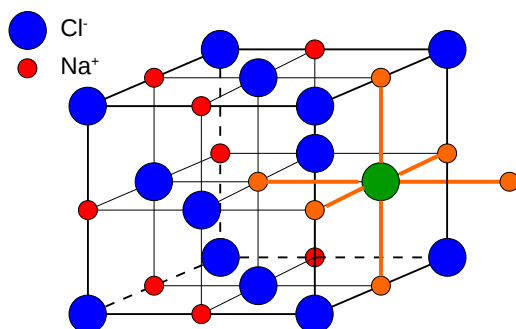
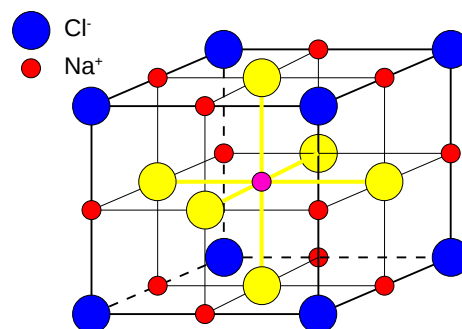
FIGURE 18 – Cristal de chlorure de sodium $NaCl$ **Réponse**

Il y a $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{6} = 4$ ions Cl^- par maille. Il y a $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ ions Na^+ par maille. Il y donc autant d'ions Cl^- que d'ions Na^+ dans la cristal : sa formule statistique s'écrit Na_1Cl_1 mais qu'on écrit plutôt $NaCl$. Cette formule aurait pu être déduite directement de l'électroneutralité du cristal.

3.4.3 Coordination

Coordination :

- Cl^-/Na^+ : 6. Voir fig.19.
- Na^+/Cl^- : 6. Voir fig.19.
- Na^+/Na^+ : 12. Voir réseau cubique faces centrées.
- Cl^-/Cl^- : 12. Voir réseau cubique faces centrées.


(a) Un ion Cl^- (en vert) et ses ions Na^+ plus proches voisins (en orange).(b) Un ion Na^+ (en rose) et ses ions Cl^- plus proches voisins (en jaune).FIGURE 19 – Coordinences Cl^-/Na^+ et Na^+/Cl^- **3.4.4 Stabilité du cristal**

Critère de stabilité de la structure du chlorure de sodium



<https://vimeo.com/davidmalka/ch39>

Le rayon ionique de l'ion chlorure vaut $r_{Cl^-} = 181$ pm et le rayon ionique de l'ion sodium vaut $r_{Na^+} = 97$ pm. Le rapport cristallin vaut donc $x = \frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = 0,54$. Comme $0,41 \leq x \leq 0,73$, la valeur de x est en accord avec le modèle géométrique de stabilité de la structure du cristal.

 Ce modèle géométrique, simpliste, est mis en défaut dans certains cas. Par exemple, l'iodure d'argent AgI est tel que $r_{Ag^+} = 126$ pm et $r_{I^-} = 220$ pm soit $x = 0,57$. D'après notre modèle, il devrait adopter la structure (6,6) du chlorure de sodium. Pourtant, l'expérience montre que AgI cristallise suivant la structure (4,4) de la blende ZnS .

3.5 Propriétés macroscopiques des cristaux ioniques



Propriétés de la liaison ionique

La liaison ionique est forte et non directionnelle.



Ordre de grandeur

Énergie de la liaison ionique : $E_0 \sim 100 - 600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Propriétés macroscopiques des cristaux ioniques

La force de la liaison ionique explique :

- la température de fusion élevée de la plupart des cristaux ioniques : $T_{\text{fus}} \sim 500 \text{ K} - 1000 \text{ K}$,
- la dureté des cristaux ioniques.

La nature de la liaison ionique explique :

- la solubilité des cristaux ioniques dans un solvant polaire (typiquement dans l'eau).


4 Cristaux covalents – Exemple du diamant

4.1 La liaison covalente



La liaison covalente

Dans un modèle simple, un atome d'un cristal covalent se lie à ses plus proches voisins par mise en commun d'une paire d'électrons avec chacun d'eux : c'est la *liaison covalente*. Elle de même nature que dans une molécule.

 De manière plus fine, l'expérience montre que les électrons engagés dans les liaisons sont en fait délocalisés sur l'ensemble de la structure.

4.2 Exemple du diamant

Le diamant est un cristal covalent constitué exclusivement d'atomes de carbone. Il est instable thermodynamiquement à pression et température ambiantes mais existe néanmoins par blocage cinétique.



Le diamant en bref



<https://vimeo.com/davidmalka/ch310>

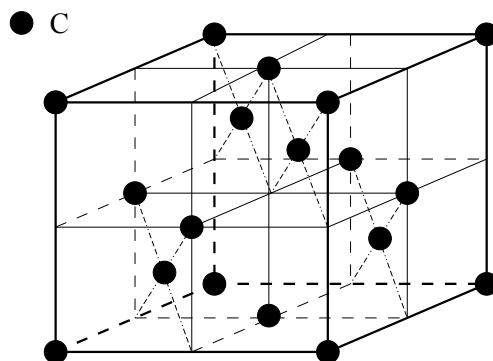


FIGURE 20 – Structure du diamant

Maille

Le diamant cristallise suivant le réseau cubique faces centrées dont chaque nœud est occupé par un atome de carbone C , et dont un site tétraédrique sur deux est occupé par un atome de carbone C . (fig.20).

