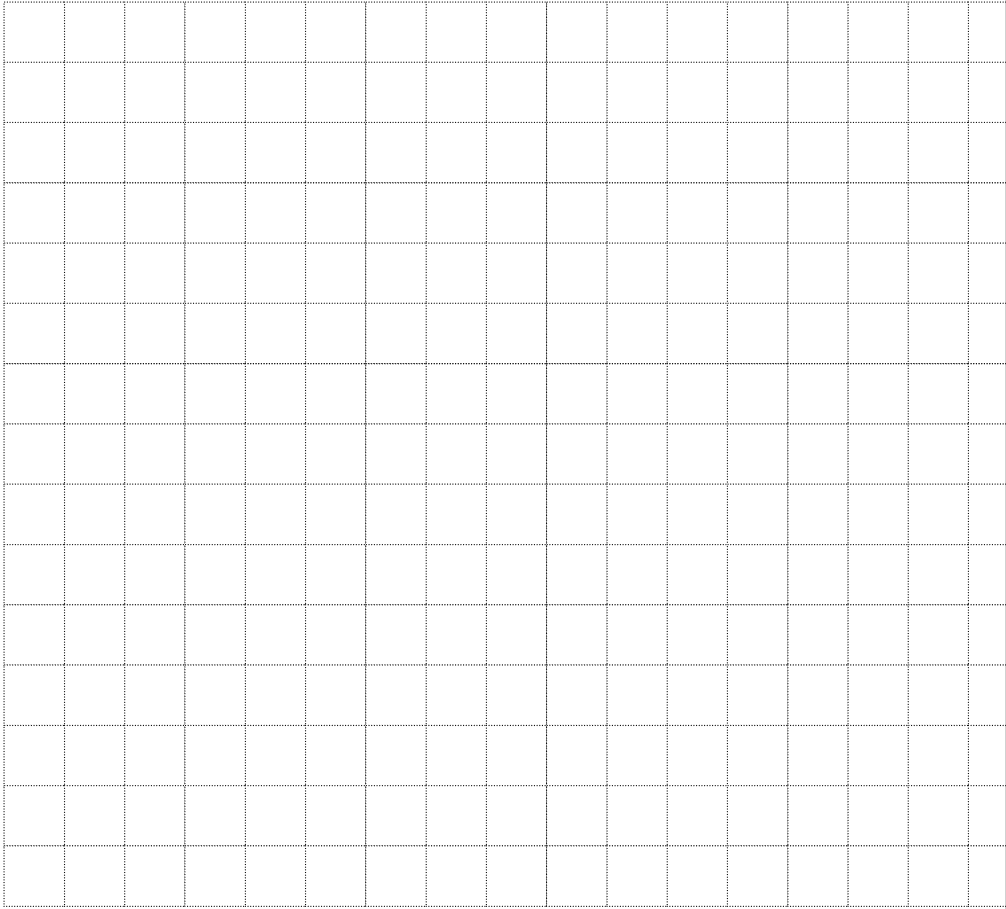


NOM, prénom :

L'aluminium solide cristallise à 298 K dans le système cubique à faces centrées.

1. Sur un schéma clair ci-dessous, représenter la maille conventionnelle de ce réseau. Placer les positions des sites octaédriques et des sites tétraédriques.



2. Donner la population  $N$  de la maille ainsi représentée (nombre d'atomes par maille) ainsi que le nombre  $N_o$  et  $N_t$  de sites octaédriques et tétraédriques :

$N =$

$N_o =$

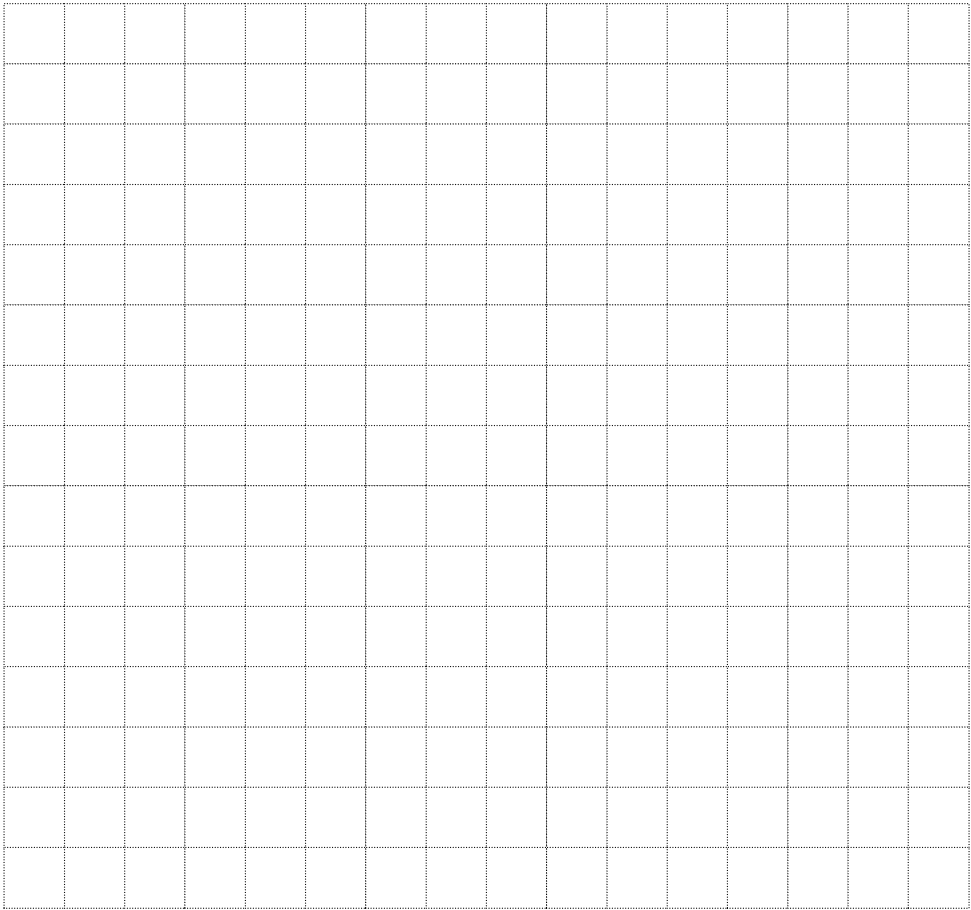
$N_t =$

Coordinance :

Relation de tangence :  
(phrase/calcul)

Compacité :

3. représenter les positions des atomes et sites présents dans le plan passant par les atomes de coordonnées réduites (0,0,0), (0,0,1) et (1,1,0) :

