



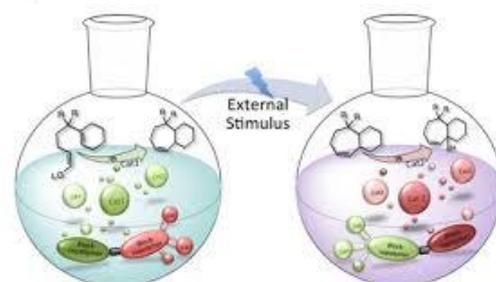
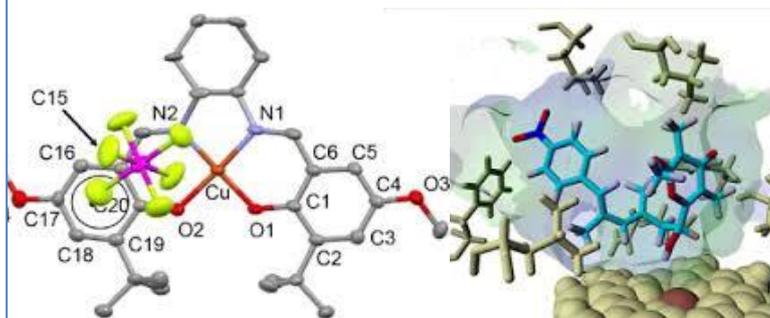
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
CENTRE UNIVERSITAIRE D'AIN-TEMOUCHENT, « C.U.A.T »



Institut des Sciences et de la Technologie *Module: Chimie inorganique*
Année « 2014-2015 »

Structure des matériaux solides

Dr : BOUKOUSSA Bouhadjar



Avant propos

Ce manuel est destiné à des étudiants de L2 chimie. C'est une mise en forme d'un cours qui a été donné pendant l'année 2014/2015 à des étudiants en deuxième année chimie. J'ai essayé de faire bénéficier le lecteur de cette expérience en présentant aussi simplement que possible les principes généraux de la cristallographie et en utilisant uniquement des outils mathématiques accessibles au public concerné. Pour pallier aux problèmes de vision dans l'espace rencontrés par de nombreux étudiants.

Des exercices variés illustrent les points délicats du cours. Afin d'obliger le lecteur à un minimum de travail personnel les solutions sont volontairement concises.

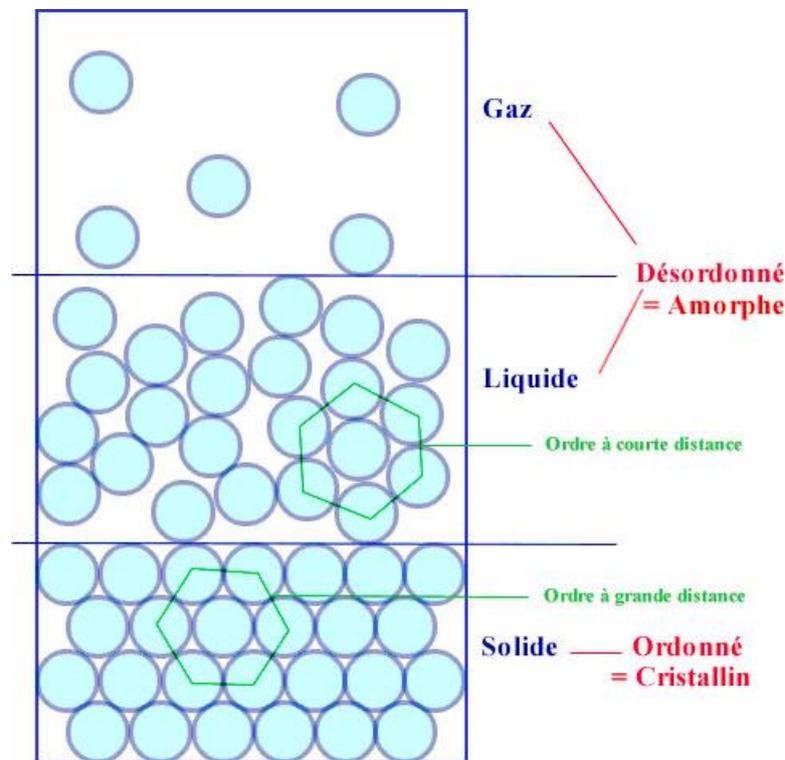
Table des matières

	Page
Avant propos.....	2
1. Le solide cristallin.....	4
2. La cristallographie.....	6
2.1 Aperçu historique.....	6
2.2 L'étude expérimentale des cristaux.....	6
3. Le cristal parfait.....	8
3.1. Définitions d'un cristal parfait.....	9
3.1.1. Réseau.....	9
3.1.2. Mailles.....	9
3.1.3. Maille simple et maille multiple.....	10
3.1.4. Maille primitive.....	11
3.1.5. Maille conventionnelle.....	12
3.1.6. Motif.....	13
3.2. Les systèmes cristallins.....	13
4. Origine de la cohésion des solides.....	17
4.1. Unité et diversité des solides.....	17
4.2. Cristaux métalliques.....	18
4.2.1. Propriétés des cristaux métalliques.....	18
4.2.2. Modèle structural.....	18
4.3. Cristaux ioniques.....	20
4.3.1. Propriétés des cristaux ioniques.....	20
4.3.2. Modèle structural.....	20
4.4. Cristaux covalents.....	23
4.4.1. Propriétés des cristaux covalents.....	23
4.4.2. Modèle structural.....	23
4.5. Cristaux moléculaires.....	25
4.5.1. Propriétés des cristaux moléculaires.....	25
4.5.2. Modèle structural.....	26
4.6. Validité des modèles structuraux.....	27
5. Cristaux métalliques.....	28
5.1. Définitions.....	29
5.1.1. Coordinence.....	29
5.1.2. Compacité.....	29
5.1.3. Population.....	29
5.2. Principe de construction des assemblages compacts.....	30
5.3. Structure cubique faces centrées (c.f.c.).....	32
5.3.1. Maille.....	32
5.3.2. Coordinence.....	33
5.3.3. Compacité.....	33
5.3.4. Sites cristallographiques.....	34
5.3.5. Site tétraédrique.....	35
5.3.6. Masse volumique.....	37
5.4. Structure hexagonale compacte (h.c.).....	37
5.5. Assemblage non compact : structure cubique centrée (c.c.).....	40
6. Cristaux covalents.....	42
6.1. Le diamant.....	42
6.1.1. Coordinence et compacité.....	43
6.1.2. Propriétés physiques.....	44
6.2. Le graphite.....	45

7. Cristaux ioniques.....	46
7.1. Généralités.....	46
7.1.2. Structures AB.....	46
7.1.3. Structure type NaCl.....	48
8. Exercices corrigés.....	4

1. Le solide cristallin

La matière, telle qu'elle se présente le plus couramment à nous, existe sous trois formes essentielles : les états solide, liquide et gazeux.



Si, à l'état gazeux, la matière ne possède pas de forme propre et occupe la totalité du volume disponible, il n'en est pas de même dans les états condensés : à l'état liquide, la matière n'occupe pas tout le volume disponible et ne possède pas de forme propre, à l'état solide, la matière possède une forme propre. au sein de l'état solide, deux groupes peuvent être distingués: les solides amorphes et les solides cristallisés. Alors que les solides amorphes peuvent prendre une forme quelconque (exp :verres, les élastomères et les liquides), les solides cristallisés se présentent sous la forme d'une structure polyédrique, forme géométrique limitée par des surfaces planes. Très abondant dans la nature, l'état cristallin se présente sous forme d'objets de formes et de dimensions très variables. Le type le plus fréquent est la forme polycristalline constituée par des cristaux de petite taille (inférieur au millimètre) assemblés de manière compacte et désordonnée. Malgré cette apparence, la notion de cristal reste valable pour décrire ces structures puisque chaque petit cristal est composé d'un très grand nombre (supérieur à 10^{18}) d'atomes rangés de manière régulière.

2. La cristallographie

2.1 Aperçu historique

L'étude des cristaux a commencé très tôt. Ainsi J. KÉPLER au XVII^e siècle est le premier à faire le lien entre la forme hexagonale des flocons de neige et un arrangement régulier de sphères. Au XVIII^e siècle J.-B. ROMÉ DE LISLE étudie longuement les cristaux et énonce la loi de constance des angles (1772): « Quelles que soient les dimensions relatives de deux faces déterminées d'un même cristal, elles présentent toujours entre elles le même angle dièdre ». Peu après, R. J. HAÛY émet l'idée qu'un cristal résulte d'un empilement régulier d'unités élémentaires dans les trois directions de l'espace. Au début du XIX^e siècle, les formes cristallines sont définitivement classées en sept systèmes géométriques par MOHS ; la théorie de la structure cristalline se développe dans la première moitié du XIX^e siècle et la cristallographie est véritablement constituée par les travaux d'A. BRAVAIS grâce à l'utilisation des mathématiques. E.S.I. FEDOROV et A. SCHÖNFLIES, à la fin du XIX^e siècle, énumèrent toutes les symétries possibles des cristaux. Le XX^e siècle voit l'apparition de méthodes d'investigation qui permettent de faire le lien entre le niveau microscopique et le niveau macroscopique: diffraction des rayons X puis, plus récemment diffraction des neutrons, microscopies électroniques.

Deux voies sont possibles pour aborder l'étude des cristaux:

- ❖ dans une première voie, la diversité des formes est ramenée à quelques organisations simples et la nature des objets ordonnés au sein du cristal est secondaire. Cette voie correspond au développement historique de la cristallographie, laquelle est, pour l'essentiel, achevée (A. BRAVAIS, 1850) à un moment où la théorie atomique est encore à ses débuts. L'analyse des formes prises par les solides cristallisés permet de remonter aux quelques organisations fondamentales à partir desquelles sont construites les différentes structures;
- ❖ dans une deuxième voie, il s'agit d'examiner différents modes possibles d'assemblage géométrique des espèces chimiques entrant dans la composition d'un cristal. À partir de ce mode d'assemblage, la construction de modèles simples faisant intervenir les interactions entre espèces chimiques (atomes, ions et molécules) permet de justifier certaines propriétés physico-chimiques. C'est la voie retenue ici, avec laquelle nous construirons les systèmes cristallins les plus courants.

2.2 L'étude expérimentale des cristaux

Historiquement l'étude des cristaux a commencé par l'approche de type macroscopique. Ainsi, bien que les différents cristaux de chlorure de sodium ou ceux de quartz soient de

formes et de tailles très variables, leurs faces forment entre elles le même angle (90° pour le chlorure de sodium, 120° pour le quartz) qui se retrouve dans tous les échantillons. L'observation de cette régularité a conduit les chimistes à la notion d'un cristal constitué d'un empilement régulier d'unités élémentaires identiques dont la structure microscopique se traduit dans leur forme macroscopique. Ces travaux ont abouti à l'idée du cristal comme milieu triplement périodique dans lequel les atomes sont rangés dans des plans ayant des directions définies. Les progrès de la théorie atomique et l'essor de méthodes physiques d'analyse de plus en plus précises ont permis d'obtenir l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans un cristal : quelques centaines de picomètres.

Avec la connaissance puis la maîtrise du rayonnement électromagnétique, l'approche de type microscopique des solides cristallins est devenue possible au début du XX^e siècle. L'étude expérimentale des structures cristallines repose sur leur propriété de diffraction des rayons et des particules. Les sources utilisées pour l'analyse sont les rayons X, les neutrons ou les électrons, les rayons X étant les plus couramment employés. Les rayons X sont nécessaires pour obtenir des figures de diffraction du rayonnement électromagnétique sur un cristal (qui se comporte comme un réseau) car la longueur d'onde du rayonnement doit être du même ordre de grandeur que la distance entre les traits du réseau. Les travaux de M. VON LAUE puis de W.H. et W.L. BRAGG ont permis l'élaboration d'une méthode générale qui sert aujourd'hui à déterminer les structures d'espèces naturelles ou de synthèse dans différents domaines: minéralogie, chimie organique et inorganique, métallurgie, biologie. En 1971, M. PERUTZ réussit la première détermination de la structure spatiale de la myoglobine (une protéine comprenant plusieurs centaines d'atomes) par diffraction des rayons X sur un cristal. La technique de diffraction des rayons X utilise un cristal de l'ordre du millimètre monté sur un système permettant la rotation selon différents axes, un rayonnement X monochromatique et un système de détection du rayonnement.