Population

La maille de diamant comprend 8 atomes de carbone aux sommets du cube, chacun partagé par 8 mailles ; 6 atomes de carbone au centre des faces, chacun partagé par deux mailles ; et enfin, 4 atomes de carbones en propre aux sites tétraédriques. En tout, la maille compte donc $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ atomes de carbone.

Coordinance

Coordinance C/C : 4. Chaque carbone forme des liaisons covalentes avec ses 4 plus proches voisins (atomes formant le site tétraédrique dans lequel est inséré l’atome de carbone : fig.20). On dit que l’atome de carbone est *tétravalent* dans le diamant.

Compacité

On se place à nouveau dans le modèle des sphères dures. Les atomes de carbone plus proches voisins sont supposés tangents.

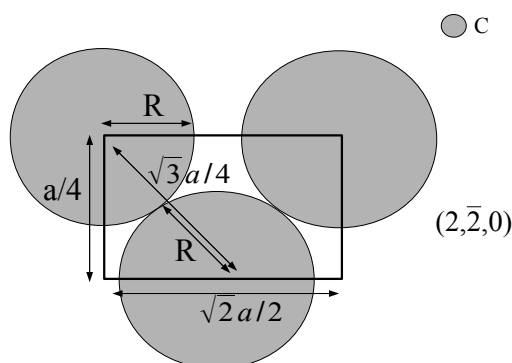


FIGURE 21 – Calcul de la compacité du diamant

Condition de contact entre plus proche voisin :

$$2R = \frac{\sqrt{3}}{4}a \Leftrightarrow R = \frac{\sqrt{3}}{8}a$$

Volume de la maille :

$$V_{\text{maille}} = a^3 = \frac{8^3}{3\sqrt{3}} R^3$$

Volume des atomes :

$$V_{\text{atomes}} = 8 \times \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{32}{3} \pi R^3$$

Compacité du diamant :

$$c = \frac{32\pi R^3}{8^3 R^3} \times \frac{3\sqrt{3}}{8}$$

$$c = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \quad \text{A.N. : } \underline{c \approx 0,34}$$

Le diamant est un matériau très peu dense.

Masse volumique

$$\rho = \frac{8M_C}{N_A a^3} \quad \text{A.N. : } \rho \approx \underline{3,55 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

4.3 Propriétés macroscopiques des cristaux covalents



Propriétés de la liaison covalente

La liaison covalente est forte et très directionnelle.



Ordre de grandeur

Énergie de la liaison covalente : $E_0 \sim 200 - 800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Propriétés macroscopiques des cristaux covalents

La force de la liaison ionique explique :

- la température de fusion élevée de la plupart des cristaux covalent : $T_{\text{fus}} \sim 1000 \text{ K}$,
- la dureté des cristaux covalents.

La directionnalité de la liaison covalente explique :

- la faible malléabilité des cristaux covalent,
- la faible ductilité des cristaux covalent.

La nature de la liaison covalente explique :

- la faible conductivité électrique des cristaux covalents.

5 Cristaux moléculaires – Exemple de la glace

5.1 Les liaisons faibles



Les liaisons faibles

La cohésion des cristaux moléculaires est assurée par des liaisons faibles : interaction de Van der Waals et liaisons-hydrogènes.

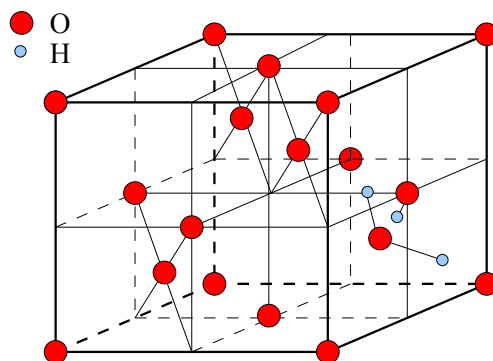


FIGURE 22 – Glace (seuls trois atomes d’hydrogènes représentés)

5.2 Structure de la glace

Il existe différents cristaux de glace. En voici une variété. Réseau cubique faces centrées + une molécule d’eau H_2O aux nœuds, et une molécule d’eau H_2O sur un site tétraédrique sur deux (fig.22).

On reconnaît une structure diamant mais les molécules d’eau étant polaires, il faut aussi tenir compte de l’orientation des molécules d’eau.

5.3 Propriétés macroscopiques des cristaux moléculaires



Propriétés des liaisons faibles

Les liaisons faibles sont faibles et non directionnelles.



Ordre de grandeur

Énergie des liaisons faibles :

- liaison de Van der Waals : $E_0 \sim 1 - 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- liaison hydrogène : $E_0 \sim 10 - 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



Propriétés macroscopiques des cristaux moléculaires

La faiblesse des liaisons faibles explique :

- la température de fusion basse de la plupart des cristaux moléculaires : $T_{\text{fus}} \sim 100 \text{ K}$,
- la faible dureté des cristaux moléculaires.

La nature des liaisons faibles :

- le caractère isolant des cristaux moléculaires.