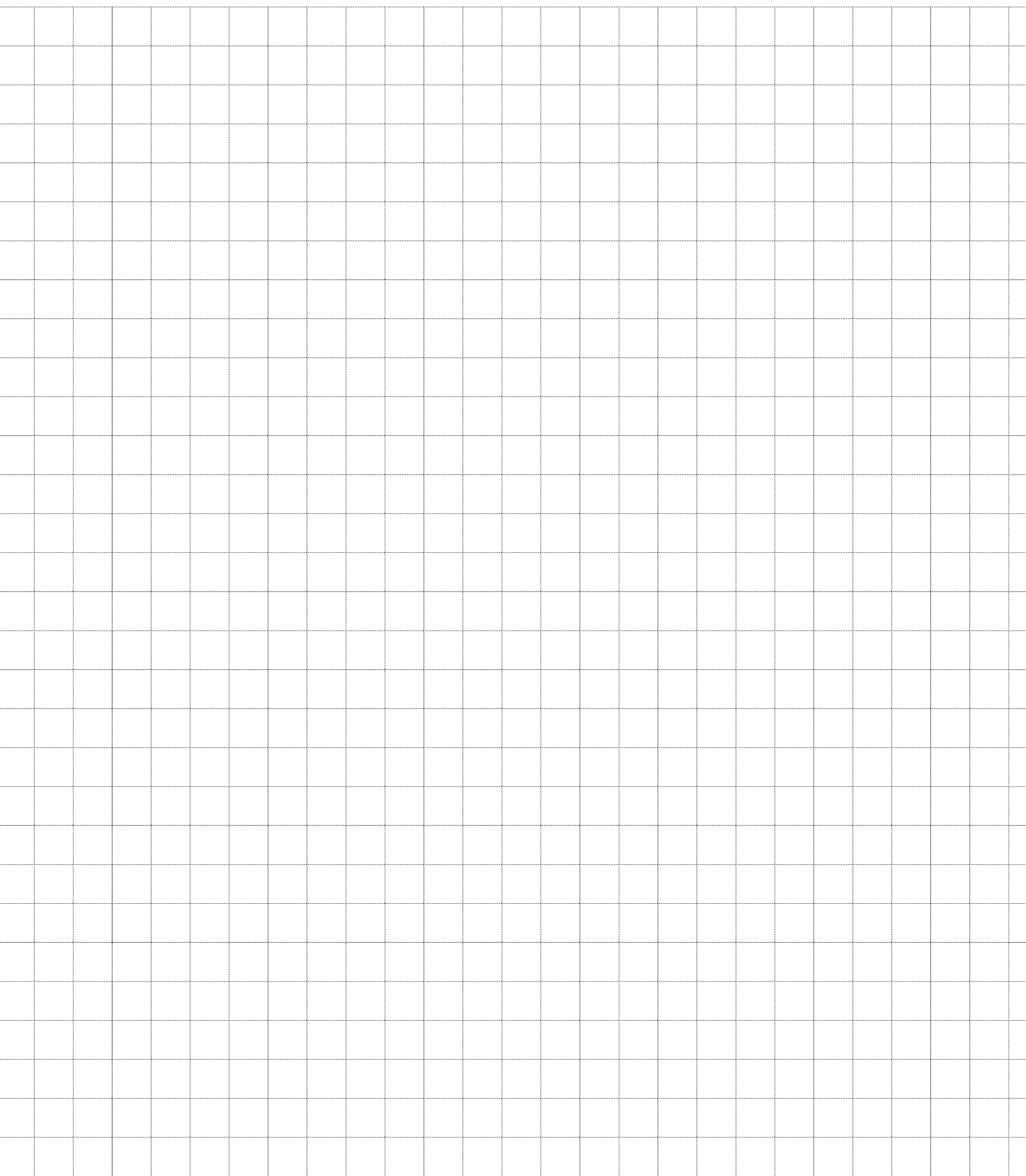


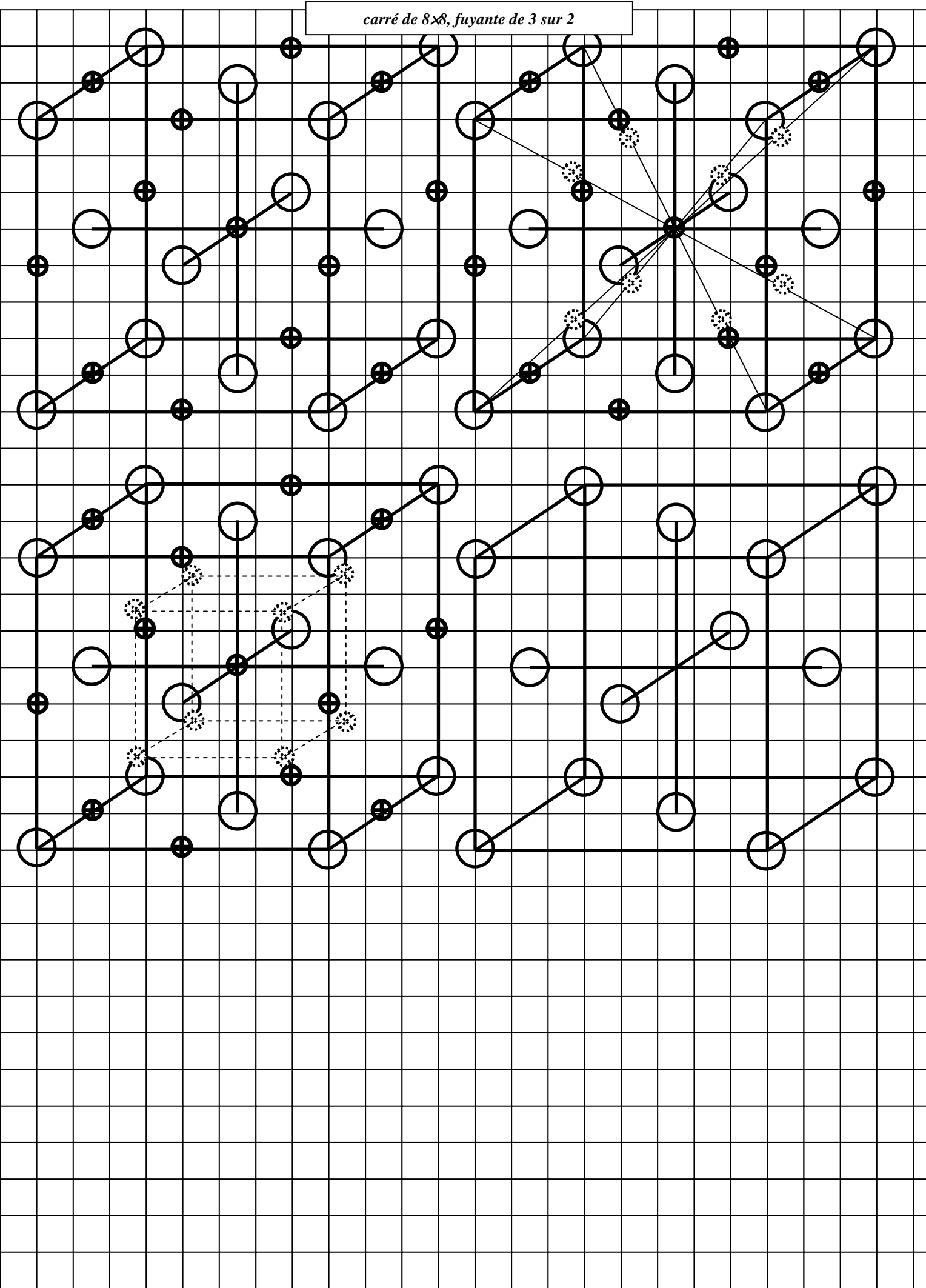
Masse volumique : cas de Al :  
 $a = 404,1 \text{ pm}$ .  $M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Dimension des sites tétraédriques  
(phrase/calcul)

Dimension des sites octaédriques  
(phrase/calcul)

Représenter : le carbone diamant ; le carbone graphite ; la glace type diamant  
(pour la glace type diamant : représenter aussi l'environnement tétraédrique autour d'une molécule d'eau.





On se place dans le cadre de l'étude du cristal parfait ; On se propose de discuter de stéréochimie (agencement des atomes dans l'espace) dans le modèle des sphères dures.

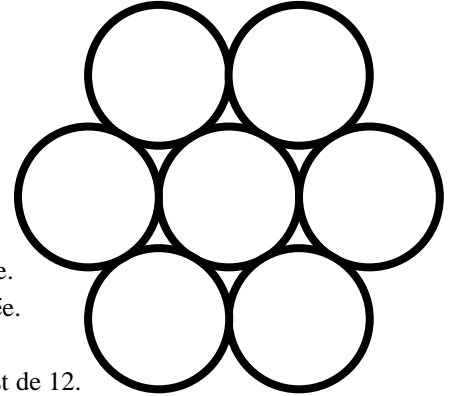
L'objectif est de donner une description géométrique dans le cadre d'un modèle simple, conduisant aux informations de

- Compacité de la structure
- Coordinence d'un atome
- Présence et description de sites interstitiels.

### **1. Généralités sur les empilements compacts de sphères identiques :**

#### **1.1. coordinence en empilement compact :**

Dans un plan, une sphère dure peut être entourée au maximum de 6 voisins identiques ; chaque sphère dure se trouve au centre d'un hexagone régulier.



Dans le plan inférieur : on peut placer 3 sphères tangentes à la sphère considérée.

Dans le plan supérieur : on peut placer 3 sphères tangentes à la sphère considérée.

Au total, on obtient 12 plus proches voisins pour la sphère considérée : la coordinence est de 12.

Les 12 voisins se situent à une distance  $d = 2R$  (distance entre les centres des sphères dures)

#### **1.2. deux types d'empilements de couches compacts**

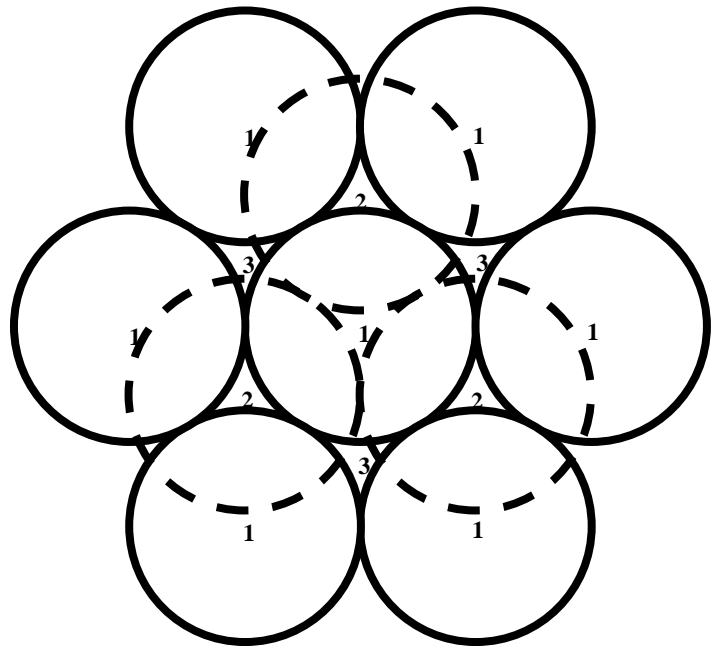
cherchons les modes de successions périodiques de couches compactes les plus simples :

Plan 1 : on place les sphères 1 (centres en 1) : **couche A**.

Plan 2 : on place la première sphère de la deuxième couche à la verticale d'un « creux » de la première couche : cette position impose celle des autres sphères de la deuxième couche ; pour conserver une structure compacte, les sphères occupent la verticale d'un creux sur deux : **couche B**

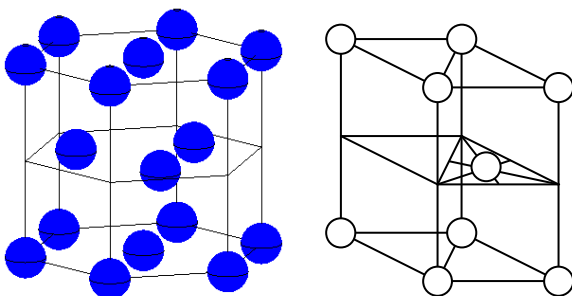
Plan 3 : on place la première sphère à la verticale d'un creux de la deuxième couche, et l'occupation des sphères du plan 3 se fera à la verticale d'un creux sur deux. Les sphères du plan 3 peuvent alors se retrouver :

- soit à la verticale des sphères du plan 1 : **empilement type AB**
- soit à la verticale de creux du plan 1 : **empilement type ABC**

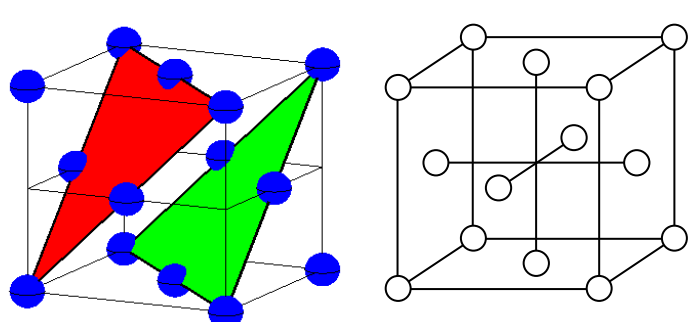


#### **1.3. modes d'empilements compacts de sphères identiques et représentations conventionnelles :**

arrangement {AB} (AB...) :  
structure hexagonale compacte



arrangement {ABC}(ABC...):  
structure cubique faces centrées



### Empilement cubique faces centrées

On représente ci-contre la **maille conventionnelle** :

Maille cubique, mode faces centrées.