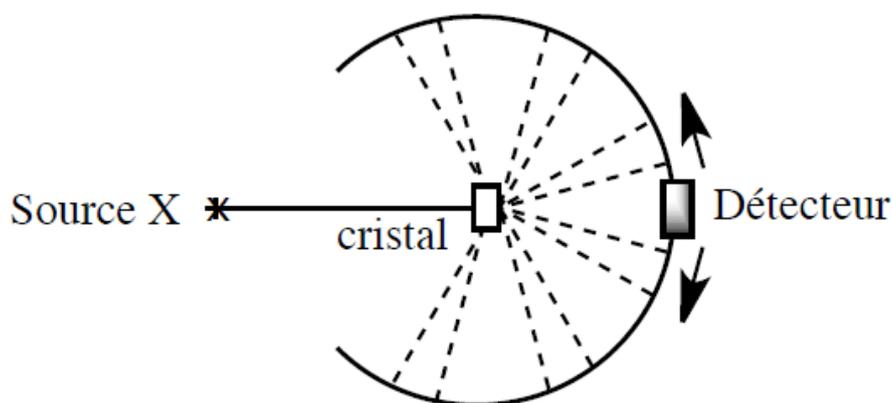


Figure 1. Principe de la diffraction des rayons X.

L'analyse des propriétés de diffraction d'un cristal a deux objets: identifier la disposition des atomes et déterminer leur nature. La disposition des atomes dans le cristal se déduit de la loi de BRAGG. Chaque famille de plans atomiques parallèles et périodiquement espacés peut réfléchir le faisceau incident, chaque plan contribuant partiellement au faisceau diffracté. La méthode utilise les phénomènes d'interférence entre les ondes électromagnétiques réfléchies par les plans réticulaires. La loi de BRAGG indique que l'intensité diffractée est maximale lorsque la différence de marche entre deux rayons se réfléchissant sur deux plans réticulaires contigus est un multiple de la longueur d'onde du rayonnement (contributions en phase), condition satisfaite lorsque :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

dans laquelle :

- d est la distance interréticulaire (en m) ;
- n est un nombre entier positif ;
- θ est l'angle entre la direction de la radiation et le plan interréticulaire ;
- λ est la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique (en m).

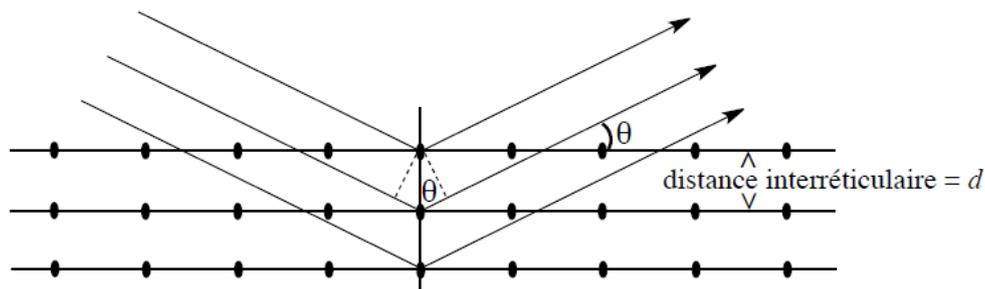


Figure 2. Diffraction d'un rayonnement X sur les atomes d'un cristal.

Le réseau d'un cristal est déterminé par la mesure de plusieurs angles de diffraction suivie d'une résolution du système d'équations dont les inconnues correspondent aux paramètres du réseau. Cependant, la loi de BRAGG ne donne aucune information sur la nature et l'arrangement des atomes dans le cristal. Cette information nécessite l'examen des amplitudes des ondes diffractées dans toutes les directions de l'espace, ce qui suppose la collecte de milliers de données. Les mesures ne donnant accès qu'à l'intensité des faisceaux diffractés et non à l'amplitude, la détermination d'une structure atomique est effectuée au moyen d'une modélisation. La comparaison des intensités mesurées et calculées permet la validation du modèle.

3. Le cristal parfait

Comme le gaz parfait est le modèle idéal de la matière à l'état gazeux, le cristal parfait constitue la base de l'étude de la matière à l'état solide cristallisé. Ce modèle devra évidemment être amendé pour rendre compte des propriétés réelles des matériaux étudiés.

L'étude du cristal parfait nécessite préalablement la définition de quelques notions fondamentales.

3.1 Définitions d'un cristal parfait

Un cristal parfait est un ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. Il forme une structure tri périodique à la base du modèle ; idéalement, il est sans défaut et de dimension infinie. Les particules du cristal peuvent être constituées d'atomes, d'ions, d'une ou de plusieurs molécules, dont la structure peut contenir plusieurs milliers d'atomes (protéines).

3.1.1. Réseau

Le réseau est un ensemble infini triplement périodique de points (appelés nœuds), c'est une entité géométrique. Ces nœuds se déduisent les uns des autres par des opérations de translation, combinaisons linéaires de trois vecteurs (\vec{a} , \vec{b} et \vec{c}) non coplanaires et non colinéaires :

$$\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

dans lesquelles les nombres u , v et w sont des entiers positifs ou négatifs. Le réseau associé à un cristal parfait est l'ensemble des vecteurs de translation qui superposent le cristal à lui-même. Un réseau cubique est obtenu lorsque les vecteurs de base sont orthogonaux entre eux et de même longueur ; un réseau orthorhombique, lorsque les vecteurs de base sont orthogonaux mais de longueur différente.

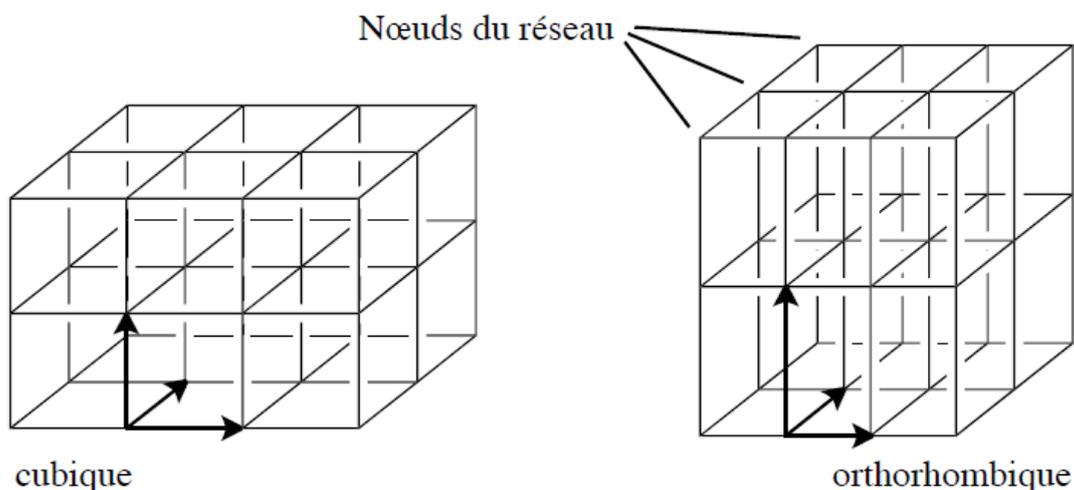


Figure 3. Réseaux cubique et orthorhombique.

3.1.2. Mailles

La construction d'un cristal est un problème géométrique de pavage dans un espace à trois dimensions. L'unité de pavage du réseau est une structure parallélépipédique : la maille. Elle

est définie au moyen de trois vecteurs (\vec{a} , \vec{b} et \vec{c}) ou de six scalaires: trois longueurs (a, b, c) et trois angles (α , β , γ). Le terme générique de maille s'applique à tous les parallélépipèdes permettant de construire par translation la figure périodique infinie sans laisser de vide. Dans un réseau bidimensionnel tel que celui présenté figure 4 (le réseau est l'ensemble des points), il existe de nombreuses mailles (des parallélogrammes dans ce cas) permettant un pavage de l'ensemble du plan.

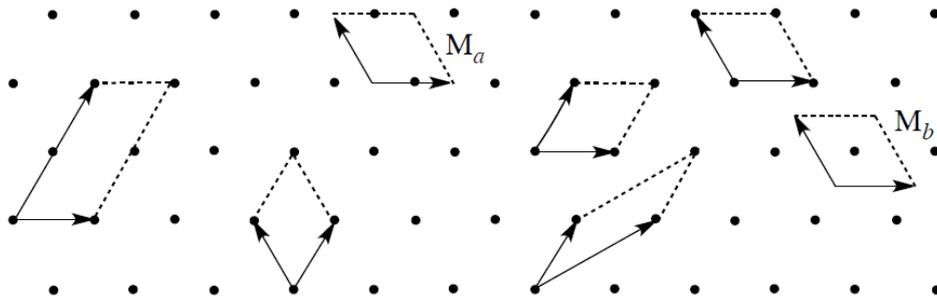


Figure 4. Mailles dans un réseau bidimensionnel

Une maille de ce réseau est décrite par le contenu du parallélogramme défini par deux vecteurs. Comme une infinité de mailles sont utilisables pour effectuer le pavage de la surface, il est nécessaire de lever l'indétermination sur la maille retenue pour décrire le réseau. Par convention, on choisit d'utiliser des mailles dans lesquelles les nœuds du réseau correspondent aux extrémités des vecteurs servant à la construction de la maille. Cette convention permet d'écarter les mailles (M_a) et (M_b) de la figure 4 pour décrire le réseau.

3.1.3. Maille simple et maille multiple

On distingue deux genres de mailles: les mailles simples et les mailles multiples.

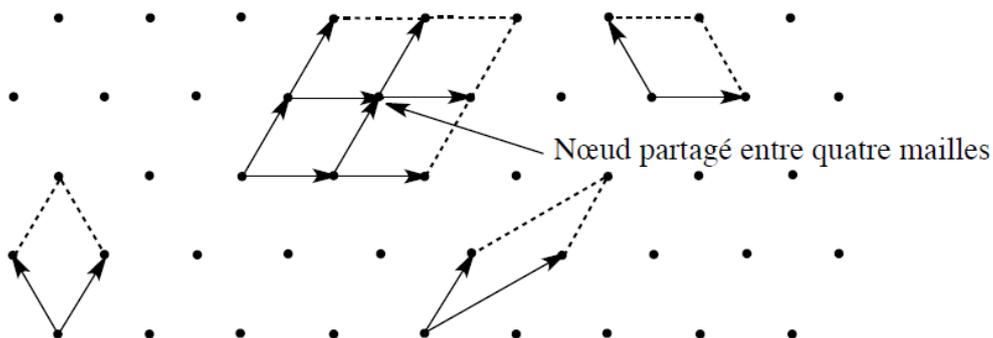


Figure 5. Mailles simples dans un réseau bidimensionnel

Les mailles simples d'un réseau sont celles ne contenant qu'un nœud. Dans le réseau bidimensionnel précédent, chaque nœud est partagé entre quatre mailles contiguës et est compté comme un quart de nœud par maille ; dans un réseau tridimensionnel, chaque nœud du réseau compte pour un huitième de nœud par maille. Dans un réseau bidimensionnel, les mailles simples sont des parallélogrammes avec un nœud à chaque angle, dans un réseau

tridimensionnel ce sont des parallélépipèdes avec un nœud à chaque sommet. Toutes les autres mailles qui contiennent plus d'un nœud sont des mailles multiples. On parle de maille multiple d'ordre n pour indiquer le nombre de nœuds contenus dans la maille.

3.1.4. Maille primitive

L'existence d'une infinité de mailles simples permettant de décrire le réseau suppose de choisir une maille particulière ; ce choix repose sur l'examen des propriétés de symétrie du réseau. La notion de propriété de symétrie peut être intuitivement saisie en examinant un carré ; ce polygone est retrouvé identique à lui-même au terme d'une opération de symétrie par rapport à un élément de symétrie (un axe ou un plan par exemple). Les opérations de symétrie sont des réflexions, des rotations ou des opérations composées de rotation et de réflexions. Il n'entre pas dans l'objectif de ce cours de décrire les opérations de symétrie, il suffit de savoir que l'ensemble des opérations de symétrie possibles pour une figure donnée (ici une maille) définit un groupe mathématique et que ce groupe constitue le critère de choix entre les mailles simples.

La maille primitive est une maille simple qui possède tous les éléments de symétrie du réseau. Ainsi dans le réseau présenté figure 6, la maille primitive est le carré (maille a) puisque tous les éléments de symétrie de cette maille sont ceux du réseau lui-même, les mailles b et c ne possèdent pas tous les éléments de symétrie du réseau et ne sont pas des mailles primitives, bien qu'elles soient aussi des mailles simples.