6 ANNEXE – Quelques structures cristallines courantes

Cette partie est facultative mais constitue un entraînement supplémentaire. On y présente quelques autres structures cristallines courantes.

Réseau cubique simple

Sur l’exemple de ce réseau, nous définissons les notions relatives à un cristal (population, coordinence, compacité, masse volumique...).

On prend l’exemple du polonium qui est le seul élément cristallisant suivant le réseau cubique simple.

Réseau/Maille

Maille cubique simple (c.s.) : fig.23.

Multiplicité $m = 1$.

Paramètre de maille a = longueur de l’arête de la maille cubique.

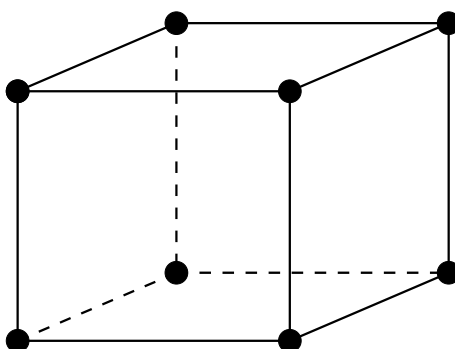


FIGURE 23 – Maille cubique simple

Motif/Cristal

Le motif est un atome de Polonium. Par simplicité, on choisit l’origine du réseau de façon à ce que chaque noeud coïncide avec le centre d’un atome de polonium (fig.24).

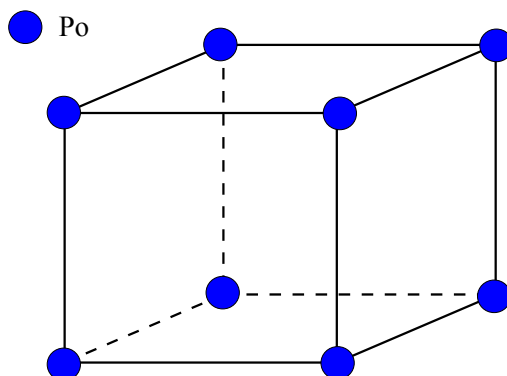


FIGURE 24 – Cristal de Polonium

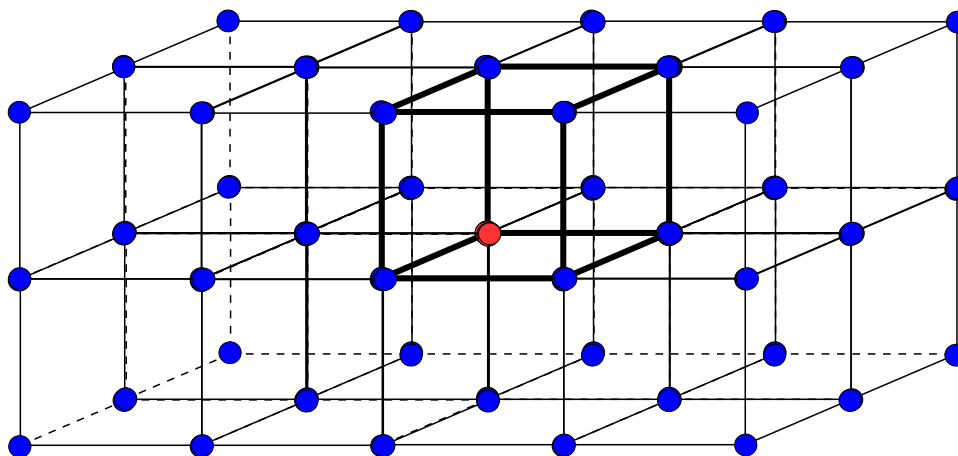


FIGURE 25 – L’atome de polonium mis en évidence en rouge n’appartient pas uniquement à la maille en gras, il appartient aux sept autres mailles voisines donc il est partagé par 8 mailles entre eux. Il en va de même pour tous atomes de polonium

Population

La population de la maille est :

$$P_{Po} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

Coordinnence

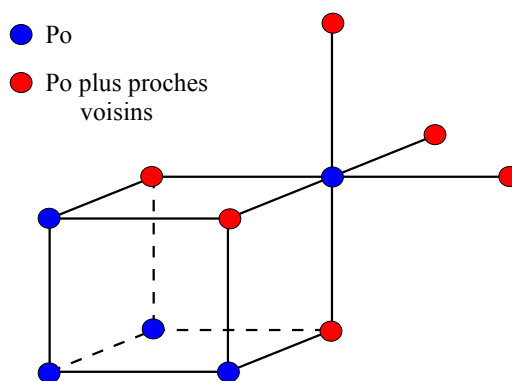


FIGURE 26 – Coordinnence du Polonium

Pour le polonium la coordinnence Po/Po vaut 6 (fig.26).