Paramètres de maille :  $a = b = c$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

La donnée de  $a$  suffit en précisant  
un empilement cubique faces centrées

**Position des atomes** : un atome par nœud.

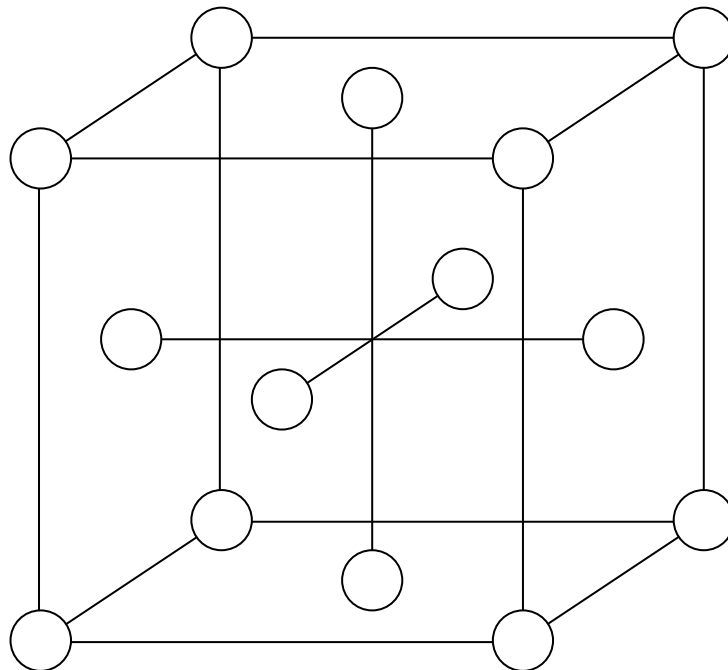
Sommets du cube : (0,0,0)

et les positions s'en déduisant par translation  
de vecteurs du réseau

centres des faces :  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

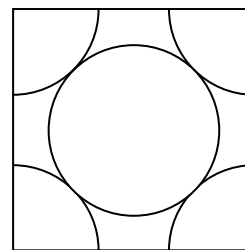
et les positions s'en déduisant par translation  
de vecteurs du réseau

**nombre d'atomes par maille** :



Condition de tangence :

Les atomes sont tangents selon .....



Coordinance d'un atome :

En considérant par exemple l'atome du centre de la face supérieure :

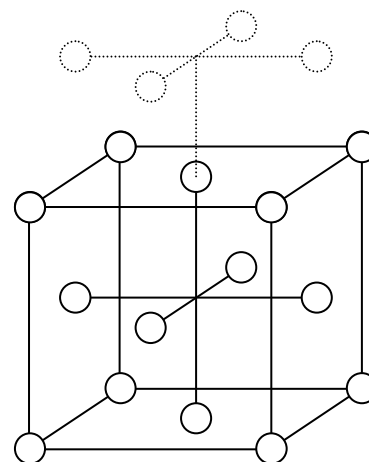
..... atomes proches voisins dans le même plan horizontal

..... atomes proches voisins dans un plan horizontal en dessous

..... atomes proches voisins dans un plan horizontal au dessus

coordinance d'un atome : .....

(il s'agit de la coordinance maximale pour des sphères dures identiques)  
(empilement compact)



Compacité :

(il s'agit de la compacité maximale pour des sphères dures identiques)  
(empilement compact)

Masse volumique :

A.N. : cas de Al :  $a = 404,1$  pm.

$M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g.mol}^{-1}$ .  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Réponse :  $d = 2,716$ .

## *Sites interstitiels tétraédriques et octaédriques dans l'assemblage cubique à faces centrées*

La compacité est un nombre inférieur à 1 : il reste entre les sphères dures de l'espace non occupé, dans lequel peuvent s'insérer d'autres sphères dures. Le réseau principal (cubique faces centrées ici) sera qualifié de « réseau hôte », les cavités seront qualifiées de « sites interstitiels ».

Nous nous intéresserons aux 2 cavités présentant le plus grand volume, donc permettant d'insérer des sphères dures de plus grand rayon possible.

Le nom d'un site interstitiel correspond au nom du polyèdre de coordination autour de la cavité correspondant au site. (polyèdre formé par les atomes du réseau hôte proches voisin).

ex : site octaédrique si le polyèdre est un octaèdre (8 faces) ;

site tétraédrique si le polyèdre est un tétraèdre (4 faces).

On pourra préciser s'il s'agit d'un polyèdre régulier (arêtes de dimensions identiques) ou non.

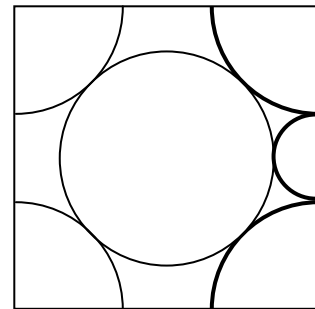
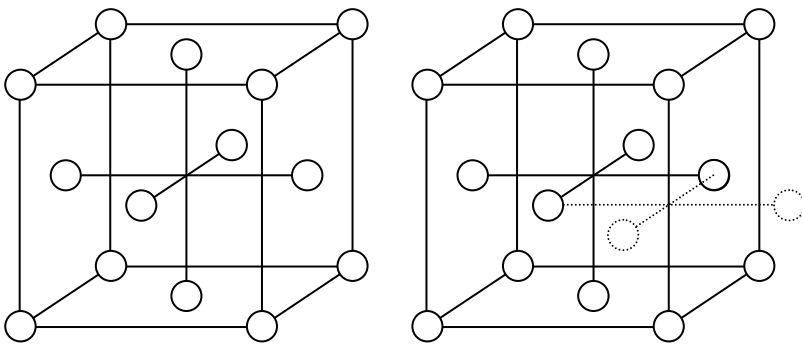
La position du site interstitiel est la position du centre de la sphère dure de plus grand rayon que l'on peut insérer dans le réseau hôte sans le déformer.

La dimension du site est souvent donnée par la valeur du rayon de la sphère dure de plus grande taille pouvant s'insérer dans ce site sans déformer la structure du réseau hôte.

**site octaédrique : le polyèdre de coordination est un octaèdre régulier**

**position des sites :**

**dimension du site : condition de tangence :**

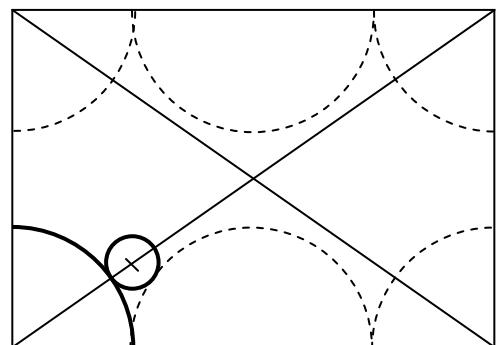
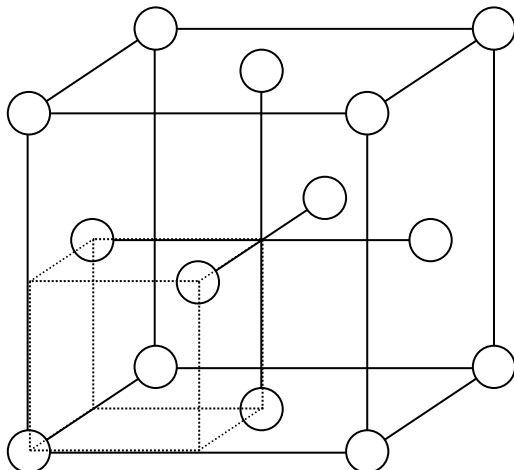


Nombre de sites par maille :

**site tétraédrique : le polyèdre de coordination est un tétraèdre régulier**

**position des sites :**

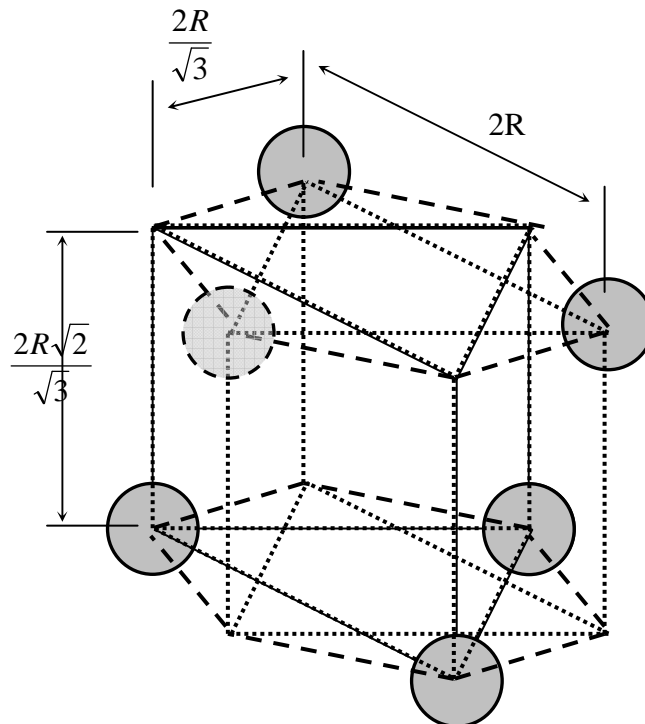
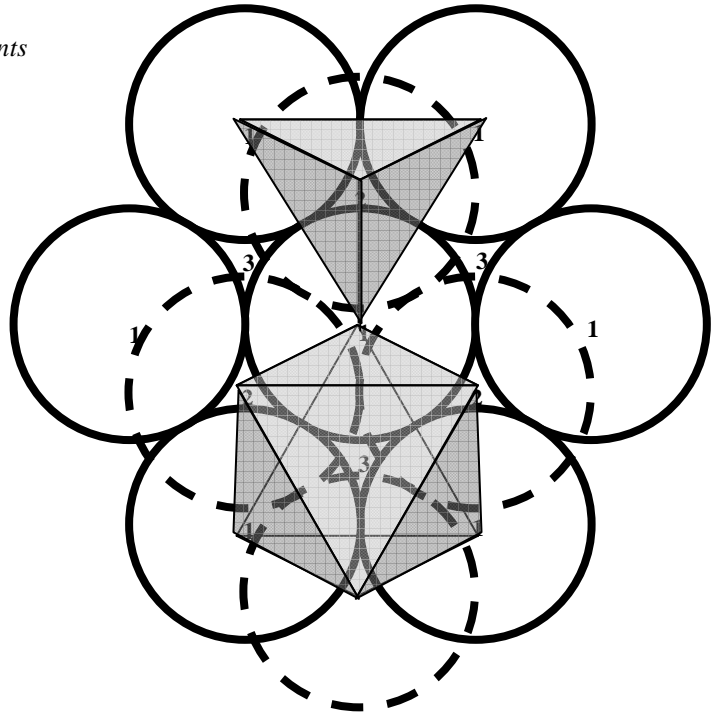
**dimension du site : condition de tangence :**



Nombre de sites par mailles :

*Remarque : on peut aussi visualiser les sites dans les empilements compacts de sphères identiques en revenant aux plans de compacité maximale :*

- les atomes du plan B se situent à la verticale d'un des deux « creux » du plan A : à la verticale de ce « creux », au centre du tétraèdre formé par les 3 atomes tangents deux à deux du plan A et l'atome proche voisin du plan B, se trouve un site tétraédrique (verticale de (2), et par analogie verticale de (1)).
- A la verticale d'un creux du plan A ne présentant pas d'atome au plan B, se trouve un site octaédrique (verticale de (3))