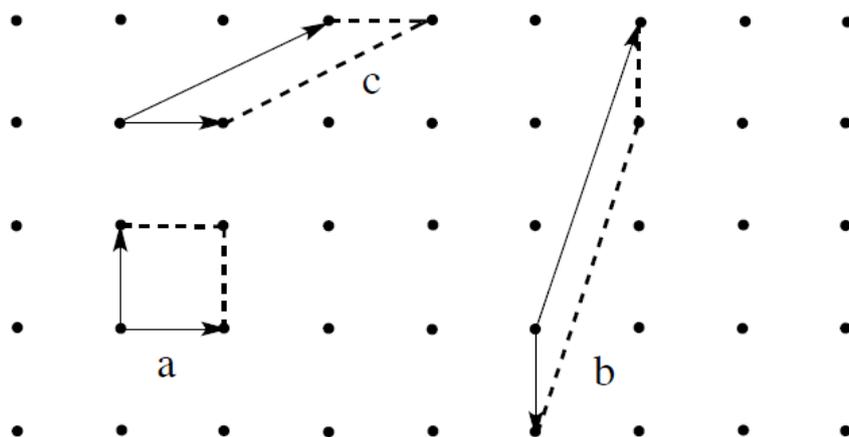


Figure 6. Mailles simples (a, b, c) et maille primitive (a)

Lorsqu'une maille primitive existe, elle est choisie pour construire le réseau, ainsi dans un réseau cubique, la maille primitive est un cube.

La maille simple fait référence au seul parallélépipède (objet de dimension finie analysé au moyen des groupes ponctuels de symétrie); la maille primitive intègre le réseau (objet de dimension infinie). L'analyse de la maille primitive suppose l'utilisation des groupes d'espace adaptés aux objets de dimension infinie.

3.1.5. Maille conventionnelle

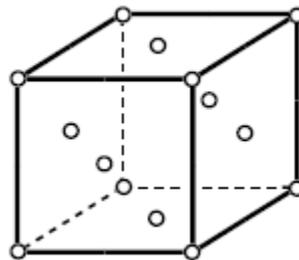
Dans le cas de certains réseaux tridimensionnels, il peut ne pas exister de maille primitive, c'est-à-dire de maille simple possédant tous les éléments de symétrie du réseau. On emploie alors la maille conventionnelle qui est la maille multiple possédant tous les éléments de symétrie du réseau; elle contient donc plusieurs nœuds. La figure 7 résume les relations entre les différents types de mailles.

Ensemble des mailles		possédant la symétrie du réseau
n nœuds	Maille multiple	Maille conventionnelle
un nœud	Maille simple	Maille primitive

Figure 7. Types de mailles et leurs relations.

Exercice résolu (Nœuds dans une maille)

Dans la maille présentée ci-dessous, les cercles indiquent les nœuds du réseau. Déterminer le nombre de nœuds par maille ainsi que la multiplicité de cette maille.



Réponse :

Chaque nœud positionné au sommet de la maille compte pour $1/8$ de nœud, chaque nœud positionné sur une face de la maille compte pour $1/2$ nœud. Le nombre total de nœuds par maille est donc :

$$8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4.$$

Il s'agit d'une maille multiple d'ordre 4.

3.1.6. Motif

L'étude de la maille conduite jusqu'à présent est purement géométrique (nœuds d'un réseau assimilés à des points) et ne préjuge pas de la disposition des objets à l'intérieur de la maille. Pour la majorité des cristaux il est nécessaire de définir le motif qui est le contenu de la maille simple ; ce peut être un atome ou un groupe d'atomes (ou de molécules) qui permet de retrouver le cristal par pavage de l'espace.

Définition : Le cristal est l'association d'un réseau et d'un motif.

À partir de l'exemple présenté figure 8 nous observons que :

- ❖ s'il est possible de proposer une infinité de motifs pour effectuer le pavage de la surface, ces motifs contiendront toujours les mêmes objets ;
- ❖ le motif peut posséder (ou pas) une symétrie propre (le motif de la figure 8 n'en possède pas), laquelle est a priori différente de celle du réseau ;
- ❖ les nœuds du réseau peuvent être occupés ou non par des atomes en fonction du motif.

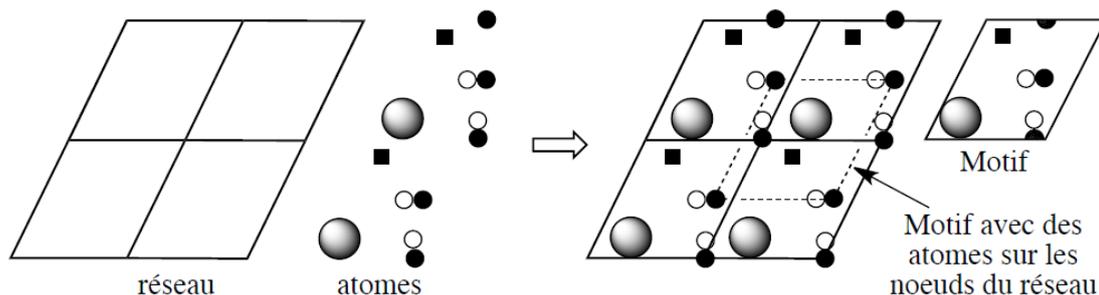


FIGURE 8 – Motif d'une maille et réseau bidimensionnel

Dans le cas des cristaux métalliques les plus simples examinés ici, les atomes sont positionnés sur les nœuds du réseau ; ainsi la distinction entre les positions atomiques et le réseau n'est pas nécessaire. Néanmoins cette correspondance cesse d'être vraie dès que le cristal est plus complexe. La maille de description du cristal (maille du réseau + motif) peut être appelée maille de structure ou maille cristalline afin d'éviter les confusions avec les notions de maille conventionnelle et de maille élémentaire. C'est cet usage que nous suivrons ici.

3.2. Les systèmes cristallins

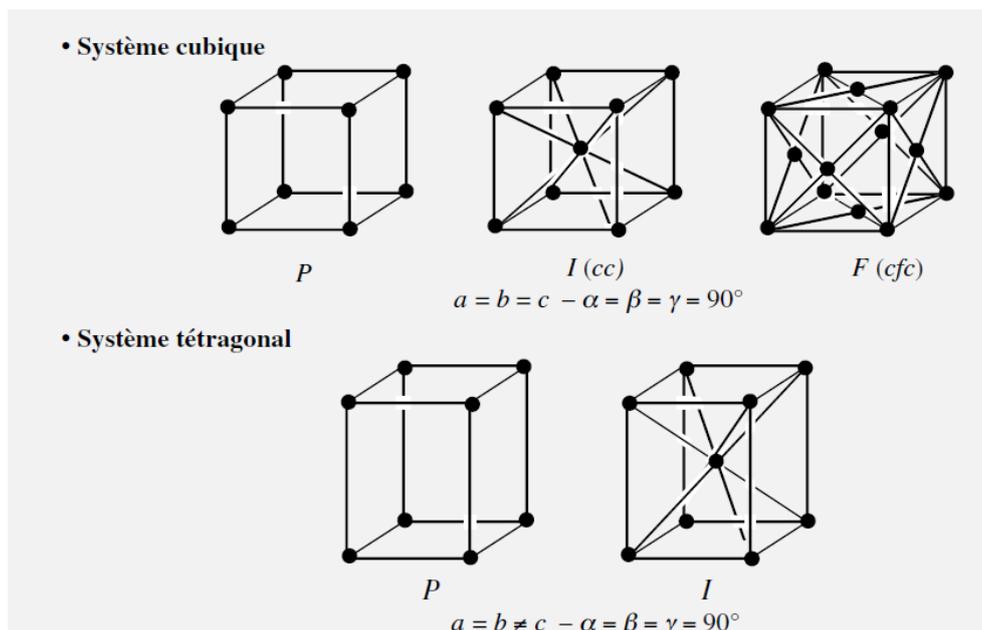
La description d'un cristal se fait en utilisant un système de trois axes de coordonnées caractérisé par les longueurs a , b , c des vecteurs directeurs des axes et par les angles α, β, γ que font ces axes entre eux. Ces axes décrivent les arêtes de la maille. L'origine des axes est

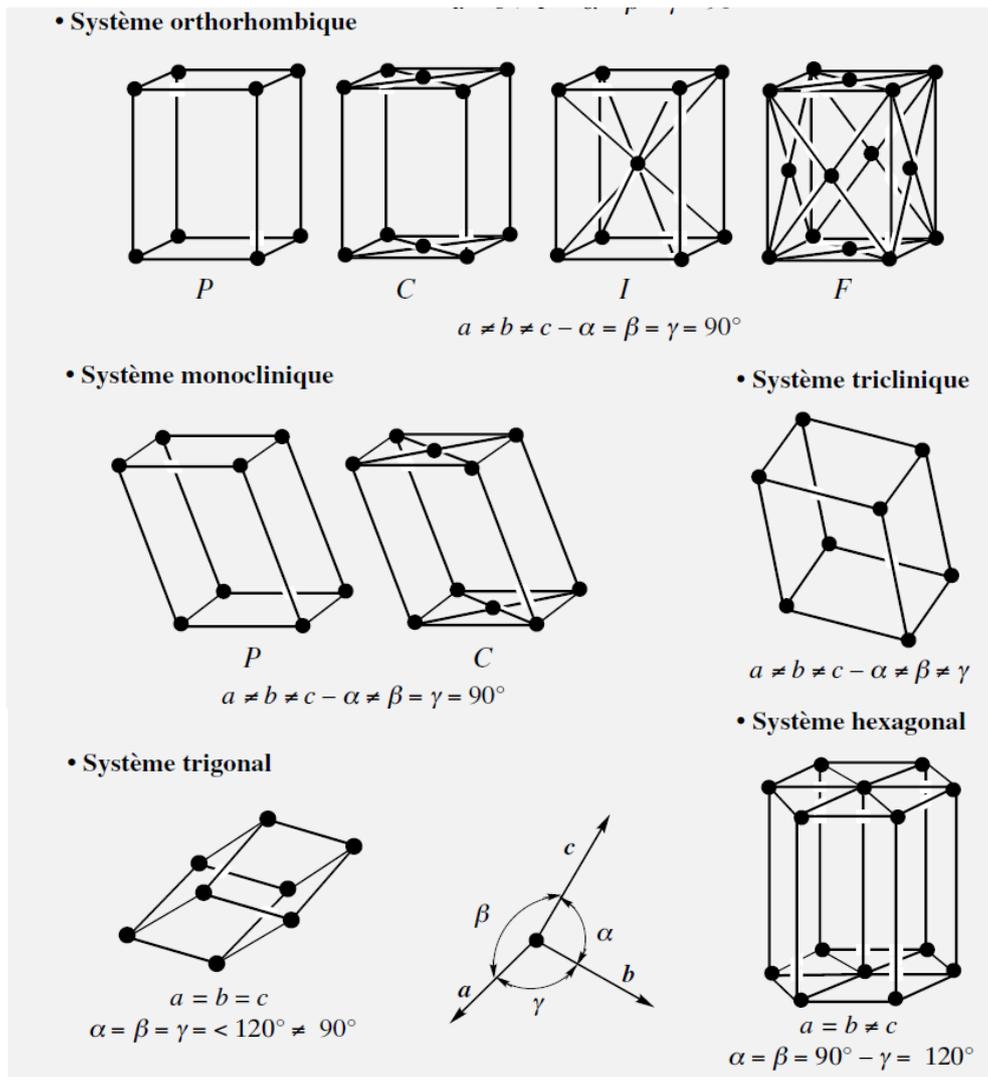
prise sur un nœud du réseau. Selon la symétrie de la maille cristalline Il existe sept systèmes cristallins de base définis par:

Les 7 systèmes cristallins

Système	Longueurs des vecteurs directeurs des axes	Angles entre les axes
Cubique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Quadratique ou tétragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Orthorhombique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ \beta\neq 90^\circ$
Triclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta= 90^\circ \gamma=120^\circ$
Rhomboédrique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$

Plusieurs types de mailles élémentaires peuvent correspondre à un même système cristallin. Le système cubique par exemple, donne naissance à trois réseaux: cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées. Selon le mode de réseau les 7 systèmes cristallins précédents donnent naissance à 14 réseaux de Bravais.