Compacité

On se place dans le cadre du modèle des sphère dures tangentes .

$$V_{\text{maille}} = a^3 \quad V_{\text{motif}} = \frac{4}{3}\pi R^3$$

Tangence des plus proches voisins (fig.27) : $a = 2R$ d’où

$$c = \frac{1}{8R^3} \times \frac{4\pi R^3}{3}$$

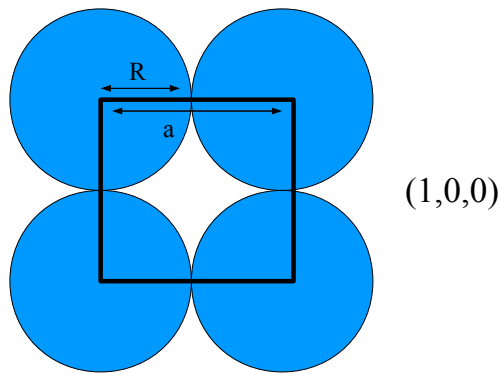


FIGURE 27 – Compacité du Polonium

$$c = \frac{\pi}{6} \quad \text{A.N. : } \underline{c \approx 0,52}$$

Masse volumique

Pour le polonium, les tables donnent $a = 335,2 \text{ pm}$ et $M_{Po} = 209 \text{ g.mol}^{-1}$.

$$m_{\text{motif}} = m_{Po} = \frac{M_{Po}}{\mathcal{N}_A} \quad \text{avec } \mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23}$$

$$\rho_{Po} = \frac{M_{Po}}{\mathcal{N}_A a^3} \quad \text{A.N. : } \underline{\rho_{Po} = 9,22 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}}$$

Sites interstitiels

Qu’est-ce qu’un site interstitiel ?



Site interstitiel

La compacité d’un cristal est toujours inférieure à 1. Il existe alors des lacunes dans lesquelles d’éventuels autres atomes peuvent s’insérer (dans certains alliages par exemple). On appelle ces lacunes : *sites interstitiels*.

Site cubique du cristal de polonium

Dans l’exemple du réseau cubique simple, un atome peut s’insérer au centre de la maille : il s’agit d’un *site cubique* (fig.??).

Taille du site cubique

On cherche le rayon maximale r_C de l’atome qu’on peut insérer dans le site cubique. Par définition r_C est la taille du site.

Pour cela on suppose qu’il y a tangence entre l’atome inséré de rayon r_C et les atomes du motif de rayon R (fig.??). La tangence se fait suivant la diagonale du cube donc :

$$2R + 2r_C = \sqrt{3}a$$

Il y a toujours tangence entre atomes de polonium plus proches voisins suivant un arête de la maille :

$$2R = a$$

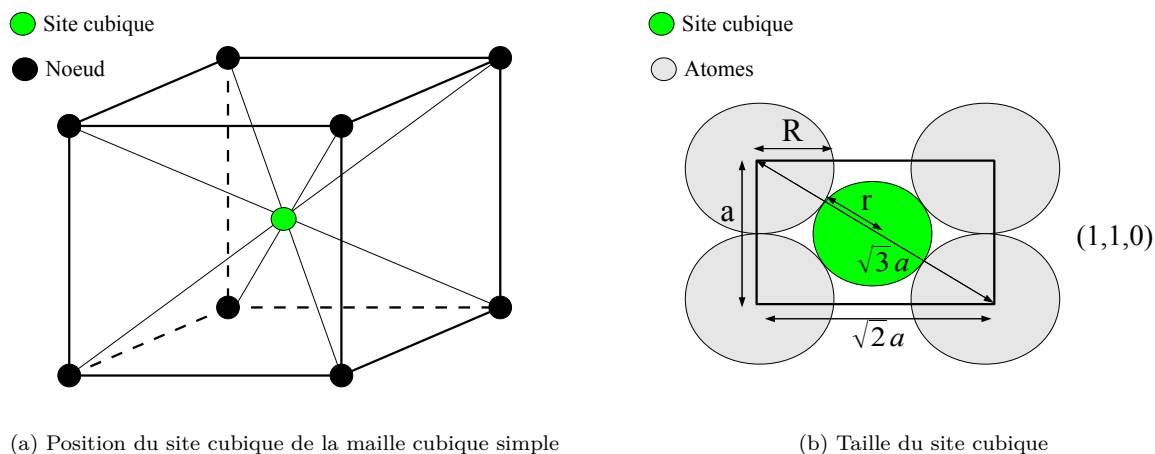


FIGURE 28 – Site cubique de la maille cubique simple

D'où :

$$r_C = \frac{\sqrt{3}-1}{2}a$$

A.N. : $r_C = 122,7 \text{ pm}$

Seuls les atomes de rayons $r \leq r_c$ peuvent s'insérer dans le site.

Réseau hexagonal compact (h.c.)

Réseau/Maille

Maille hexagonale (fig.29) $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ avec :

- $a = b \neq c$;
- $(\vec{a}, \vec{c}) = \frac{\pi}{2}$, $(\vec{b}, \vec{c}) = \frac{\pi}{2}$ et $(\vec{a}, \vec{b}) = \frac{\pi}{3}$.

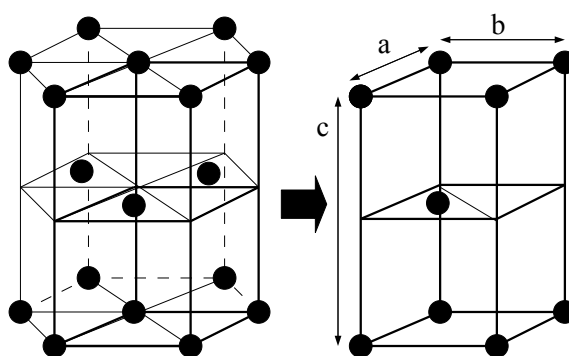


FIGURE 29 – Maille hexagonale

Multiplicité : $m = 2$.