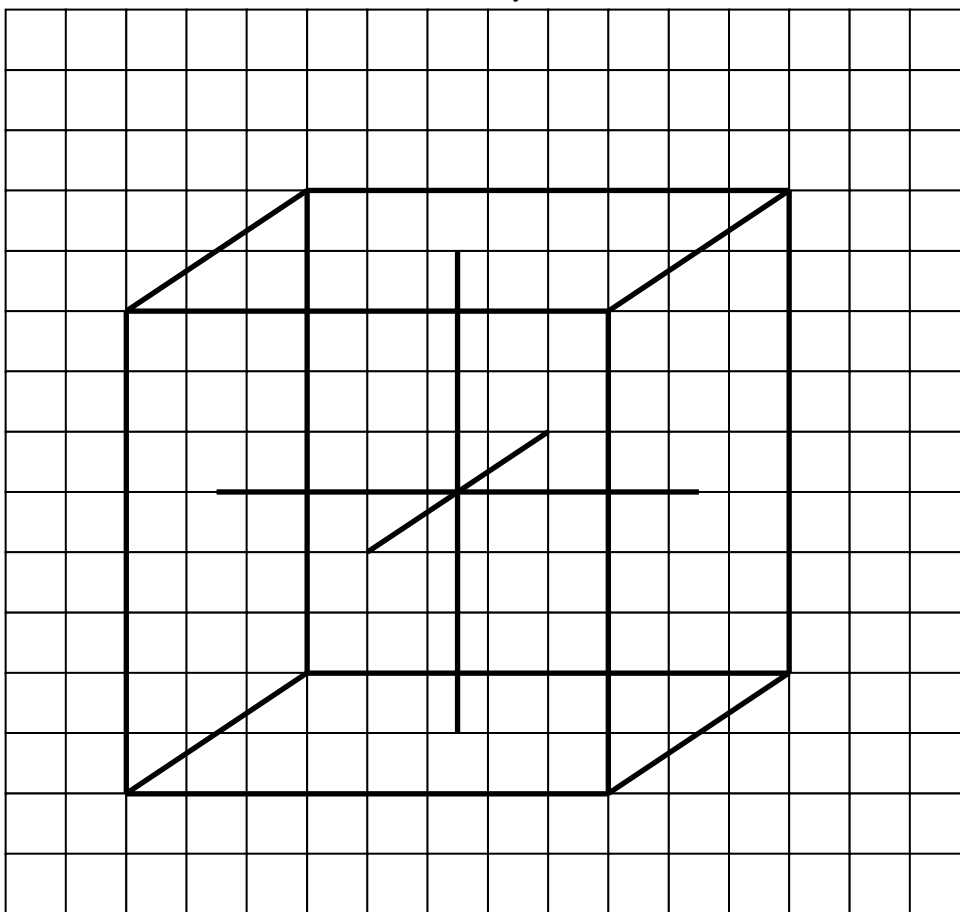


Représentations « pratique » sur papier quadrillé :

Cubique à faces centrées :

Maille conventionnelle : Face carrée de  $8 \times 8$

Fuyante de 3 sur 2.

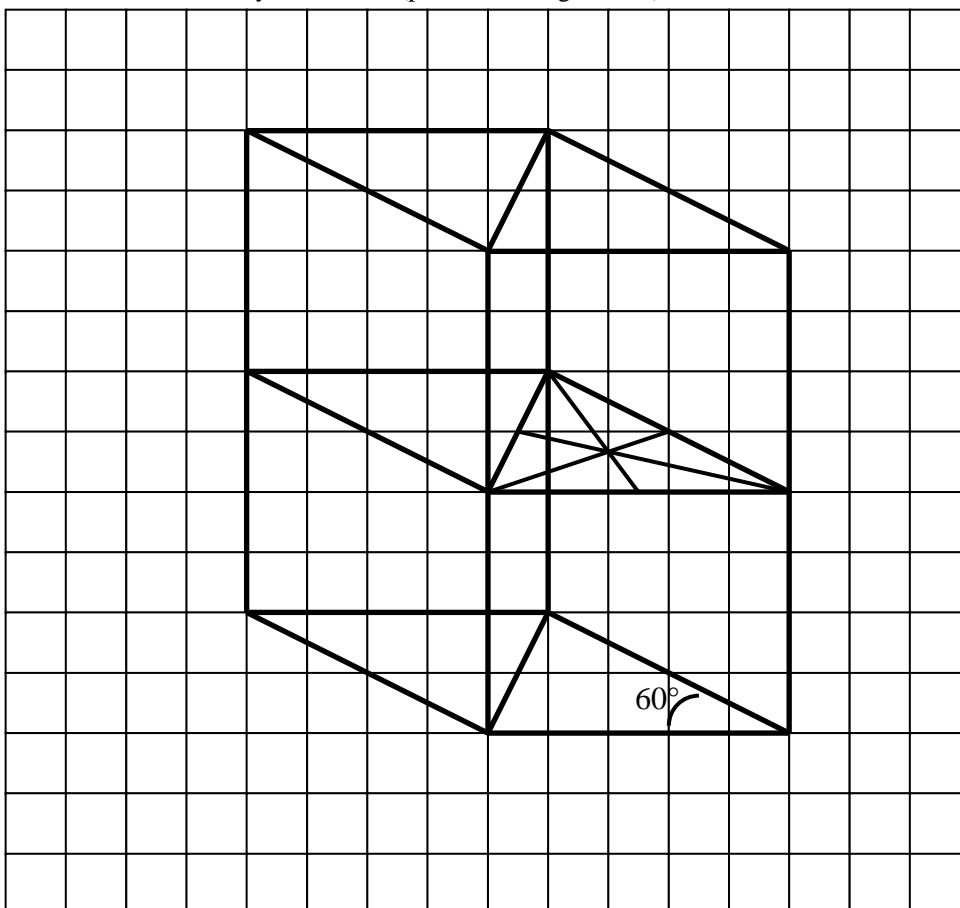


Hexagonal compact

Maille prisme droit base losange.

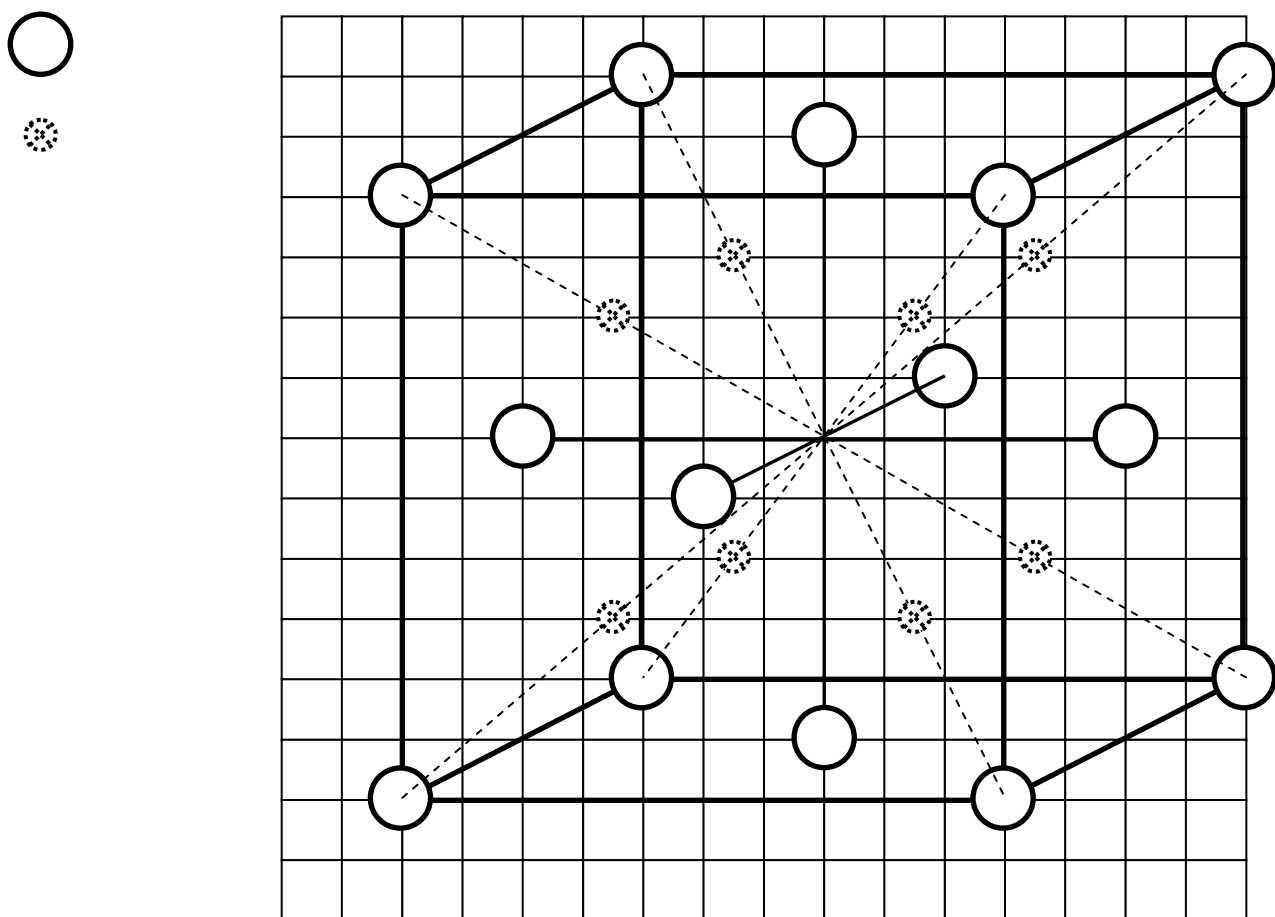
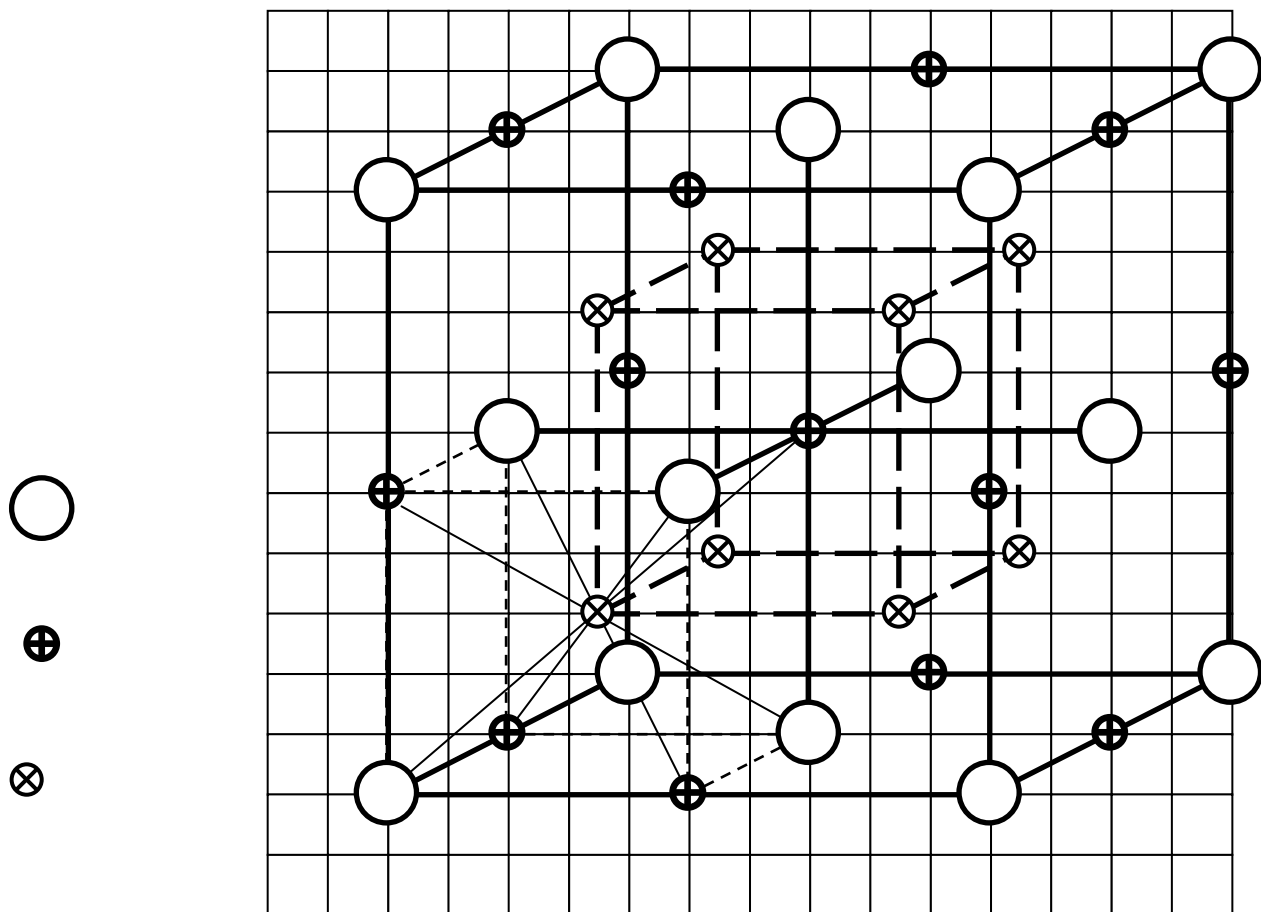
Face de  $8 \times 5$  (respectant la proportion 1,4)