Les quatorze réseaux spatiaux de Bravais (*P* : primitif; *C*: centre; *F*: faces centrées).

4. Origine de la cohésion des solides

La transformation d'un solide en liquide ou en gaz est un processus qui nécessite un apport d'énergie, appelée énergie de cohésion, ce qui traduit l'existence d'une interaction de liaison entre atomes. L'origine de cette énergie de cohésion du solide réside dans les phénomènes d'interaction entre atomes (ou ions, molécules) de nature attractive et répulsive. À très courte distance entre atomes, quelle que soit l'espèce chimique considérée (atome, molécule ou ion), l'énergie d'interaction croît très fortement (= augmentation de l'énergie potentielle du système, ce qui correspond à une instabilité). Lorsque des atomes, des ions ou des molécules s'approchent suffisamment près les uns des autres, les nuages électroniques des espèces en présence commencent à s'interpénétrer. Or le principe d'exclusion de PAULI interdit à deux électrons dans le même état quantique (en tenant compte du spin de l'électron) de se trouver simultanément dans le même volume ; cette impossibilité se traduit par l'apparition d'une

interaction fortement déstabilisante, bien modélisée par une énergie d'interaction en $1/r^{12}$ dans laquelle r est la distance entre les noyaux atomiques voisins.

Les interactions stabilisantes entre atomes voisins (= diminution de l'énergie potentielle du système) dans un solide sont commodément rassemblées en cinq types et correspondent à quelques grandes catégories de cristaux dont les caractéristiques physiques sont bien distinctes. Il s'agit des interactions de type métallique, ionique (coulombienne), covalente, de van der WAALS et liaison hydrogène. Leurs caractéristiques énergétiques sont données table 1.

TABLE 1 – Types d'interactions attractives dans un solide

Interaction	$\langle \text{Énergie} \rangle / \text{Kj mol}^{-1}$
Ionique	100 – 600
Covalente	200 – 800
Métallique	100 (sodium) – 800 (tungstène)
van der WAALS	$\approx 5 - 10$
Liaison hydrogène	10 – 30

Ainsi dans un solide les positions d'équilibre des atomes correspondent aux positions de l'espace où l'énergie potentielle est minimale. Les caractéristiques énergétiques et directionnelles (existence d'une direction privilégiée ou non) de ces interactions permettent de justifier certaines propriétés des différents types de solides. Énergétiquement, cette somme des interactions attractives et répulsives conduit à une courbe dont l'allure générale est donnée figure 9. L'énergie du système dans la position d'équilibre (D_e) et la position d'équilibre (r_e) dépendent de la nature des interactions. D_e est maximale en valeur absolue et r_e minimale pour des interactions attractives d'énergie élevée comme les interactions covalente, métallique et ionique.

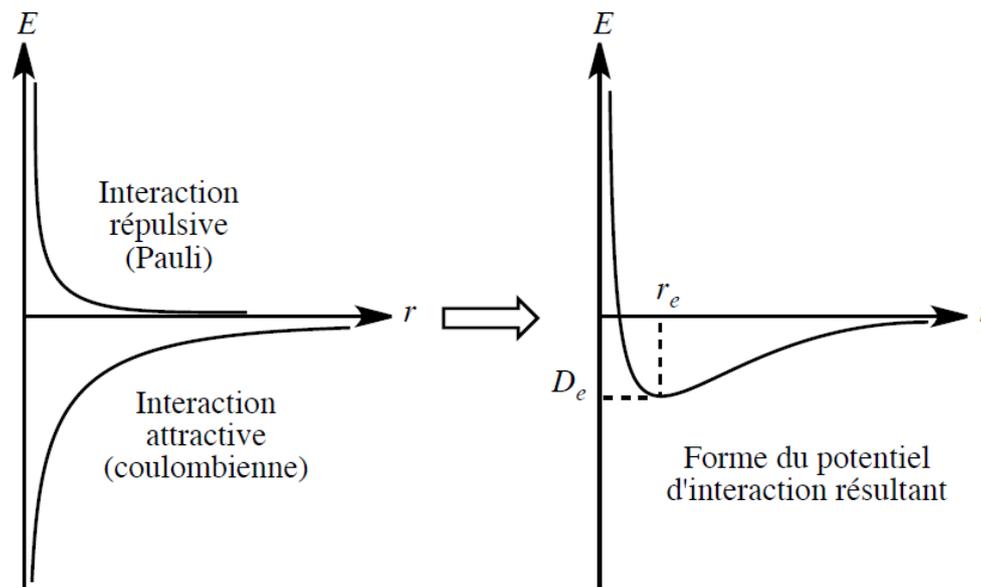


FIGURE 9 – Interactions d’attraction et de répulsion entre atomes dans un solide

Cette présentation de l’origine de la cohésion des solides est une vision simplifiée (géométrique) où seule la distance entre atomes ou molécules semble fixer la valeur de l’énergie potentielle du système. En réalité ceci est inexact, en particulier pour les molécules car leur énergie d’interaction ne dépend pas seulement de la distance mais également de leurs orientations relatives.

4.1. Unité et diversité des solides

La classification en quatre modèles structuraux est basée sur les propriétés macroscopiques des solides, mais cette classification ne doit pas faire oublier que la cohésion trouve son origine dans une cause unique : le partage (ou la délocalisation) des électrons entre les différents atomes qui constituent le solide, à l’instar de ce qui a été vu dans le cas des molécules. Les différentes catégories de solides (métallique, ionique, covalent et moléculaire) se distinguent selon :

- l’extension du partage des électrons entre l’ensemble des atomes du solide ;
- la modification de ce partage en passant à l’état liquide.

Ainsi, aux solides métalliques et covalents correspond une grande délocalisation des électrons sur l’ensemble des atomes (tous identiques) du solide. Cette délocalisation des électrons est maintenue lors de la fusion dans le cas d’un métal (la conductibilité électrique demeure), ce qui n’est pas le cas des solides covalents. Les différences de propriétés observées entre solides métalliques et covalents dépendent notamment de la structure électronique des atomes.

Par rapport aux solides métalliques, les solides ioniques se caractérisent par une différence d’électronégativité entre les éléments qui constituent le cristal. Ceci conduit à une

relocalisation des électrons sur les ions du cristal, soit une délocalisation plus réduite, ce que traduit bien la faible conductivité des solides ioniques à l'état solide. Enfin, les solides moléculaires se caractérisent par une faible délocalisation des électrons entre atomes du cristal ; la délocalisation reste limitée entre les atomes qui constituent la molécule, dont l'identité est maintenue lors de la fusion.

4.2. Cristaux métalliques

4.2.1. Propriétés des cristaux métalliques

68 éléments du tableau périodique sur les 90 éléments naturels présentent dans les conditions usuelles ($T = 298 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ bar}$) des propriétés qui définissent l'état métallique. Ces propriétés physico-chimiques sont de nature variée :

- ❖ mécanique : les métaux sont ductiles (aptitude au filage), malléables (aptitude à la déformation sans rupture) et tenaces (aptitude à résister mécaniquement aux déformations), leur masse volumique est comprise entre $0.53 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^3$ (lithium) et $22.6 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^3$ (osmium) mais fréquemment élevée : 80 % des métaux ont une masse volumique supérieure à $5 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^3$, les moins denses étant les métaux alcalins et alcalino-terreux (voir table 2) ;

TABLE 2 – Enthalpie de vaporisation (grandeur thermodynamique notée ΔH_{vap} correspondant à l'énergie à fournir pour vaporiser une mole de solide à partir du liquide), température de fusion et masse volumique de métaux courants

Métal	Na	Mg	Al	K	Zn	Fe	Ni	Cu	Ag
$\Delta H_{\text{vap}}/\text{Kj.mol}^{-1}$	26	36	75	22	31	97	102	82	70
$\theta_f/^\circ\text{C}$	98	650	660	79	419	1535	1455	1083	961
$r/\text{kg.m}^{-3}$	0.97	1.74	2.70	0.86	7.14	7.87	8.91	8.95	10.49

- ❖ optique: les métaux sont des composés opaques au rayonnement électromagnétique visible et possèdent donc un grand pouvoir réflecteur (« éclat métallique ») ;
- ❖ électrique : les métaux présentent une grande conductivité électrique, thermique (voir table 2) et sont capables d'émettre des électrons par effet photoélectrique et thermoélectrique;
- ❖ chimique : les métaux sont des espèces possédant une énergie de première ionisation faible (inférieure en général à 5 eV), ce sont des réducteurs, donnant aisément des cations.

4.2.2. Modèle structural

Les propriétés électriques, thermiques et chimiques des métaux indiquent que les électrons de la couche externe sont assez faiblement liés aux noyaux. Cette caractéristique a conduit à un

premier modèle de la liaison métallique: le modèle de DRUDE-LORENTZ (voir figure 10) ou modèle du gaz d'électrons.

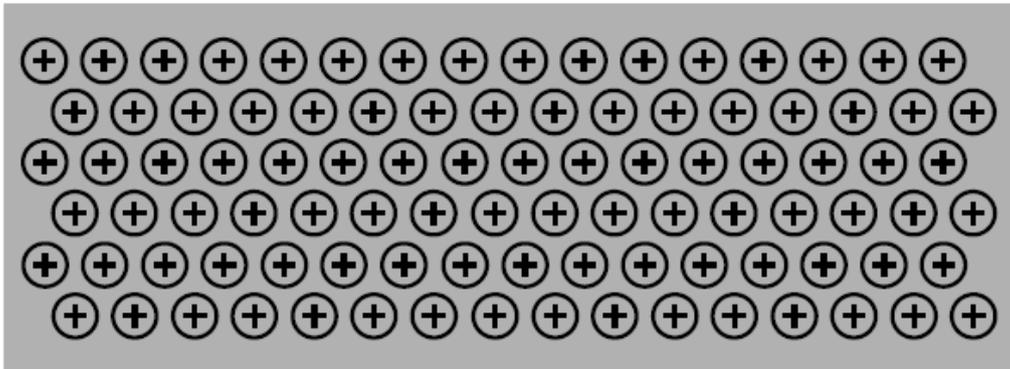


FIGURE 10 – Modèle de DRUDE-LORENTZ d'un métal

Dans ce modèle simple, les électrons de la couche externe d'un atome donné, soumis à l'action des atomes voisins, acquièrent une énergie suffisante pour échapper à l'attraction de leur atome d'origine et ont ainsi la possibilité de se déplacer à l'intérieur du métal ; il en résulte une structure composée d'un empilement régulier de cations au sein d'un gaz d'électrons. La cohésion de la structure métallique se trouve assurée par des liaisons fortes qui ne présentent aucune orientation privilégiée et ne sont pas localisées. Dans un métal, les électrons périphériques des atomes sont partagés entre tous les atomes de la structure, la liaison métallique est une liaison communautaire et le métal peut être considéré comme une molécule gigantesque et unique. Dans ce type de liaison, la contribution individuelle de chaque électron à l'énergie de cohésion du métal est faible, mais cette faiblesse est compensée par la multiplicité des liaisons formées par chaque atome. Ainsi dans la molécule Li_2 , dans laquelle les atomes de lithium forment une liaison covalente, l'énergie de la liaison rapportée à un atome de lithium est de 0.6 eV, alors que dans le métal lithium, l'énergie de la liaison rapportée à un atome de lithium est de 1.8 eV, soit une énergie trois fois supérieure dans un état condensé par rapport à la structure covalente. Ce modèle permet d'expliquer qualitativement les propriétés thermiques et électriques des métaux. Lorsqu'un métal est soumis à un champ électrique, les électrons mobiles partagés entre tous les atomes de la structure permettent le passage d'un courant. Cette grande mobilité des électrons est également à l'origine de la conductivité thermique et du pouvoir réflecteur des métaux polis. La structure ordonnée des cations et l'intensité de la liaison métallique permettent d'autre part de comprendre les propriétés mécaniques. La résistance du métal à la déformation provient de l'importance de l'énergie de la liaison métallique comme de son absence d'orientation; la malléabilité des métaux provient de l'existence d'une structure ordonnée de cations au sein d'un gaz d'électrons : au cours d'une déformation, les plans de forte densité peuvent glisser

les uns sur les autres sans que l'énergie d'interaction ne s'en trouve notablement modifiée (voir figure 11).