Cristal

Exemple du magnésium.

Motif : 1 atome métallique (magnésium) centré sur chaque noeud du réseau (fig.30).

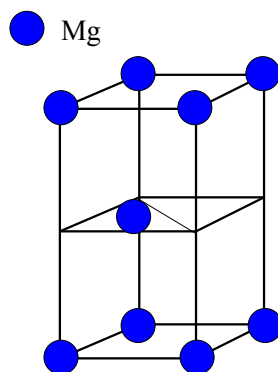


FIGURE 30 – Cristal de magnésium

Coordinance

Par construction la coordinnance vaut 12 (fig.9) : 6 plus proches voisins dans le plan, 3 plus proches voisins au dessus, 3 plus proches voisins en dessous.

Compacité

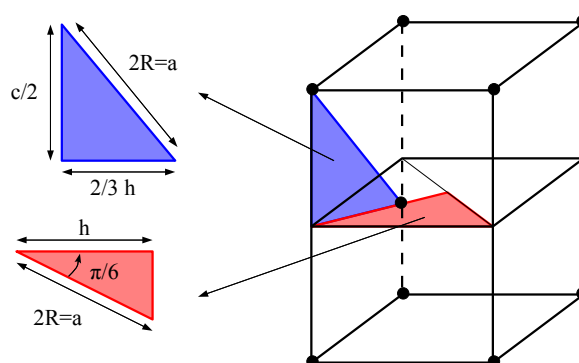


FIGURE 31 – Calcul de la compacité du réseau hexagonal

Volume du motif (on note R le rayon de l’atome de magnésium) :

$$V_{\text{motif}} = V_{\text{Mg}} = \frac{4}{3}\pi R^3$$

Volume de la maille :

$$V_{\text{maille}} = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = a^2 c \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

Exprimons c en fonction de a , d’après la fig.31 :

$$a^2 = \frac{4}{9}h^2 + \frac{c^2}{4} \quad \text{avec} \quad h = a \cos\left(\frac{\pi}{6}\right) = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

$$a^2 = \frac{1}{3}a^2 + \frac{c^2}{4}$$

$$c = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}a$$

D'où :

$$V_{\text{maille}} = \sqrt{2}a^3$$

La tangence des sphères impose $a = 2R$.

La multiplicité de la maille est $m = 2$.

La compacité du réseau hexagonal compact vaut donc :

$$c = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \quad \text{A.N. : } \underline{c \approx 0,74}$$

C'est la compacité maximale d'un cristal.

Masse volumique

Avec $M_{Mg} = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$ et $a = 320,9 \text{ pm}$:

$$\rho_{Mg} = m \frac{M_{Mg}}{\mathcal{N}_A V_{\text{maille}}}$$

$$\rho = m \frac{M_{Mg}}{\mathcal{N}_A \sqrt{2}a^3} \quad \text{A.N. : } \underline{\rho_{Mg} = 1,73.10^3 \text{ kg.m}^{-3}}$$

Sites interstitiels

Sites octaédriques

Il s'agit d'une lacune, d'un vide créé par l'absence de plan compact de type C. Elles apparaissent en $\frac{c}{4}$ et $\frac{3c}{4}$. Ce site est de nature octaédrique (voir réseau c.f.c.).

La maille hexagonal contient 2 sites octaédriques.

Sites tétraédriques

La maille hexagonal contient 4 sites tétraédriques (fig.32) : 2 sites par arête de longueur c , chacun partagé par 4 mailles ; et deux sites propres.

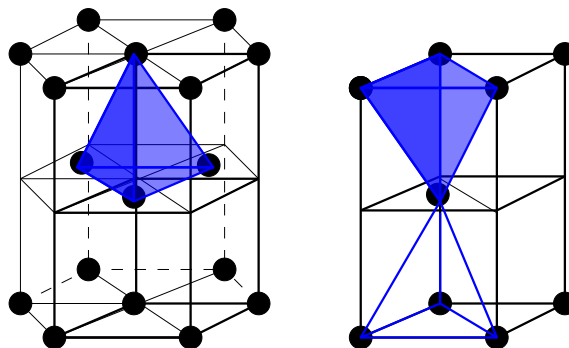


FIGURE 32 – Sites tétraédriques de la maille hexagonale

Réseau cubique centré (c.c.)

Réseau/Maille

Maille conventionnelle : $m = 2$. fig.33. Paramètre de maille a , arête du cube.

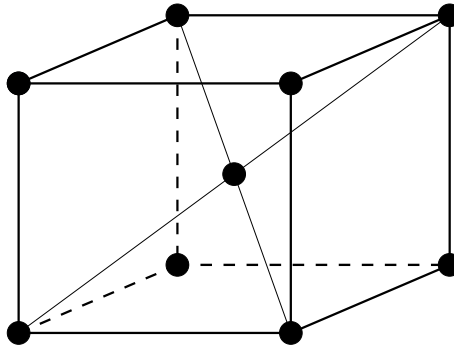


FIGURE 33 – Maille cubique centrée

Cristal

Motif : 1 atome centré sur chaque noeud. Exemple : fer α .