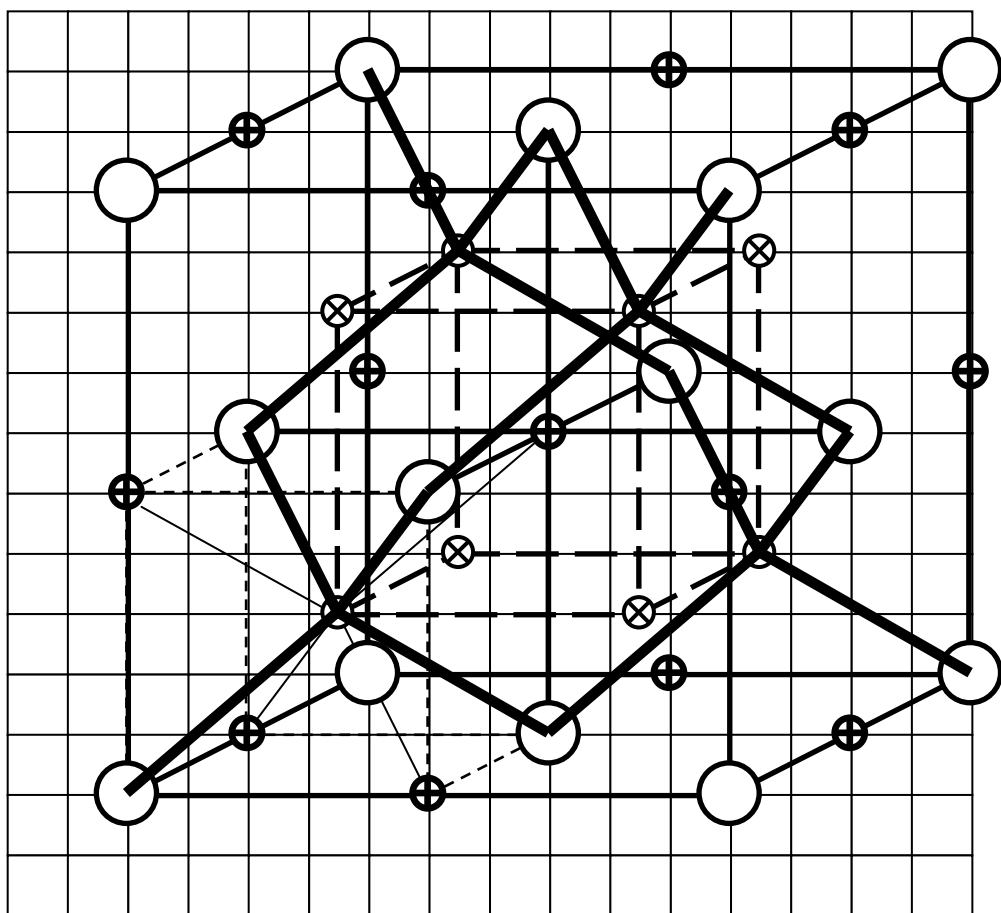
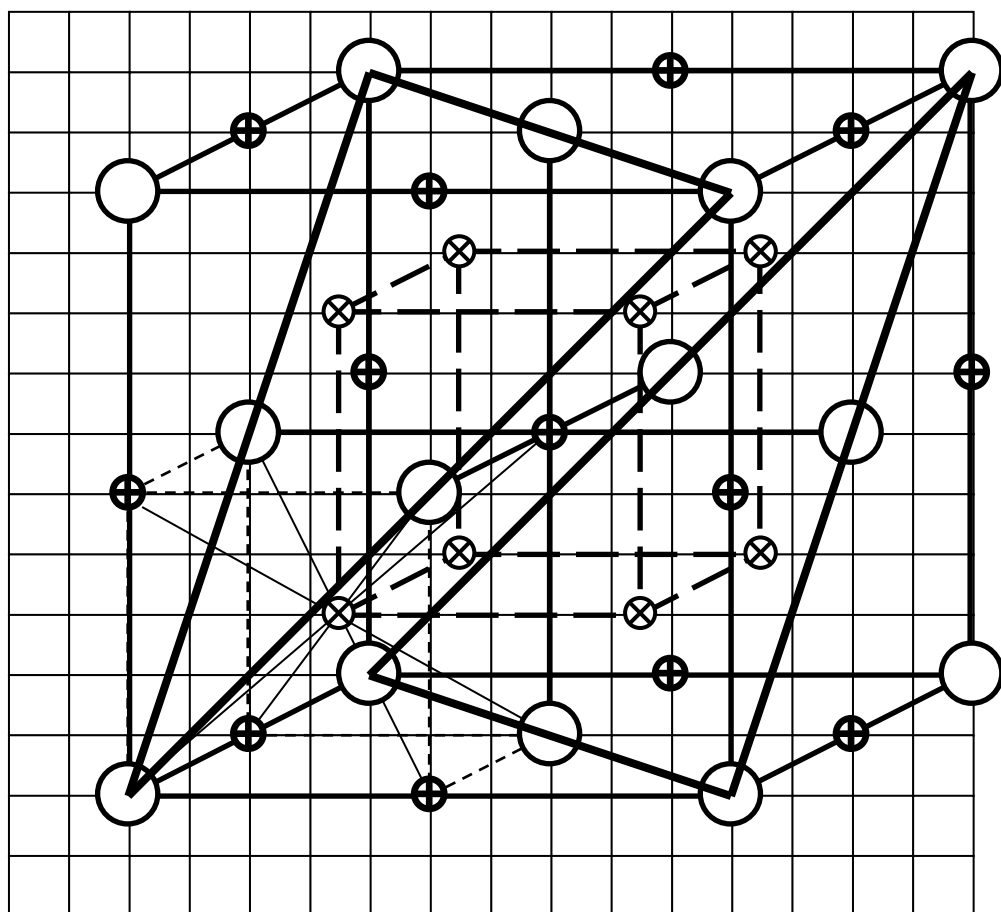
Fuyante 4 sur 2 (préciser un angle à  $60^\circ$ )





Remarque : autre perspective « facile » permettant de visualiser tous les atomes et sites : *carré de 10x10, fuyante de 4 sur 2* :





## II. description des cristaux macrocovalents

**C**<sub>diamant</sub>, **Si**<sub>cristallin</sub>, **Ge**<sub>cristallin</sub> :

Réseau cubique mode faces centrées ;

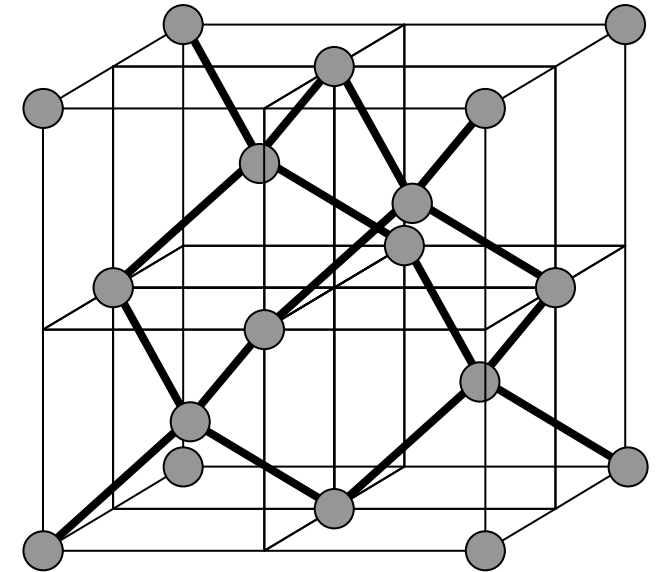
Coordinance :

On retrouve le carbone tétraédrique avec un angle valenciel CCC de .....;

$d(\text{C-C}) = 154 \text{ pm} = 2 \times r_{\text{cov}}(\text{C})$ :

on retrouve les résultats classiques autour des simples liaisons C-C

nombre d'atomes par maille :



*Entraînement personnel* : connaissant la distance entre deux atomes de carbones liés, et la masse molaire du carbone, déduire la masse volumique et la densité du diamant.