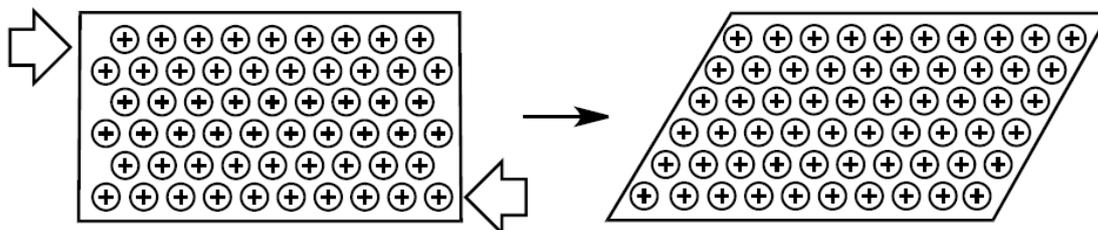


FIGURE 11 – Glissement des plans dans un métal

4.3. Cristaux ioniques

4.3.1. Propriétés des cristaux ioniques

Les cristaux ioniques possèdent des caractéristiques communes:

- ❖ mécaniques : ils sont fragiles (ils ne présentent qu'une faible résistance à la traction) et de dureté variable ;
- ❖ électriques : ils possèdent une très faible conductivité électrique ; les ions peuvent se déplacer très lentement dans le réseau sous très forte tension. À l'état fondu ou mis en solution, ils permettent le passage d'un courant ;
- ❖ chimique : ils se solubilisent avec dissociation dans les liquides polaires comme l'eau ;
- ❖ thermiques : leur dilatation est faible et leur température de fusion en général élevée (voir table 3).

TABLE 3 – Température de fusion de quelques cristaux ioniques

Cristal	NaF	NaCl	NaBr	NaI	CaCl ₂	MgO
$\theta_f / ^\circ\text{C}$	993	801	747	661	782	2832

4.3.2. Modèle structural

Les propriétés physiques et chimiques s'expliquent par la présence d'ions ; la fusion du cristal correspond à la dislocation du réseau d'ions et a pour effet de permettre une certaine mobilité de ces ions, la situation est semblable en solution aqueuse où les ions libérés par la dislocation du réseau sont solvatés. L'énergie d'interaction attractive qui confère au réseau cristallin sa stabilité peut être décrite à l'aide d'un modèle électrostatique. L'examen de la structure d'un cristal ionique est ici limité aux cas les plus simples dans lesquels il n'existe que deux types d'ions. Comme le solide doit être électriquement neutre, il possède nécessairement autant de charges positives que de charges négatives, ce qui correspond au même nombre d'ions si ceux-ci ne possèdent qu'une seule charge élémentaire positive ou négative (dans le cas de cristaux constitués d'ions de charges différentes, le rapport des ions est l'inverse du rapport

des charges des espèces afin de conserver l'électro neutralité du cristal). Le prototype de ces cristaux ioniques constitué de deux ions monoatomiques est le chlorure de sodium (NaCl) qui appartient à la famille des halogénures alcalins (NaI, KCl, CsCl, KBr, KF. . .).

Le modèle structural le plus simple repose sur les hypothèses suivantes :

- ❖ les structures ioniques stables correspondent à une énergie minimale ;
- ❖ les ions sont assimilables à des sphères possédant un volume propre (hypothèse d'une sphère dure) et une charge définie.

Les édifices stables correspondent à des arrangements des ions dans l'espace où un ion de signe donné n'a pour plus proche voisin que des ions de signe opposé (voir le modèle bidimensionnel figure 12).

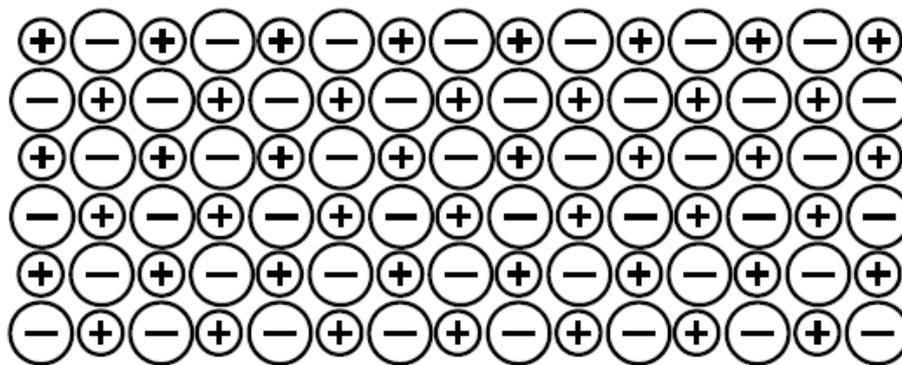


FIGURE 12 – Modèle bidimensionnel du cristal d'un halogénure alcalin

O. MADELUNG a calculé l'énergie potentielle d'interaction coulombienne des ions d'un cristal. Cette énergie est de la forme :

$$E_c = \frac{MN_A Z_- Z_+ e^2}{4 \pi \epsilon_0 R_0}$$

- R_0 est la distance entre deux ions premiers voisins en m;
- M est la constante de MADELUNG (sans dimension) ;
- N_A est la constante d'AVOGRADRO en mol^{-1} ;
- Z_+ et Z_- sont les charges des ions ;
- e est la charge de l'électron ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C).

La constante de MADELUNG prend en compte le nombre de premier, deuxième, troisième. . . ions voisins d'un ion donné et les énergies d'attraction et de répulsion ; M dépend ainsi de la structure cristalline (voir table 4).

TABLE 4 – Valeurs de la constante de MADELUNG pour quelques cristaux

Cristal	NaCl	CsCl	CaF ₂	Cu ₂ O
Constante de MADELUNG	1,748	1,763	1,763	4,116

Si seule l'énergie potentielle électrostatique stabilisante était prise en compte, E_c étant proportionnelle à $Z_+ Z_-$ donc négative, serait minimale pour $R_0 \rightarrow 0$. Il apparaît ainsi à courte distance une interaction répulsive, modélisée par différentes expressions mathématiques, qui rend compte du principe de PAULI (voir figure 9). Choisissons une loi en $1/r^n$ ($n = 12$), l'énergie du système est alors :

$$E = E_c + E_{rep} = \frac{\alpha}{R} + \frac{\beta}{R^n} \quad \text{avec } \alpha < 0 \text{ et } \beta > 0$$

La distance R_0 observée est celle qui confère au système l'énergie potentielle minimale:

$$\frac{dE}{dR} = -\frac{\alpha}{R^2} - n \frac{\beta}{R^{n+1}} = 0 \Leftrightarrow \frac{\alpha}{R_0^2} = -n \frac{\beta}{R_0^{n+1}}$$

soit :

$$\beta = -\frac{\alpha}{n} R_0^{n-1} \text{ ou } E = \frac{\alpha}{R_0} - \frac{\alpha}{n} \frac{1}{R_0} = \alpha \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{1}{R_0}$$

La valeur de n peut être obtenue à partir de mesures de compressibilité de cristaux ioniques. L'important est de remarquer que E possède une valeur négative : les ions dans le cristal ont une énergie potentielle inférieure à celle où ils sont séparés les uns des autres (ainsi lorsque $R \rightarrow \infty$, $E \rightarrow 0$). Cette distance R_0 est liée au modèle des sphères dures et invite à modéliser les ions dans le cristal comme des sphères de rayon r_+ ou r_- (cation/anion) qui sont au contact dans le cristal.

Le modèle de l'empilement d'ions de charges opposées dans un cristal ionique permet de rendre compte simplement de la grande différence de fragilité de ce type de cristaux par rapport aux cristaux métalliques. Lors d'une déformation d'un cristal ionique selon la direction d'un plan, il peut se produire un glissement des plans comme dans le cas des cristaux métalliques. Cependant, dans le cas d'un cristal ionique, le déplacement des ions conduit à mettre en vis-à-vis des charges de même signe, ce qui correspond à une interaction coulombienne répulsive très importante, laquelle conduit à une rupture de la structure le long du plan de glissement (voir figure 13).

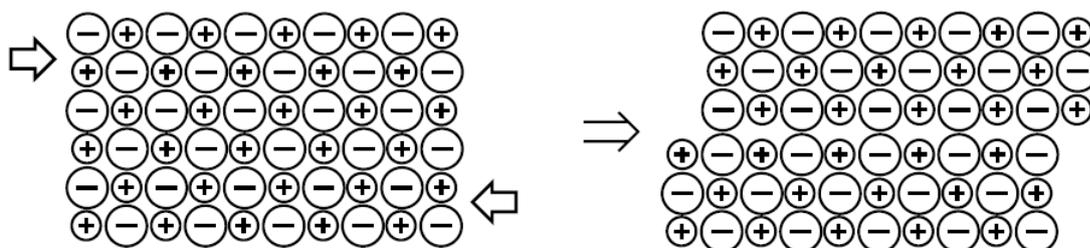


FIGURE 13 – Glissement des plans dans un cristal ionique

4.4 Cristaux covalents

4.4.1. Propriétés des cristaux covalents

Les cristaux covalents sont moins fréquents que les cristaux ioniques ou les cristaux métalliques. Ils se caractérisent par les propriétés suivantes :

- ❖ mécanique : ils présentent une grande dureté et une très faible résistance à la déformation, leur masse volumique est variable ;
- ❖ électrique: ils possèdent une conductivité électrique très faible (10^{-14} - $10^{-16}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le diamant), ce sont des isolants, à l'exception notable du graphite ;
- ❖ thermique : ils ont en général une température de fusion élevée (voir table 5).

TABLE 5 – Température de fusion de quelques cristaux covalents

Cristal	C (graphite)	Si	Ge	Csi
$\theta_f/^\circ\text{C}$	4100 (9 kbar)	1420	945	≈ 2700

4.4.2. Modèle structural

Le prototype du solide covalent est le diamant dans lequel tous les atomes de carbone sont au centre d'un tétraèdre. La distance internucléaire entre atomes de carbone est de 154 pm, les angles $\widehat{\text{C}\text{C}\text{C}}$ sont de $109^\circ 28'$ (voir figure 14).

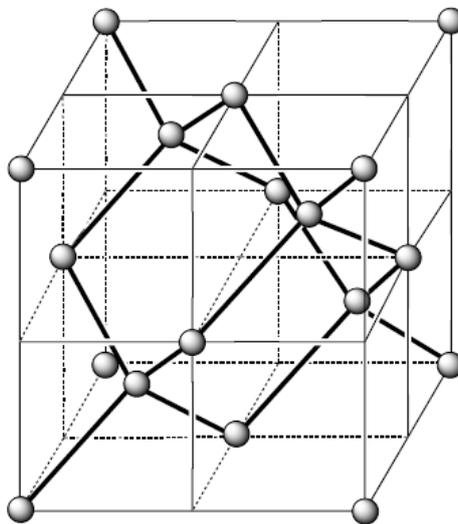


FIGURE 14 – Structure du carbone diamant

L'étude du diamant par diffraction des rayons X a permis d'établir une carte de la densité électronique entre les atomes de carbone (voir figure 15). Sur cette figure, les cercles noirs correspondent aux atomes de carbone, les courbes d'isodensité montrent l'existence d'une densité électronique élevée entre les atomes de carbone distants de 154 pm.