Coordinance

La coordinaence vaut 8 (fig.33 : les sommets du cube sont les plus proches voisins de l’atome centrale).

Compacité

Moindre compacité que les structures compactes.

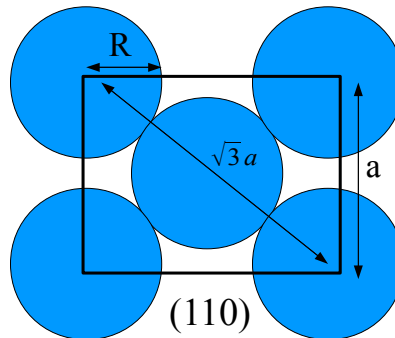


FIGURE 34 – Calcul de la compacité du réseau cubique centrée



Application 3

A l’aide du schéma fig.34, montrer que la compacité du réseau cubique centré vaut :

$$c = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$$

Réponse

Masse volumique

Avec $M_{Fe} = 55,9 \text{ g.mol}^{-1}$ et $a = 286,6 \text{ pm}$:

$$\rho_{Fe} = m \frac{M_{Fe}}{N_A a^3} \quad \text{A.N. : } \underline{\rho_{Fe} = 7,9 \text{ g.cm}^{-3}}$$

Sites interstitiels

12 sites tétraédriques et 6 sites octaédriques (au milieu de chaque face : fig.35).

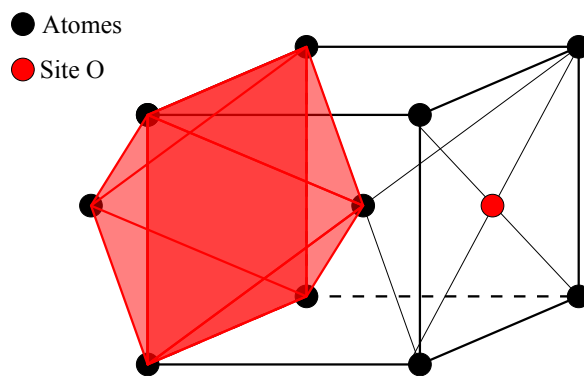


FIGURE 35 – Sites octaédriques de la maille cubique centrée.

Nous ne détaillons pas plus les sites pour cette structure cristalline.

Structure du chlorure de césium CsCl (8, 8)

Maille

Réseau cubique simple + aux nœuds Cl^- , au site cubique Cs^+ . $m = 1$. Voir fig.36.

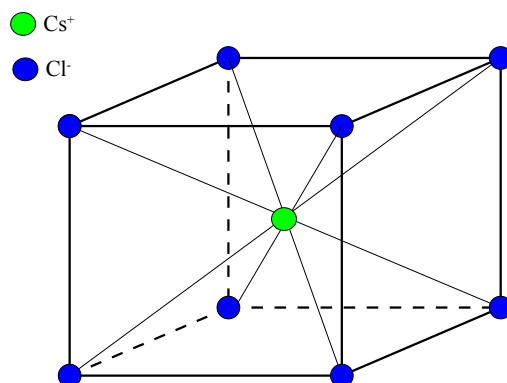


FIGURE 36 – Cristal de chlorure de césium CsCl

Formule statistique

Il y a autant d'ions chlorure que d'ions césium dans le cristal donc sa formule est CsCl .

Coordinnence

Un ions Cl^- possède huit ions Cs^+ plus proches voisins et réciproquement : donc $Cl^-/Cs^+ = 8$ et $Cs^+/Cl^- = 8$. On note la coordinnence (8,8).

Stabilité



Stabilité d'un cristal ionique

On suppose qu'un cristal ionique est stable si :

- il y a contact (soit tangence) entre anions et cations plus proches voisins ;
- il n'y a pas de contact anion-anion et cation-cation.

Déterminons à quelle condition sur $x = \frac{r^+}{r^-}$, le cristal est stable. On suppose $r^+ \leq r^-$ soit $x \leq 1$.

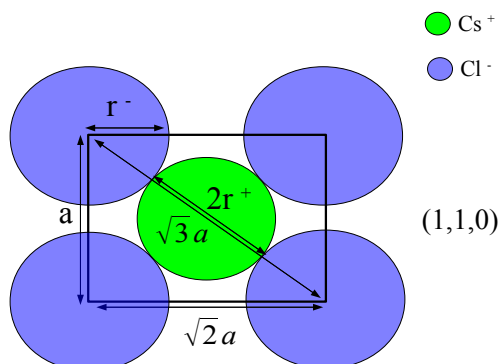


FIGURE 37 – Contact anion-cation et non contact anion-anion

Contact anion-cation (fig.37) :

$$2r^+ + 2r^- = \sqrt{3}a \quad (1)$$

Absence de contact anion-anion (fig.37) :

$$2r^- > a \quad (2)$$

Comme $r^+ < r^-$, l'absence de contact cation-cation découle de l'absence de contact anion-anion. Le rapport (1)/(2) donne la condition de stabilité du $CsCl$:

$$\sqrt{3} - 1 < x \leq 1 \text{ soit } 0,732 < x \leq 1$$

Compacité

Par définition :

$$c = \frac{\frac{4}{3}\pi(r^-)^3 + \frac{4}{3}\pi(r^+)^3}{a^3}$$

$$\Leftrightarrow c = \frac{4}{3a^3}\pi(1+x^3)(r^-)^3$$

Remplissage limite :

$$r^- = \frac{a}{2} \quad \text{et} \quad x = 0,732$$

On trouve $c_{lim} = 0,73$

En pratique $r^- < \frac{a}{2}$ donc $c < c_{lim}$. Expérimentalement on mesure pour le chlorure de césium : $c \approx 0,68$.