## Description du graphite, molécule bidimensionnelle

Réseau hexagonal ;

un atome en (0,0,0) (sommets de la maille) ;

un atome en  $(2a/3, a/3, c/2)$  (milieu d'un des deux prismes droit à base triangle équilatéral)

un atome en  $(a/3, 2a/3, 0)$  (centre du triangle équilatéral de la base du prisme  
qui ne dispose pas d'un atome au centre)

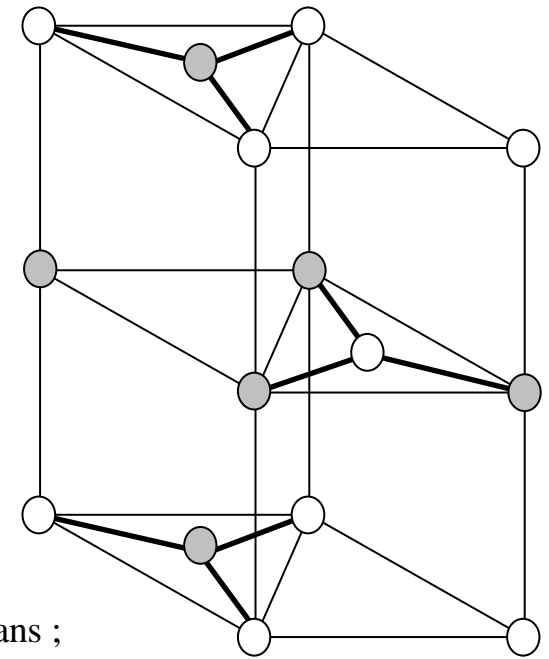
un atome en  $(0,0,c/2)$  (milieu des arêtes verticales)

N =

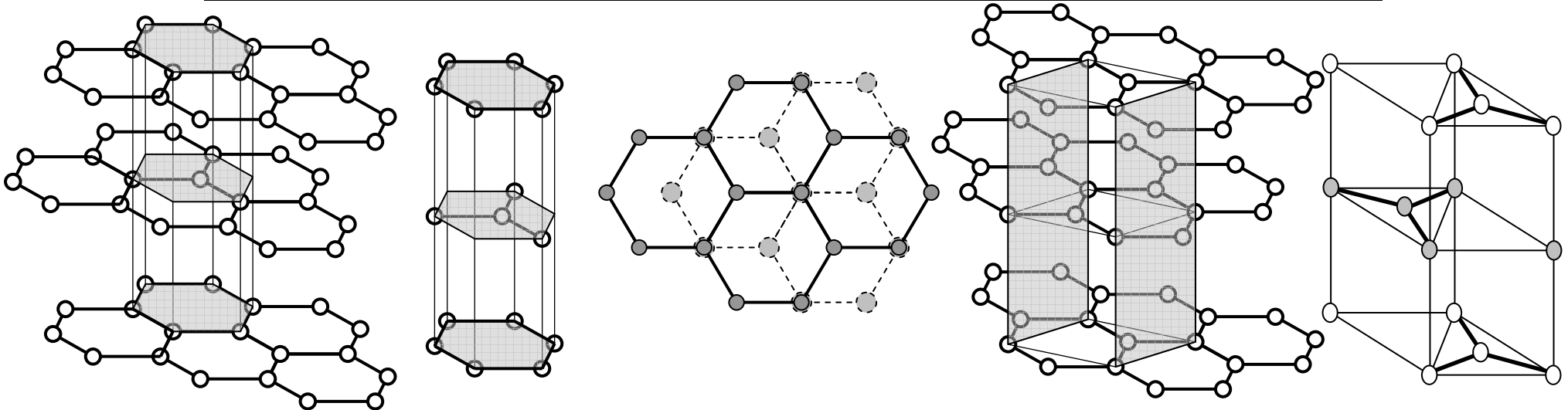
C trigonaux ; angle CCC =  $120^\circ$  ;  $d(\text{C-C}) = 142 \text{ pm}$  ;  $d(\text{C-C interplan}) = 336 \text{ pm}$

- Structure en feuillets => facilité de clivage ;
- Présence d'électrons  $\pi$  entre les plans et sur les surfaces : conductivité électrique selon ces plans ; possibilité d'adsorption de molécules (le noir de carbone est du charbon (microcristaux de graphite) traité pour augmenter sa porosité, donc sa surface spécifique).

Entraînement : déduire des données ci-dessus et de  $M(\text{C})=12,0 \text{ g.mol}^{-1}$  la masse volumique et la densité du graphite. ( $d_{\text{graphite}} = 2,3 < d_{\text{diamant}}=3,5$ ).



## Structure du graphite : visualisation de la maille hexagonale dans la structure globale en feuillets :



### III. Cristaux moléculaires

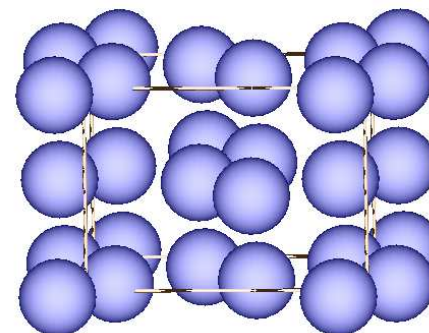
cristaux dont les motifs sont des molécules  
de même structure moléculaire qu'à l'état non cristallin.

Les molécules conservent leur **individualité** dans le réseau cristallin  
(on peut déduire les rayons covalents et les rayons de Van der Waals  
des distances cristallographiques entre atomes voisins)

Conséquence : On n'écrit pas « cristal  $I_{\text{solide}}$  » mais « cristal de  $I_{2 \text{ solide}}$  ».

La formule du cristal est la formule de la molécule, avec l'indice *crist* ou *solide* rappelant l'état cristallin (solide).

$I_2$  modèle compact



La cohésion du cristal est due aux interactions intermoléculaires :

- de Van der Waals.
- par liaisons hydrogènes éventuelles

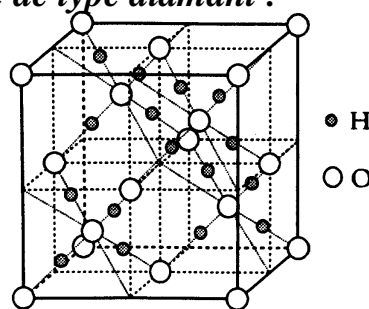
#### Exemples :

- gaz nobles à l'état solide (très basses températures) :  $Ar_{\text{solide}}$ ,  $Xe_{\text{solide}}$ , ...
- $(I_2)_{\text{cristal}}$ ,  $(CO_2)_{\text{cristal}}$ ,  $(H_2O)_{\text{cristal}}$ ,  $(PhCOOH)_{\text{cristal}}$  ...

**LA COHESION EST D'AUTANT PLUS FORTE QUE LES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES SONT NOMBREUSES**

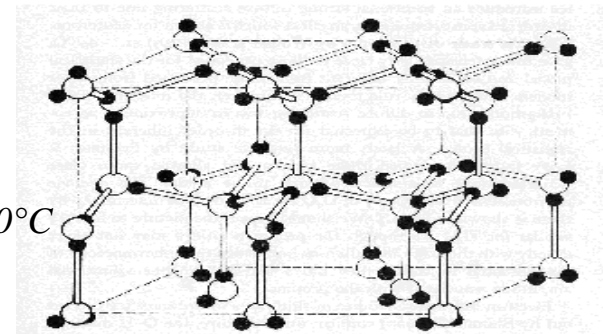
remarque : les « recristallisations » réalisées en TP correspondent à l'obtention de cristaux moléculaires.

**On ne décrira comme exemple de cristal moléculaire  
que la glace de type diamant :**



Cependant on dénombre plusieurs variétés  
allotropiques pour l'eau solide.

La glace  $I_h$  est la forme stable sous  $p^\circ$  à  $T = 0^\circ C$   
(maille hexagonale).



liaison hydrogène => forme locale tétraédrique autour de chaque molécule d'eau.

***glace de type diamant :***

Maille cubique de paramètre  $a = 635 \text{ pm}$ .

Position des atomes d'oxygène :

celles des atomes de carbone dans le diamant.

Position des atomes d'hydrogène : sur les segments joignant deux atomes d'oxygène proches voisins, et de manière à respecter la forme locale tétraédrique.

Valeur des distances O-H pour O et H proches voisins :

$d_1(\text{O-H})_{\text{liaison covalente}} = 98 \text{ pm}$

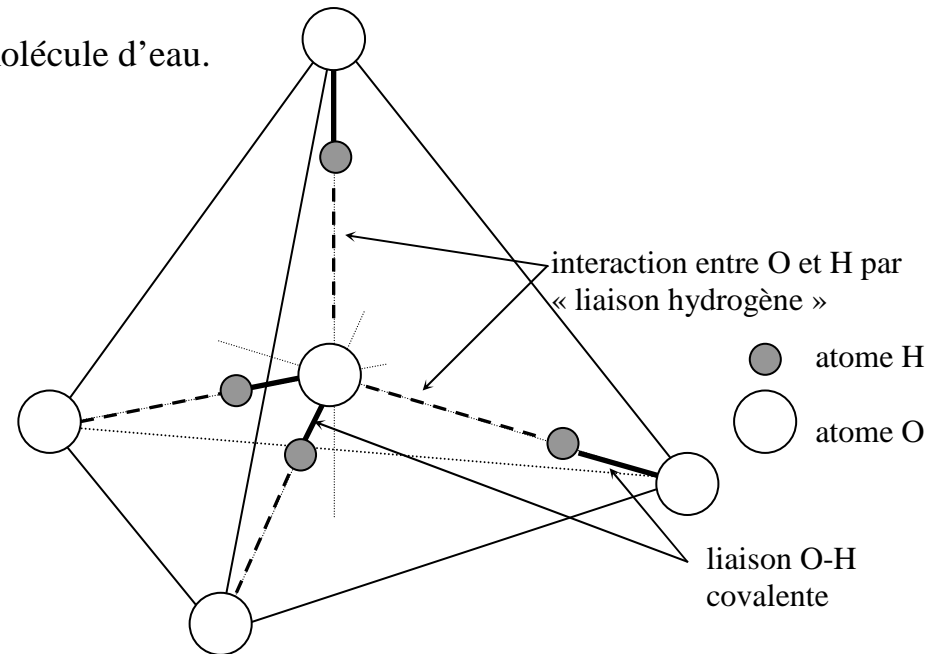
$d_2(\text{O-H})_{\text{liaison hydrogène}} = 177 \text{ pm}$

vérifier que

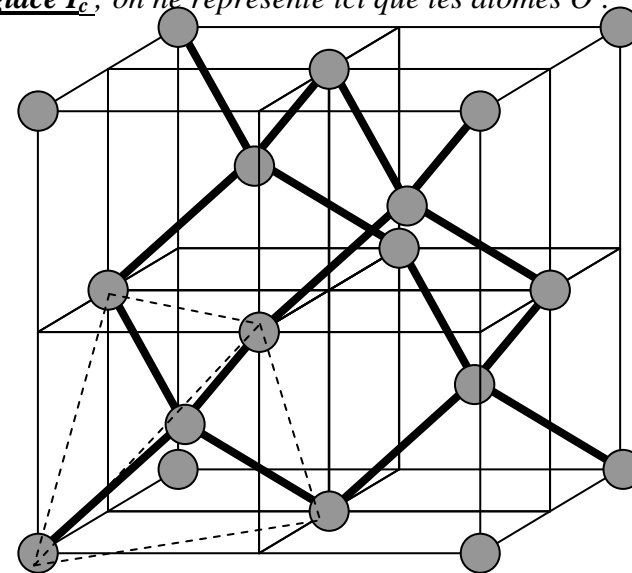
$d_1 + d_2$  (distance entre deux oxygènes proches voisins)  
vaut le quart de la diagonale de la maille d'arête  $a$ .