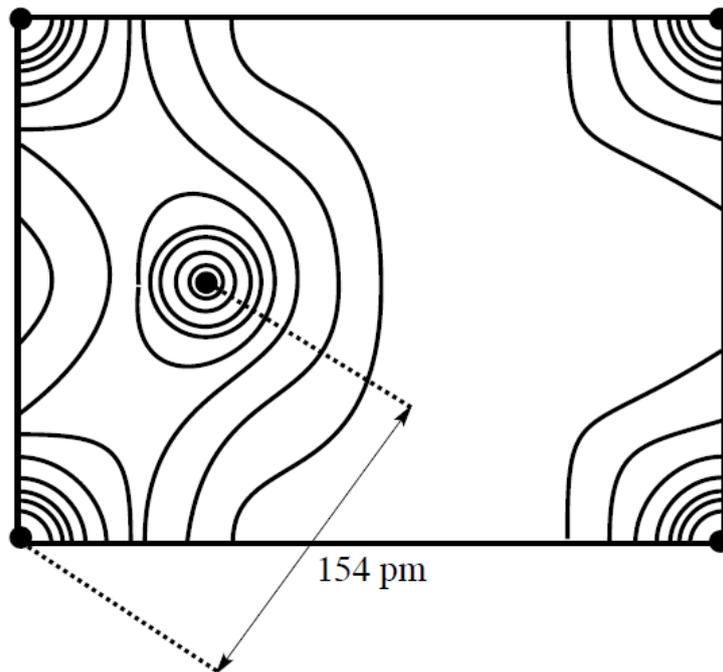


FIGURE 15 – Carte de la densité électronique dans le diamant

Cette carte indique également que la densité électronique n'est pas nulle entre les atomes de carbone distants de plus de 154 pm et que les électrons ne sont pas strictement confinés entre ceux-ci. Cependant un modèle simple de la liaison est construit par analogie avec les structures moléculaires organiques (composés contenant des liaisons carbone – carbone) et admet le caractère covalent des liaisons entre atome de carbone distant de 154 pm. Ce modèle simple n'explique qu'imparfaitement la structure des solides covalents dans lesquels la cohésion est toujours assurée par la délocalisation d'électrons sur l'ensemble de la structure. Néanmoins, cette délocalisation ne s'accompagne pas de la possibilité de conduction et ce comportement ne peut s'expliquer avec des modèles élémentaires comme ceux utilisés jusqu'à présent (il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes). Ces comportements s'accompagnent d'une coordinence (nombre de plus proches voisins) en général beaucoup plus faible que celle observée dans les métaux : on passe par exemple de 12 à 8 dans la plupart des métaux à 4 pour le diamant. Tous les solides covalents ne forment pas des structures tridimensionnelles dans lesquelles les atomes ne sont liés que par des liaisons covalentes. Ainsi le graphite, une forme allotropique du carbone, est constituée d'un assemblage d'atomes de carbone disposés selon des plans parallèles, les atomes d'un plan constituant un réseau hexagonal (voir figure 16).

Notons que la différence d'énergie entre le carbone possédant la structure graphite et le carbone possédant la structure diamant est assez faible : le graphite est plus stable que le diamant de 1.9 KJ/mol^{-1} seulement.

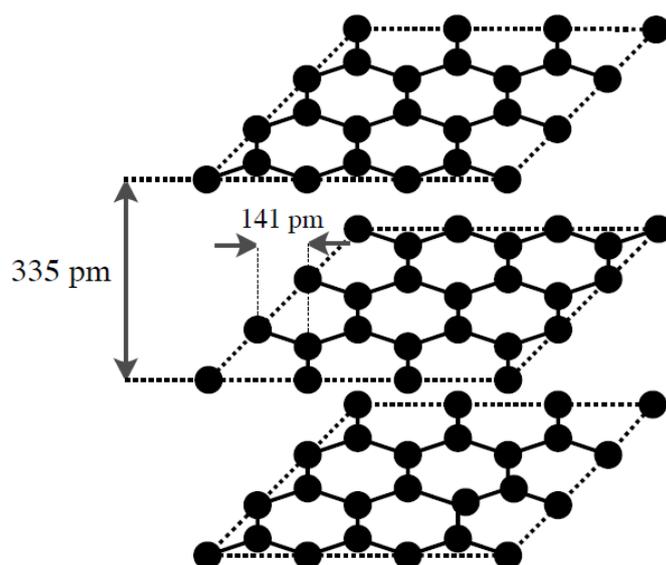


FIGURE 16 – Structure du carbone graphite

4.5. Cristaux moléculaires

4.5.1. Propriétés des cristaux moléculaires

Les espèces chimiques constituées d'un assemblage défini d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes peuvent également donner lieu à la formation de cristaux (par exemple le diiode I_2 ou le dioxyde de carbone CO_2). Ces cristaux appelés cristaux moléculaires possèdent des caractéristiques communes suivantes :

- mécaniques : ils sont souvent fragiles et de faible dureté, leur masse volumique est généralement faible;
- électriques : ce sont des isolants électriques, cette propriété n'évolue pas avec la fusion, à la différence des cristaux ioniques ;
- thermiques : leur coefficient de dilatation est élevé, leur température de fusion et leur enthalpie de fusion (grandeur thermodynamique correspondant à l'énergie à fournir pour fondre une mole de solide) est généralement faible ;
- enfin les cristaux moléculaires possèdent souvent un motif cristallin qui se modifie assez facilement et ils donnent lieu au phénomène d'allotropie.

Les exemples les plus simples de cristaux moléculaires sont fournis par les gaz nobles solides, dans lesquels le motif est constitué d'un seul atome (ces cristaux sont qualifiés de moléculaires par abus de langage puisqu'il serait plus exact de les qualifier d'atomiques. Comme la nature des interactions entre atomes dans le cristal est identique à celle rencontrée dans les cristaux constitués de molécules, ils sont rangés dans cette catégorie). La comparaison des points de fusion de ces gaz nobles montre une élévation de la température de fusion et de l'enthalpie de vaporisation (grandeur thermodynamique notée DH_{vap}

correspondant à l'énergie à fournir pour vaporiser une mole de liquide) avec la masse de l'atome (voir table 6).

TABLE 6 – Température de fusion et enthalpie de vaporisation des gaz nobles

Cristal	Ne	Ar	Kr	Xe
θ_f/K	24,5	83,8	115,8	161,4
$DH_{vap}/Kj.mol^{-1}$	1,74	6,52	9,05	12,65

Par rapport aux solides métalliques, ioniques et covalents, les solides moléculaires présentent une caractéristique essentielle : la plus grande partie des propriétés physico-chimiques (spectrales notamment) des entités élémentaires (molécules) qui les constituent sont conservées lors d'un changement d'état. Dans le cas des solides métalliques, ioniques et covalents, les propriétés physico-chimiques dans l'état solide sont principalement dues à l'association des entités élémentaires. Ainsi s'il existe une grande similitude entre les spectres d'absorption UV ou infra-rouge d'une espèce moléculaire dans l'état solide, liquide ou gazeux, la comparaison des propriétés spectrales d'un métal ou d'un composé ionique dans les différents états ne permet pas de retrouver une telle similitude.

Le cristal moléculaire possède donc un double degré d'organisation :

- ❖ celui de l'entité élémentaire où l'énergie d'interaction des liaisons entre atomes (entre 200 et 600 Kj/mol) détermine une forme propre (la molécule) et par là des propriétés intrinsèques à l'entité élémentaire qui ne dépendent pas de l'état (ceci correspond à une délocalisation très limitée des électrons sur la structure, au contraire des cristaux métallique ou covalents par exemple ; les électrons d'un cristal moléculaire restent confinés dans la molécule qui constitue le motif) ;
- ❖ celui de l'association de ces entités élémentaires dans le cristal (dont l'énergie d'interaction est au moins un ordre de grandeur plus faible, quelques dizaines de Kj/mol) et qui fait émerger de nouvelles propriétés dues à l'assemblage.

4.5.2. Modèle structural

Le modèle structural expliquant l'énergie de cohésion des cristaux moléculaires fait intervenir des interactions de faible énergie de type van der WAALS.

Quatre aspects essentiels de ces interactions permettent d'expliquer les propriétés des solides moléculaires :

- ❖ elles modélisent des interactions entre molécules et atomes à « grande distance » (c'est-à-dire entre atomes non liés) ;

- ❖ elles sont universelles et s'exercent entre toutes les espèces chimiques, mêmes les espèces les plus simples comme les atomes ;
- ❖ leur décroissance est de type $1/r^6$;
- ❖ elles sont de faible énergie, en règle générale de l'ordre de quelques KJ/mol.

L'énergie des interactions de van der WAALS est voisine de l'énergie thermique à température ambiante (≈ 2.5 KJ/mol), et ceci permet de justifier les faibles valeurs des températures de fusion de gaz nobles ou encore celles des solides moléculaires par rapport au solides covalents, ioniques ou métalliques. Le comportement particulier de certains hydrures moléculaires possédant des atomes d'hydrogène s'explique par l'intervention de la liaison hydrogène ; ce point a été examiné en détail au chapitre 5 (Forces intermoléculaires).

4.6. Validité des modèles structuraux

Les quatre modèles structuraux présentés ci-dessus ne doivent pas conduire à penser qu'il existerait quatre états solides de nature différente et aux propriétés bien distinctes.

- Les modèles structuraux de liaisons présentés ci-dessus correspondent à des situations limites dans lesquelles l'énergie de cohésion du cristal est interprétée en ne faisant intervenir qu'une seule interaction. En réalité, il existe toujours au moins deux interactions puisque l'interaction de van der WAALS est toujours présente, mais son effet est négligeable en présence d'une interaction énergétiquement plus importante comme la liaison métallique ou la liaison ionique. Dans certaines situations, l'effet des différents types de liaison peut se manifester, ainsi le graphite est un solide qui met en jeu des interactions de van der WAALS entre des feuillets parallèles d'atomes de carbone dans lesquels ces atomes sont liés par des liaisons covalentes. Cette anisotropie permet de comprendre l'anisotropie de la conductivité électrique du graphite: $0.2-1\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dans le plan des feuillets, $0.4-5\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ perpendiculairement au plan des feuillets.
- Les différences entre les modèles structuraux ne doivent pas dissimuler que toutes les énergies de cohésion ont la même origine, délocalisation des électrons (interaction stabilisante), interactions de van der WAALS et principe de PAULI et que les situations intermédiaires se rencontrent donc fréquemment. Il existe des solides de statut intermédiaire entre le modèle covalent et le modèle ionique, par exemple ceux dans lesquels les différentes interactions sont d'énergies assez voisines, ce qui conduit à des comportements ionique et covalent : la blende (ou sulfure de zinc) ZnS par exemple.
- Les quatre grands types de solides sont des catégories issues de l'examen des propriétés physico-chimiques, mécaniques, électriques et thermiques, mais il n'existe pas de lien nécessaire entre un type de structure (métallique, ionique, covalente ou moléculaire) et

une propriété physico-chimique (masse volumique, propriété mécanique, thermique, électrique. . .). Les caractéristiques générales des métaux ou des composés ioniques répertoriées précédemment ne sont pas universelles et ne doivent pas être élevées au rang de règles, elles expriment de grandes tendances, mais il n'existe pas de limites tranchées ; ainsi le sodium est un métal qui fond à 98 °C alors que la température de fusion de composés organiques, solides moléculaires, peut atteindre 300 à 400 °C.

- Ces quatre modèles structuraux présentés correspondent à une relation entre des propriétés physico-chimiques et des modèles structuraux dans les conditions courantes ($T = 298 \text{ K}$ et $P=1 \text{ bar}$). D'autres conditions de température et de pression peuvent conduire à des comportements différents ; ainsi le diiode, qui est un solide moléculaire dans les conditions normales de température et de pression, présente les propriétés d'un solide métallique lorsqu'il est comprimé sous 350 kbar.

Un moyen simple pour prévoir de quel type structural (ionique, métallique ou covalent) s'approche une espèce chimique constituée de deux types d'atomes A et B est donné par le triangle de KETELAAR (voir figure 17). Les solides ioniques correspondent au cas où la différence d'électronégativité ($\chi_A - \chi_B$) entre A et B est la plus grande, les solides covalents aux cas où cette différence est la plus faible, les métaux aux cas où A et B possèdent tous les deux une faible électronégativité. Ce diagramme indique clairement qu'il existe des régions du triangle dans lesquelles la cohésion des solides est assurée par des interactions de plusieurs types.

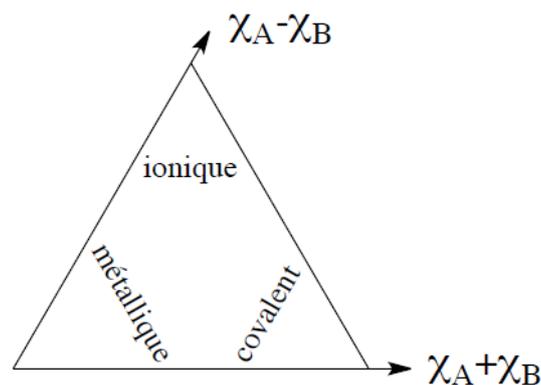


FIGURE 17 – Triangle de KETELAAR

5. Cristaux métalliques

Parmi les quatorze réseaux de BRAVAIS, trois ont une importance particulière : les réseaux cubique faces centrées (cF), hexagonal et cubique centré (cI). Ces trois réseaux permettent de comprendre l'organisation des structures adoptées par la plupart des métaux et qui sont :

- la structure cubique faces centrées (abrégée c.f.c.) ;

- la structure hexagonale compacte (abrégée h.c.) ;
- la structure cubique centrée (abrégée c.c.).