Masse volumique

Par définition :

$$\rho_{CsCl} = \frac{M_{Cs} + M_{Cl}}{N_A a^3}$$

Les tables donnent :

- masses molaires $M_{Cs} = 132,9 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{Cl} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$;
- rayons ioniques $r_{Cl} = 181 \text{ pm}$ et $r_{Cs} = 167 \text{ pm}$.

On en déduit $a = \frac{2(r_{Cl} + r_{Cs})}{\sqrt{3}} = 402 \text{ pm}$ (contact anion-cation) et $\rho_{CsCl} = 4,31 \text{ g.cm}^{-3}$.

Structure du sulfure de zinc ZnS

On appelle également *blende* le sulfure de zinc.

Maille

Réseau cubique faces centrées + aux noeuds : S^{2-} , à un site tétraédrique sur deux : Zn^{2+} . $m = 4$. fig.38.

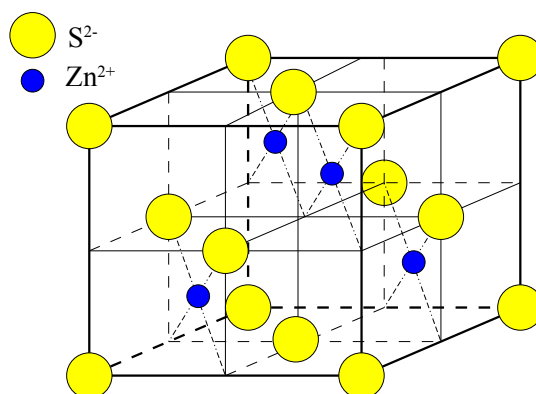


FIGURE 38 – Cristal de chlorure de sodium $NaCl$

Formule statistique

Dans une maille, il y a 4 ions sulfures et 4 ions zinc donc la formule statistique du cristal est ZnS .

Coordinance



Application 4

Déterminer les coordinences Zn^{2+}/S^{2-} , S^{2-}/Zn^{2+} , Zn^{2+}/Zn^{2+} et S^{2-}/S^{2-} du cristal de sulfure de zinc.

Réponse

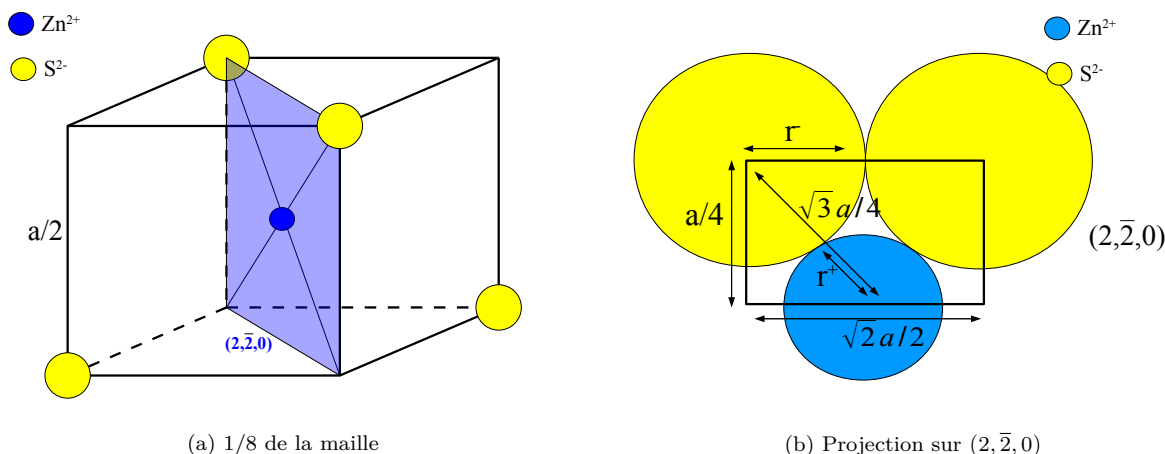


FIGURE 39 – Stabilité du cristal ZnS

Stabilité

On suppose $r^- > r^+$. On raisonne dans un huitième de la maille contenant un ion Zn^{2+} : fig.39.
Condition de contact anion-cation :

$$r^+ + r^- = \frac{\sqrt{3}}{4}a \quad (1)$$

Absence de contact anion-anion :

$$2r^- \leq \frac{\sqrt{2}}{2}a \quad (2)$$

Condition de stabilité (1)/(2) : $x > \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1$, soit finalement

$$0,225 \leq x \leq 0,414$$

Compacité



Application 5

1. Ecrire la compacité de ZnS en fonction de $x = \frac{r^+}{r^-}$.
2. Montrer que la compacité limite vaut 0,75.
3. Les tables donnent $r_{Zn^{2+}} = 60 \text{ pm}$ et $r_{Cl^-} = 184 \text{ pm}$: en déduire le paramètre de maille a puis la compacité réelle de la blende.