Nombre de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  par maille :

Masse volumique :



***glace  $I_c$  :*** on ne représente ici que les atomes O :



#### IV. cristaux ioniques

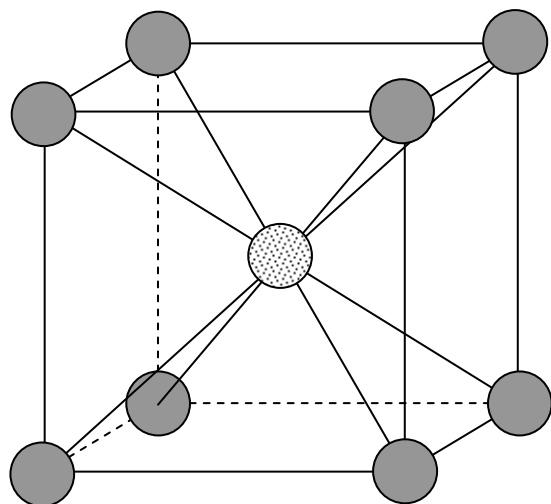
*Etude stéréochimique :*

- dans le modèle des sphères dures
- contact entre ions de charges opposées (tangence anion-cation)
- non tangence entre ions de même charge.

*Description des structures ioniques : en terme de **réseau hôte** (celui des anions par exemple)  
dans lequel sont **insérés** des cations.*

***Divers types de structures dérivées du réseau cubique compact, selon le remplissage des sites***

##### ***1.a. type CsCl (chlorure de césium)***



Nombre d'anions par maille :  $N^- = \dots\dots\dots$

Nombre de cations par maille :  $N^+ = \dots\dots\dots$

Accord avec la stœchiométrie :

Nombre de motifs « CsCl » par maille :  $N = \dots\dots\dots$

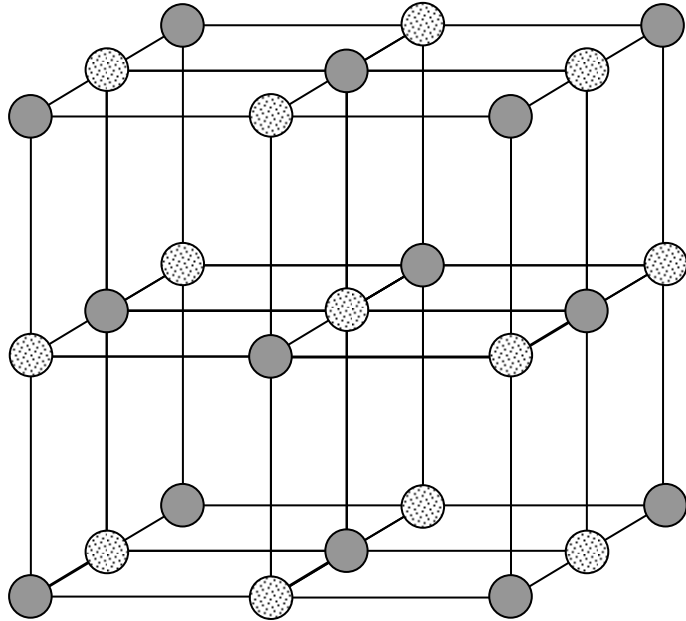
Coordinance de l'anion (par rapport au cation) :

Coordinance du cation (par rapport à l'anion) :

Masse volumique de la structure :

*Remarque : compacité :*

**1.b. Type NaCl**  
(chlorure de sodium)



Nombre d'anions par maille :  $N^- = \dots\dots\dots$

Nombre de cations par maille :  $N^+ = \dots\dots\dots$

Accord avec la stœchiométrie :

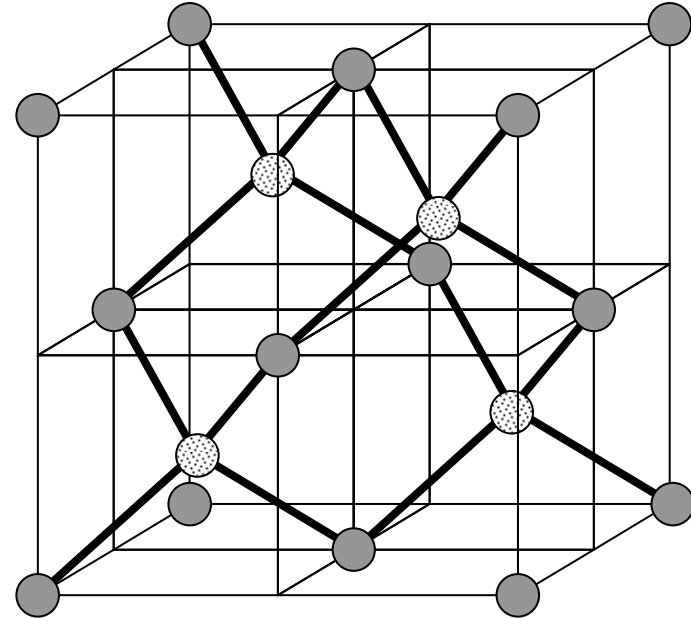
Nombre de motifs « NaCl » par maille :  $N = \dots\dots\dots$

Coordinance de l'anion (par rapport au cation) :

Coordinance du cation (par rapport à l'anion) :

Masse volumique de la structure :

**1.c. Type blende**  
(une variété allotropique du sulfure de zinc ZnS)



Nombre d'anions par maille :  $N^- = \dots\dots\dots$

Nombre de cations par maille :  $N^+ = \dots\dots\dots$

Accord avec la stœchiométrie :

Nombre de motifs « ZnS » par maille :  $N = \dots\dots\dots$

Coordinance de l'anion (par rapport au cation) :

Coordinance du cation (par rapport à l'anion) :

Masse volumique de la structure :



## 2. Relation entre type structural, coordinence et valeur relative des rayons ioniques pour les composés de stœchiométrie 1-1 (type A-B)

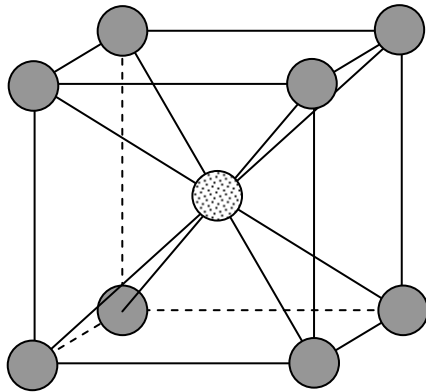
Idée : dans un modèle de sphères dures pour une stœchiométrie donnée, la structure géométrique la plus stable correspond :

- à une coordinence maximale (nombre de proches voisins de signe opposé maximal)
- à l'absence de contact entre ions de même signe (pas de tangence anion/anion ni cation/cation).

Remarque : on travaille dans la suite en supposant  $r_- > r_+$  (cas le plus fréquent)

*Dans le cas général : recherche de la tangence anion-cation et de la condition limite de tangence entre anions.*

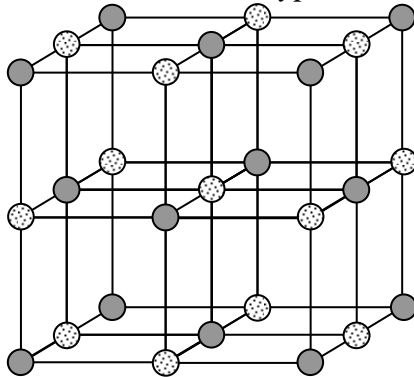
### Coordinence 8/8 : type CsCl :



- Relation de contact anion-cation :

- Les ions de même signe ne doivent pas être en contact :

### Coordinence 6/6 : type NaCl :



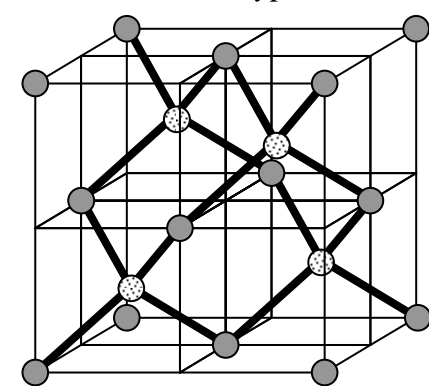
*On peut de même écrire :*

- Relation de contact anion-cation : ...
- Les ions de même signe ne doivent pas être en contact : ...

#### autre méthode :

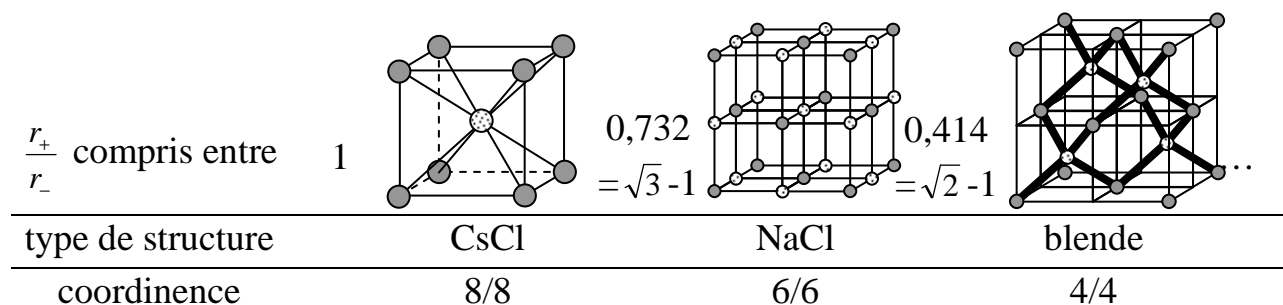
dimension minimale d'une sphère dure à insérer en site octaédrique pour déformer l'empilement des anions  
(i.e. pour empêcher la tangence anion-anion) :

### Coordinence 4/4 : type blende :



Dimension minimale d'une sphère dure à insérer en site octaédrique pour déformer l'empilement des anions  
(i.e. pour empêcher la tangence anion-anion)

## Résumé :



**Remarque 1 :** cette prévision de structure n'est vérifiée que dans environ 50% des cas :  
 les anions (ayant un gros nuage électronique)

sont déformés par le champ électrique intense des cations (petits et chargés):

un certain pourcentage de liaison covalente intervient, qui fausse le modèle de sphère dure anionique.