Les structures cubique faces centrées et hexagonale compacte correspondent à un assemblage particulier dit assemblage compact. La structure cubique faces centrées est étudiée en détail, les structures hexagonale compacte et cubique centrée sont présentées sommairement ; les caractéristiques structurales de ces deux dernières ne sont pas à connaître mais permettent d'appliquer les méthodes examinées sur la structure c.f.c. Dans le cadre de ce chapitre, nous utilisons l'approximation évoquée précédemment : les atomes assemblés dans une structure cristalline sont assimilés à des sphères dures, c'est-à-dire des volumes définis par un rayon, impénétrables et non déformables.

5.1. Définitions

Trois définitions sont utiles pour l'étude des métaux : la coordinence, la compacité et la population.

5.1.1. Coordinence

Définition : La coordinence d'un atome (ou d'un ion) au sein d'un réseau cristallin est le nombre de plus proches voisins que possède cet atome (ou cet ion).

Dans un métal pur, tous les atomes possèdent la même coordinence, mais ce n'est pas le cas dans un alliage ou un cristal ionique, dans lesquels les atomes ou les ions peuvent avoir des coordinences différentes.

Dans le cas où un atome ou un ion est entouré de voisins différents, il est possible de définir la coordinence par rapport à chacun d'eux. La coordinence d'un atome A par rapport à un autre atome B, c'est-à-dire le nombre d'atomes A entourant B, est notée :

$$\frac{A}{B} = [\text{nombre}]$$

5.1.2. Compacité

Définition : La compacité d'un solide cristallisé est la fraction de volume occupée par la matière en considérant les atomes et les ions comme des sphères dures :

$$C = \frac{\text{Volume occupé par les atomes}}{\text{Volume de la maille}}$$

5.1.3. Population

Définition : La population d'une maille est le nombre de motifs présents dans la maille.

Si le motif est un atome, comme dans le cas des métaux, la population se ramène au nombre d'atomes par maille. Ceci n'est plus vrai dans le cas des cristaux ioniques.

5.2. Principe de construction des assemblages compacts

Si nous considérons tout d'abord un plan sur lequel nous cherchons à disposer des disques (lesquels représentent la projection dans le plan d'un atome sphérique), nous constatons qu'il n'existe qu'une seule possibilité de recouvrement du plan par des disques identiques de façon compacte, c'est-à-dire de telle manière que le rapport de la surface occupée par l'ensemble des disques à la surface totale soit maximale (voir figure 18).

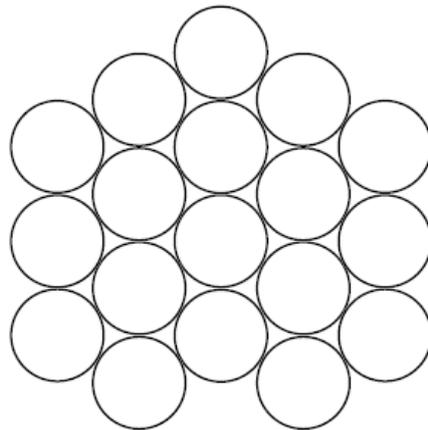


FIGURE 18 – Recouvrement d'un plan par des disques.

Chaque disque est en contact avec six disques voisins placés au sommet d'un hexagone régulier. La construction précédente étant valable pour des sphères, nous pouvons étendre le résultat à un plan recouvert de sphères. À partir du premier plan de sphères assemblées de manière compacte, considérons un deuxième plan de sphères parallèle au premier et cherchons à effectuer un remplissage de ce nouveau plan tout en respectant la condition de compacité maximale dans les trois directions de l'espace. Ceci est réalisé en utilisant un assemblage des sphères, identique au premier plan, positionné de manière à ce que les centres des sphères du deuxième plan se placent à la verticale du centre des triangles formés par trois sphères contiguës du premier plan (voir figure 19) :

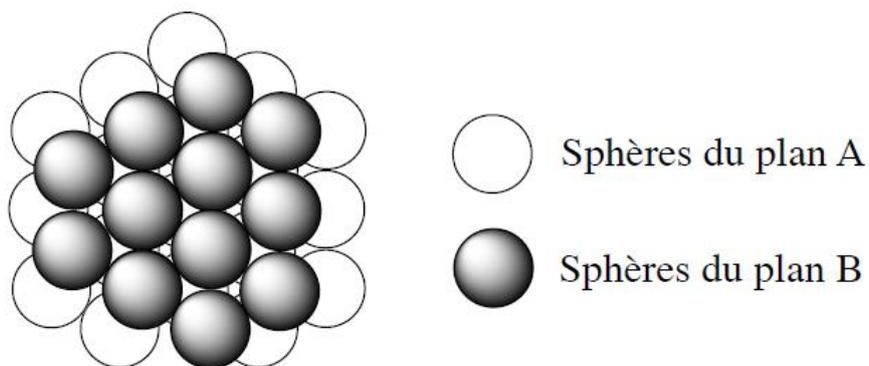


FIGURE 19 – Superposition compacte de deux plans de sphères.

Nous observons que cette opération engendre deux classes de triangles dans le premier plan selon que leur centre est recouvert ou non par une sphère dans le deuxième plan. Chaque atome du deuxième plan est en contact avec trois atomes du premier plan avec lesquels il forme un tétraèdre.

Si nous ajoutons un troisième plan de sphères sur les deux premiers, nous constatons qu'il existe maintenant deux possibilités qui satisfont la condition de compacité maximale :

- Les centres des sphères du troisième plan sont positionnés à la verticale des centres des sphères du premier plan, cet empilement est noté -A-B-A-B- (voir figure 20).

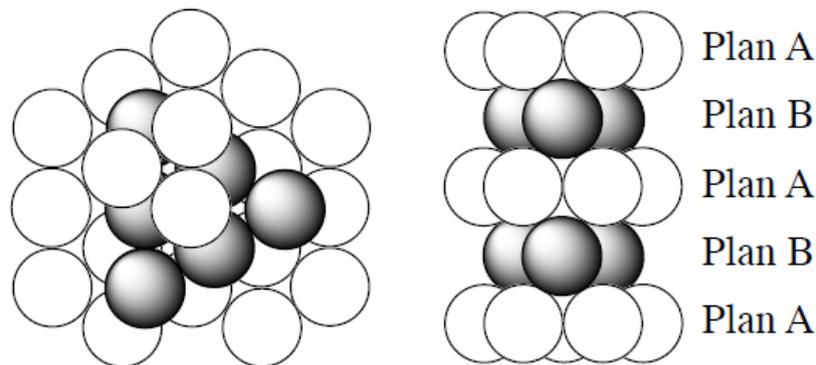


FIGURE 20 – Empilement A-B-A-B-A-B

- Les centres des sphères du troisième plan sont positionnés à la verticale du centre des triangles formés par trois sphères contiguës du plan A et à la verticale du centre des triangles formés par trois sphères contiguës du plan B. Les centres des sphères de ce plan C se trouvent ainsi à la verticale des centres des triangles formés par trois sphères contiguës du plan A mais non recouverts par les sphères du plan B, cet empilement est noté -A-B-C-A-B-C- (voir figure 21).

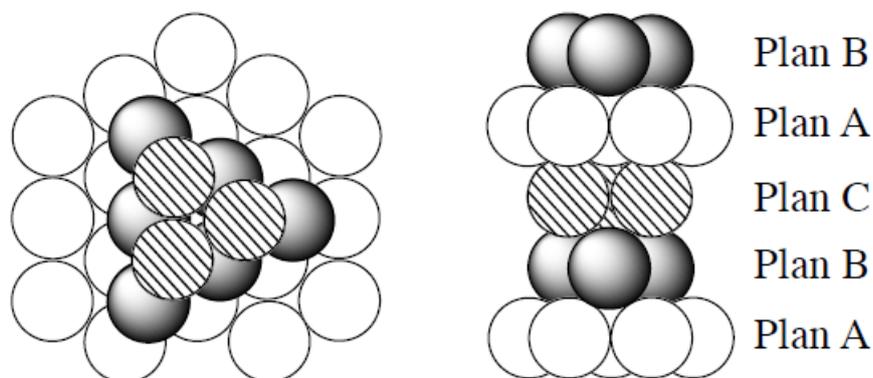


FIGURE 21 – Empilement A-B-C-A-B-C

Ces deux empilements de plans de sphères accolées sont les seuls qui satisfont la condition de compacité maximale et n'importe quel déplacement du troisième plan parallèlement à lui-même vers une autre position d'empilement compact ne permet d'obtenir que ces deux

possibilités. Dans les métaux purs, ces deux types de succession de plans atomiques simples (de densité surfacique maximale en atome) sont observés:

- (A)–(B)–(C)–(A)–(B)–(C)–(A)–(B)–(C)–(A)–(B)–(C)
- (A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)

Ces principes de construction des assemblages compacts permettent de former deux structures: la structure cubique faces centrées (enchaînement ABCABC) et la structure hexagonale compacte (enchaînement ABAB).

5.3. Structure cubique faces centrées (c.f.c.)

La structure cubique faces centrées résulte d'un empilement infini de plan A, B et C.

5.3.1. Maille : La structure cubique faces centrées ne comporte pas de maille primitive, la maille de structure utilisée est un cube ; c'est une maille multiple d'ordre 4.

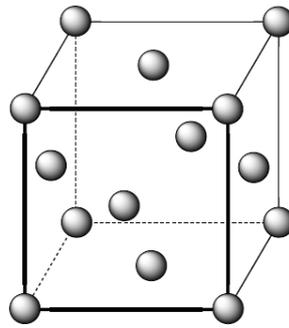


FIGURE 22 – Maille de la structure c.f.c.

Il y a coïncidence entre la maille du réseau et la maille de structure puisque les atomes se trouvent uniquement sur les nœuds du réseau.

Il est indispensable de bien percevoir que les plans A, B, C de l'empilement dans la structure c.f.c. ne correspondent pas aux faces de la maille cubique, mais sont disposés selon les diagonales du cube.

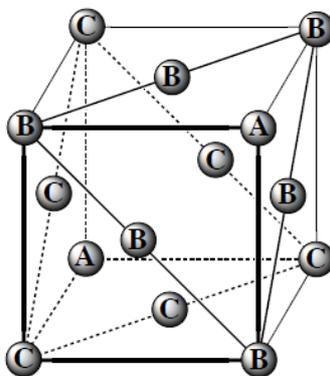


FIGURE 23 – Plan A, B, C et maille c.f.c.

La population de la maille s'obtient par dénombrement :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atome par maille
Sommet	8	8	1
Centre des faces	2	6	3
Population de la maille			4

5.3.2. Coordinence : Dans la structure c.f.c. la coordinence d'un atome est égale à 12 puisque l'atome possède six voisins au sommet de l'hexagone dont il occupe le centre et trois dans les plans supérieur et inférieur, d'où :

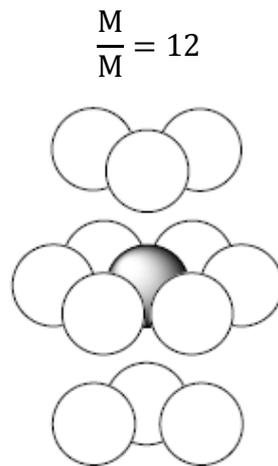


FIGURE 24 – Coordinence d'un atome dans la structure c.f.c.

5.3.3. Compacité

La compacité d'une structure c.f.c. est calculée à partir des paramètres de maille a (longueur de l'arête du cube). Le volume occupé par les atomes est :

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

avec r le rayon de l'atome. L'assemblage étant compact, ce rayon peut être rapporté au paramètre de maille a . Puisque trois atomes sont accolés sur la diagonale d'une face du cube, il vient $a = 2\sqrt{2}r$ ce qui conduit à l'expression :

$$V_{\text{atomes}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} a^3$$

Le volume occupé par la maille cubique est $V_{\text{maille}} = a^3$. La compacité est alors :

$$C_{(cfc)} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.74$$

5.3.4. Sites cristallographiques

Puisque la compacité d'une structure c.f.c. est de 0,74, plus de 25 % du volume de cette structure ne contient pas de matière. Cet espace est susceptible d'accueillir des atomes, des molécules ou des ions selon le cas. Pour déterminer les possibilités d'insertion dans le cristal, il est nécessaire d'effectuer le recensement des sites cristallographiques disponibles et de déterminer leur taille. Les structures compactes c.f.c. (et également h.c.) comportent deux types de sites, les sites octaédriques et les sites tétraédriques. Site octaédrique Les sites octaédriques (sites O) correspondent au volume disponible entre six atomes formant un octaèdre. Ceci est réalisé au moyen de trois atomes d'un plan formant un triangle et de trois atomes d'un plan parallèle formant également un triangle accolé au premier.