Réponse

Masse volumique



Application 6

Sachant que $M_{Zn} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_S = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$, déterminer la masse volumique de la blende.

Réponse

Structure du graphite

Graphène

Le graphène est un réseau hexagonal plan en nid d’abeille (non compact) : fig.???. Chaque atome de carbone est lié à ses 3 plus proches voisins : le carbone est *trivalent*.

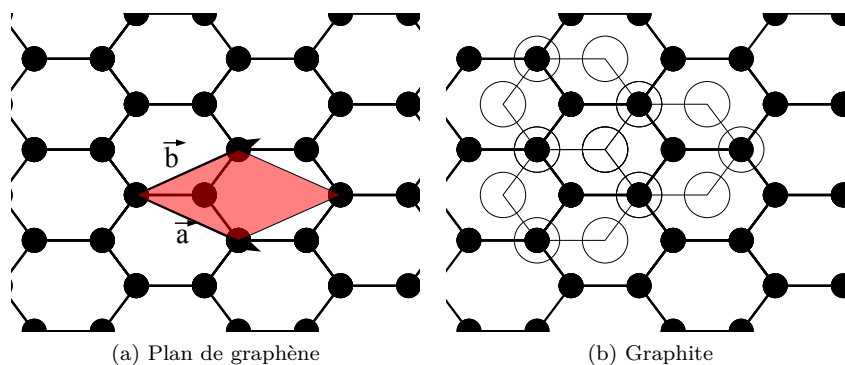


FIGURE 40 – Le graphite est une superposition de graphène

Graphite

Le graphite est une superposition de plans de graphène faiblement liés les uns aux autres (fig.??).

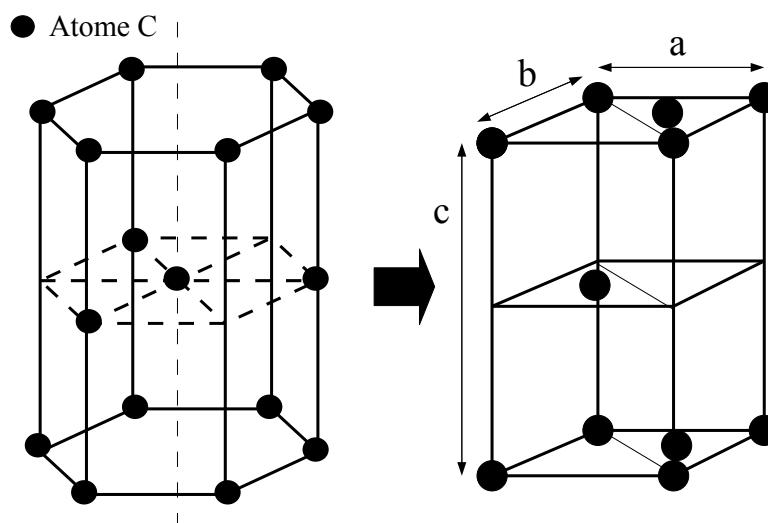


FIGURE 41 – Graphite : maille

La maille, dans l’espace, est constitué de trois mailles de graphène translattés : fig.41.

Paramètres de la maille :

- $a = b \neq c$
- $(\vec{a}, \vec{c}) = (\vec{b}, \vec{c}) = \frac{\pi}{2}$
- $(\vec{a}, \vec{b}) = \frac{\pi}{3}$

**Application 7**

Déterminer la multiplicité de la maille de graphite.

Réponse

Coordinnence

$C/C = 3$. Voir graphène (fig.??).

Compacité

La distance entre deux plans de graphène vaut $\frac{c}{2} = 335 \text{ pm}$. Le rayon covalent du carbone vaut $R = 71 \text{ pm}$.

Volume d’une maille :

$$V_{\text{maille}} = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = \vec{a} \wedge \vec{b} \cdot \vec{c}$$

$$V_{\text{maille}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

Volume du motif :

$$V_{\text{motif}} = \frac{4}{3} \pi R^3$$

Exprimons a en fonction de R :

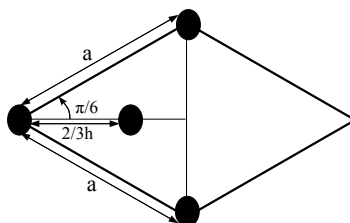


FIGURE 42 – Calcul de la compacité du graphite

D’après le schéma fig.42 :

$$a = 2R = \frac{h}{\cos\left(\frac{\pi}{6}\right)}$$

Or la tangence entre plus proches voisins impose :

$$\frac{2}{3}h = R$$

Multiplicité de la maille : $m = 4$.

D’où, finalement :

$$c = \frac{2\pi R}{3\sqrt{3}c} \quad \text{A.N. : } \underline{c \approx 0,17}$$

Le graphite est très peu compacte.