**Remarque 2 :** il existe autant de 'tables de rayons ioniques' que de définitions des rayons ioniques.

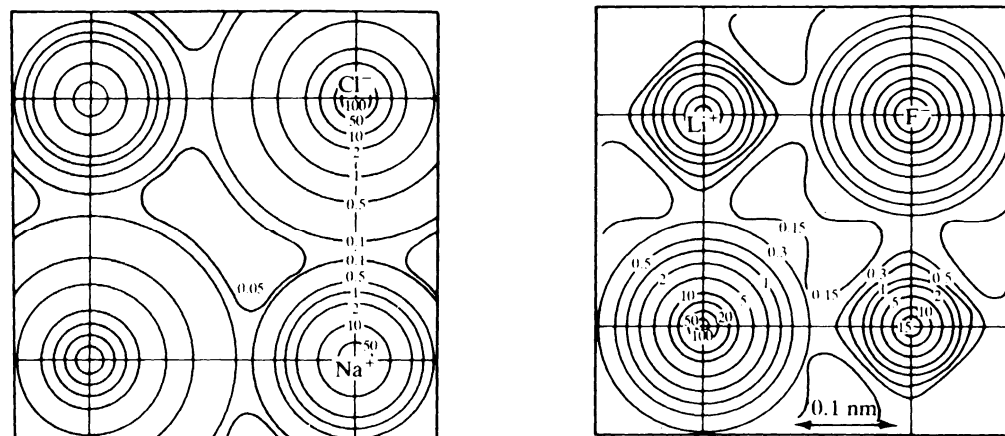
En effet l'analyse cristallographique aux rayons X conduit à la valeur expérimentale de  $r_+ + r_-$ , mais pas à  $r_+$  ou  $r_-$ .

extrait de table (années 1960) basée sur des relevés de carte de densité électronique

ion	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
rayon (pm)	90	116	152	181	74 <sup>#</sup> /78 <sup>*</sup>	114	119	167	182	206	170	126

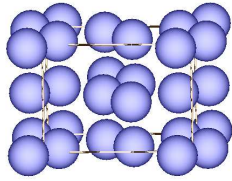
<sup>#</sup> coordination tétraédrique ; <sup>\*</sup> coordination octaédrique

cartes de densités électroniques pour NaCl et LiF

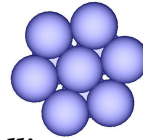


## V. Bilan sur les différents modèles de cristaux étudiés

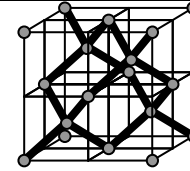
*I<sub>2</sub> modèle compact*



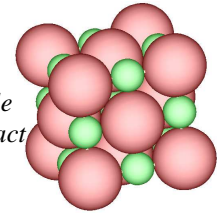
*Zn (métallique)  
Modèle compact*



*Carbone diamant  
Modèle éclaté*



*NaCl  
modèle  
compact*



<i>Modèle limite</i>	<i>Cristal moléculaire</i>	<i>Cristal métallique</i>	<i>Cristal covalent</i>	<i>Cristal ionique</i>
<b>Interactions</b>	Van der Waals (non directionnelle) ou liaison hydrogène (directionnelle)	<i>Modèle électrostatique</i> (cations métalliques baignant dans une mer d'électrons libres) Liaison non directionnelle, délocalisée	Liaisons covalentes localisées (faible différence d'électronégativité).	Interaction ion-ion Forte différence d'électronégativité. Liaison non directionnelle, mais localisée.
<b>T<sub>fus</sub></b>	basse	variable	élevée	élevée
<b>Propriétés mécaniques</b>	friables	malléables	Durs, rigides	Durs, rigides
<b>Type de conducteur électrique</b>	isolant	conducteur	Isolant Semi-conducteur	Mauvais conducteur à l'état solide Bon conducteur en sel fondu.
<b>Absorption lumineuse</b>	Indépendant de l'état physique (celle de la molécule seule)	Eclat métallique (cristaux opaques ; la lumière pénètre peu et est globalement réémise)	variable	Semblable à l'absorption des ions.

*Plus l'énergie de cohésion est élevée, plus l'agitation thermique doit être forte pour vaincre cette cohésion, plus la température de sublimation est élevée.*

Malléabilité : caractérise une aptitude à la déformation mécanique (un matériau rigide n'est pas malléable).

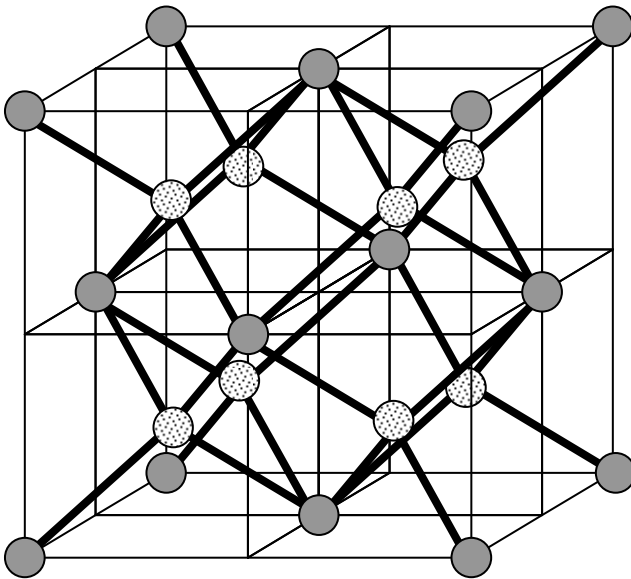
Dureté : résistance à l'abrasion. Une substance est pus « dure » qu'une autre si elle raye la surface de l'autre.

La friabilité caractérise la capacité à se réduire facilement à l'état de poudre.

La fragilité caractérise la capacité à se briser sous l'effet d'un choc.

La rigidité caractérise la capacité à résister à une déformation.

### 3. Un exemple en stœchiométrie 1-2: type fluorine $\text{CaF}_2$



ions  $\text{Ca}^{2+}$  : réseau cfc

ions  $\text{F}^-$  : occupation de tous les sites tétraédriques.

Nombre d'anions par maille :  $N^- = \dots\dots\dots$

Nombre de cations par maille :  $N^+ = \dots\dots\dots$

Accord avec la stœchiométrie :

Nombre de motifs «  $\text{CaF}_2$  » par maille :  $N = \dots\dots\dots$

Coordinance de l'anion (par rapport au cation) :

Coordinance du cation (par rapport à l'anion) :

Masse volumique de la structure :

### 4. Stabilité d'un édifice ionique

#### propriétés générales

- isolants à l'état solide (les électrons restent localisés sur les ions et ne se délocalisent pas sur l'ensemble du cristal)
- conducteurs à l'état de sel fondu (par déplacement d'ions)
- températures de fusion élevées, correspondant à une énergie de cohésion importante. **L'énergie réticulaire** (énergie nécessaire pour transformer le cristal en ses ions constitutifs, à l'état gazeux) témoigne de cette cohésion.



#### Cette énergie de cohésion est la somme

- d'un terme globalement attractif, électrostatique, traduisant la somme de termes attractifs entre ions de signes opposés et répulsifs entre ions de même signe.
- d'un terme répulsif traduisant le fait que les ions ne s'interpénètrent pas (ou peu).

## II. Cristaux macrocovalents

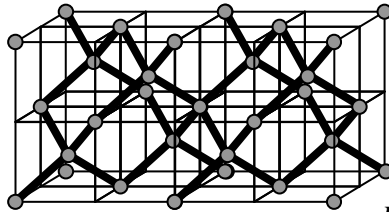
- liaisons covalentes (liaisons **localisées** obtenue par mise en commun d'électron de valence entre deux atomes voisins).
- Le nombre de liaisons formées par un atome est limité à la **valence** de l'atome considéré de la structure.

Les cristaux covalents constituent des « macromolécules » regroupant de l'ordre de 1 mol d'atomes liés ensemble par liaisons covalentes.

Cette « macromolécule » peut s'étendre :

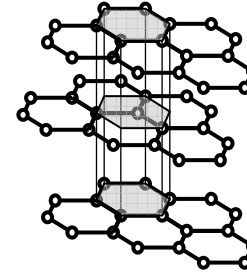
- dans les 3 dimensions

$C_{\text{diamant}}$



- dans 2 dimensions

$C_{\text{graphite}}$



- dans une dimension (cas du polyéthylène cristallin ; voir chapitre sur les polymères)

*Dans le cas de dimensions 2 ou 1, les macromolécules sont maintenues au contact dans une structure cristalline solide par des interactions de faible énergie (de type Van der Waals et liaison hydrogène).*

La liaison covalente dans un solide covalent peut être, comme pour les molécules :

- non polarisée (C-C par exemple)
- polarisée (la liaison C-Si dans le carbure de silicium SiC est polaire)

Pour une grande différence d'électronégativité, la liaison est ionique ! (ex de ZnS par exemple, intermédiaire entre ionique et covalent)

La liaison covalente est très énergétique (o.g. 500 kJ/mol) , d'où difficile à rompre.

### Conséquence

- **$T_{\text{fus}}$  est très élevée** (environ 3500 K pour la sublimation du diamant et du graphite  $C_{\text{diamant}}$  et  $C_{\text{graphite}}$ )
- Les cristaux covalents **tridimensionnels** sont **très durs**, les bidimensionnels permettent au feuillet de glisser les uns par rapport aux autres ( $C_{\text{graphite}}$  sert de contact électrique entre pièces en mouvement, et de lubrifiant solide)
- Les électrons étant localisés entre les atomes, on s'attend (pour les tridimensionnels) à des **isolants électriques** ( $C_{\text{diamant}}$  isolant, mais Si et Ge (qui cristallisent dans le même type de structure que le diamant) sont semi conducteurs ;  $C_{\text{graphite}}$  est un conducteur anisotrope (conduction selon les plans entre les feuillets))

*(le modèle de conduction doit être affiné pour comprendre ces phénomènes ... c'est l'objet de la « théorie des bandes »).*