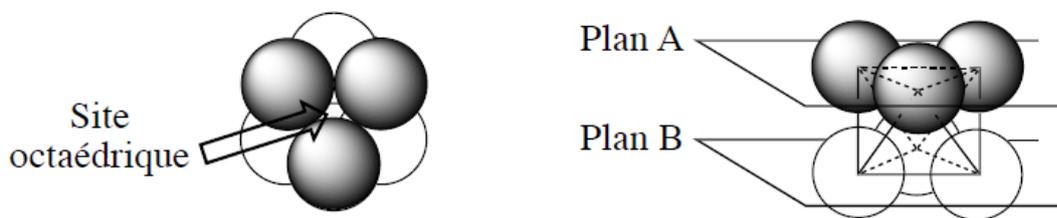


FIGURE 25 – Site octaédrique

La structure c.f.c. comporte quatre sites octaédriques par maille. Ils sont positionnés au centre et sur les arêtes de la maille.

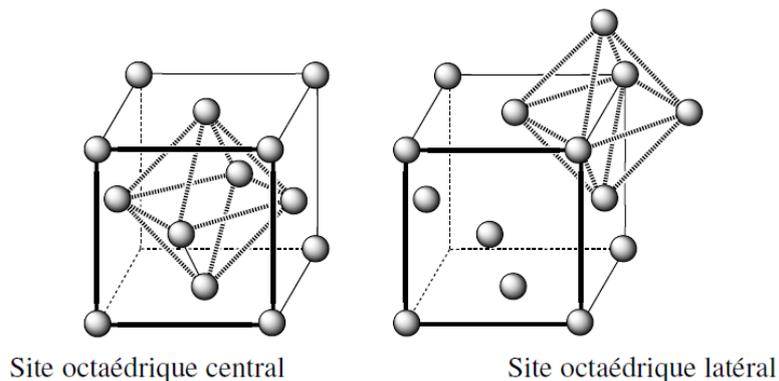


FIGURE 26 – Site octaédrique dans la structure c.f.c.

Le site octaédrique du centre appartient en propre à la maille et ceux des arêtes (12 au total) sont partagés avec les quatre mailles voisines ; ce dénombrement correspond donc à $1+12/4 = 4$ sites octaédriques par maille.

On appelle habitabilité la valeur maximale du rayon d'une sphère que l'on peut placer au centre de la cavité (octaédrique ou tétraédrique) sans déformer la structure. Le calcul du rayon de cette sphère est réalisé en considérant le carré défini par quatre atomes de l'octaèdre et le rayon d'habitabilité est déterminé à partir du paramètre de maille a . Le rayon maximal de la

sphère qu'il est possible d'insérer au centre de l'octaèdre (r_0) est égal à la demi-différence entre le paramètre de maille (a) et le diamètre d'un atome ($2.r_{atome}$) :

$$r_0 = \frac{a}{2} - r_{atome}$$

Comme les atomes sont tangents selon la diagonale d'une face de la maille,

$$a\sqrt{2} = 4r_{atome}$$

ce qui conduit à

$$r_0 = \frac{2}{\sqrt{2}}r_{atome} - r_{atome}$$

Soit : $r_0 \approx 0,414 r_{atome}$

5.3.5. Site tétraédrique

Les sites tétraédriques (T) correspondent au volume disponible entre trois atomes d'un plan A formant un triangle et un atome d'un plan B voisin accolé aux trois atomes du plan A :

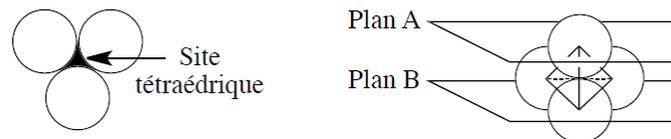


FIGURE 27 – Site tétraédrique

La structure c.f.c. possède huit sites tétraédriques par maille. Au sein d'une maille, les sites tétraédriques sont positionnés au centre des tétraèdres définis par l'atome d'un sommet de la maille (atome d'un plan A) et les trois atomes contigus placés au centre des faces passant par ce sommet (atomes d'un plan B).

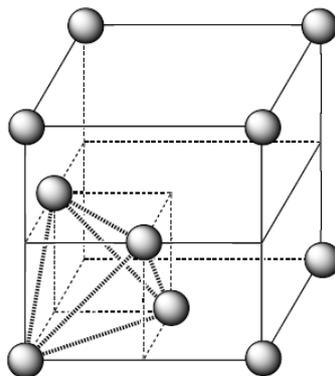


FIGURE 28 – Site tétraédrique dans la structure c.f.c.

Ces positions correspondent aux centres des huit cubes d'arête $a/2$. Tous ces sites appartiennent en propre à la maille, il n'existe pas de site tétraédrique partagé entre des

mailles contiguës. L'habitabilité de ces sites s'effectue en considérant le tétraèdre défini par les quatre atomes :

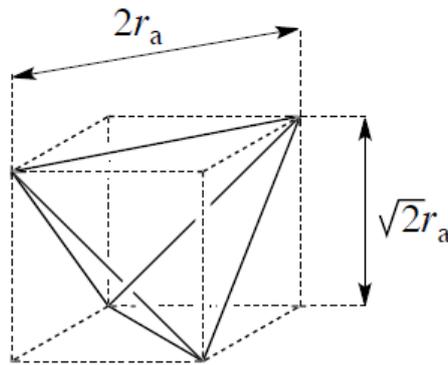


FIGURE 29 – Calcul du rayon maximal d'insertion dans un site tétraédrique

Le rayon d'habitabilité des sites tétraédriques de la structure c.f.c. est calculé de la manière suivante : le site tétraédrique est inscrit dans un cube d'arête $a/2$, telle que $a \frac{\sqrt{2}}{2} = 2 r_{atome}$ puisque les atomes sont tangents selon la diagonale d'une face de ce cube. Le carré de la diagonale de ce cube vaut : $\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(a \frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2$.

La demi-diagonale du cube est la somme du rayon de l'atome et du rayon du site tétraédrique : $r_t + r_{atome} = a \frac{\sqrt{3}}{4}$

D'après la relation entre a et r_{atome} , $a = 2\sqrt{2}r_{atome}$, le rayon d'habitabilité est :

$$r_t = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right) r_{atome} \approx 0.225 r_{atome}$$

Les sites tétraédriques présentent, pour ces structures compactes, une habitabilité plus faible que les sites octaédriques. Les sites tétraédriques de la structure c.f.c. sont disposés tout autour du site octaédrique central. La position relative des différents sites dans la structure est résumée sur la figure 30.

Une règle simple pour le dénombrement des sites est la suivante : la maille d'un assemblage compact contient un nombre de sites octaédriques égal au nombre d'atomes de la maille et un nombre de sites tétraédriques égal au double du nombre d'atomes de la maille.

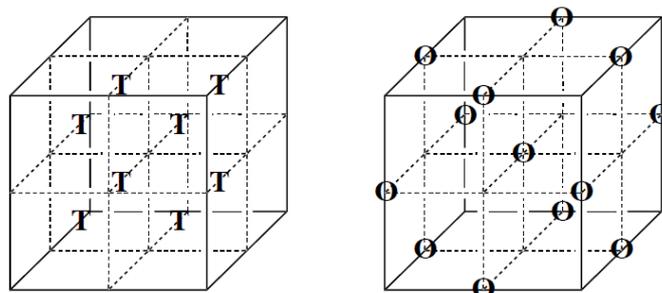


FIGURE 30 – Positions des sites tétraédriques et octaédriques dans la structure c.f.c.

5.3.6. Masse volumique

La disposition régulière des atomes dans le cristal permet de calculer la masse volumique d'un métal à partir des paramètres de maille, c'est le rapport de la masse des atomes contenus dans la maille par le volume de la maille.

Le volume de la maille est : $VM = a^3$. Comme cette maille comprend quatre atomes par maille, la masse des atomes contenus dans cette maille est $4.M/N_A$, la masse volumique est donnée par : $\rho = \frac{4M}{N_A a^3}$

Réciproquement, le paramètre de la maille peut être estimé à partir de la masse volumique

$$:a = \sqrt[3]{\frac{4M}{N_A \rho}}$$

5.4. Structure hexagonale compacte (h.c.)

La structure hexagonale compacte résulte d'un empilement infini de plans A et B. Elle est présentée ici en raison de son importance mais à titre d'exemple d'analyse d'une structure cristalline et de manière moins détaillée que dans le cas de la structure cubique faces centrées. Cette dernière doit être bien maîtrisée.

La maille de la structure hexagonale compacte est un prisme droit à base losange (formé de deux triangles équilatéraux).

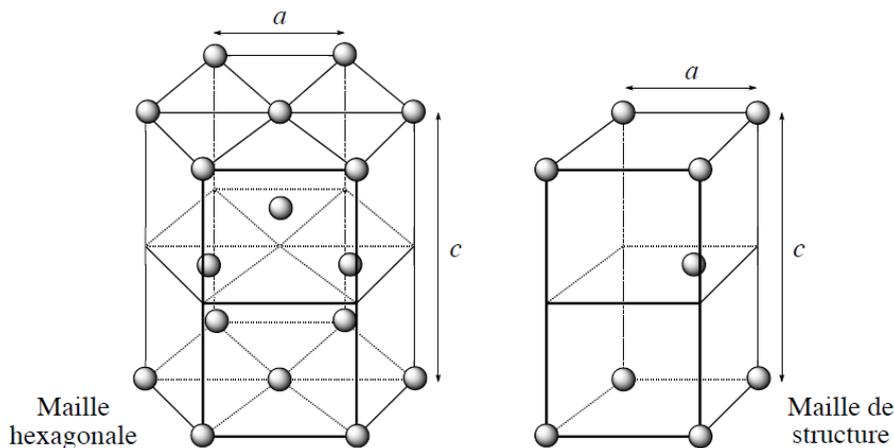


FIGURE 31 – Mailles de l'empilement h.c.

Néanmoins pour décrire usuellement la structure hexagonale compacte, cette maille est le plus souvent remplacée par un prisme droit à base hexagonale (auquel le terme de maille n'est appliqué que par extension puisqu'il ne s'agit pas d'un parallélépipède. Cette terminologie étant cependant consacrée par l'usage, nous nous y conformerons dans la suite du texte. Ce prisme droit correspond à une maille multiple d'ordre 3. La population de la maille hexagonale est déterminée en considérant les différents types d'atomes selon qu'ils appartiennent en propre à la maille ou sont partagés entre deux ou six mailles :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atomes par maille
Sommets	6	12	2
Bases hexagonales	2	2	1
Plan intermédiaire	1	3	3
Population de la maille			6

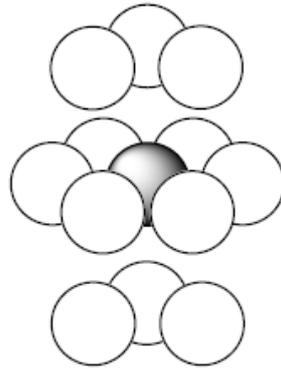


FIGURE 32 – Coordinence d'un atome dans la structure h.c.

La compacité d'une structure h.c. est calculée à partir des paramètres de maille a (longueur de l'arête de la base hexagonale) et c (hauteur du prisme). Le volume occupé par les atomes est (avec r le rayon de l'atome) :

$$V_{\text{atomes}} = 6 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

L'assemblage étant compact, ce rayon peut être rapporté au paramètre de maille a . Puis que deux atomes sont accolés sur une arête de la base hexagonale, il vient $a = 2r$, ce qui conduit à l'expression : $V_{\text{atomes}} = \pi a^3$. Le volume occupé par la maille est égal à la hauteur (c) du prisme hexagonal multipliée par la surface de la base :

$$V_{\text{maille}} = c \left[6 \left(a^2 \frac{\sqrt{3}}{4} \right) \right] = \frac{3\sqrt{3}}{2} c a^2$$

L'assemblage étant compact, il existe une relation entre c et a : c est égal au double de la hauteur H d'un tétraèdre régulier d'arête a . Le théorème de PYTHAGORE nous fournit la relation entre la hauteur H du tétraèdre, l'arête a et la hauteur de la face d'un triangle h (voir figure 33) : $a^2 = H^2 + \frac{2}{3}h$

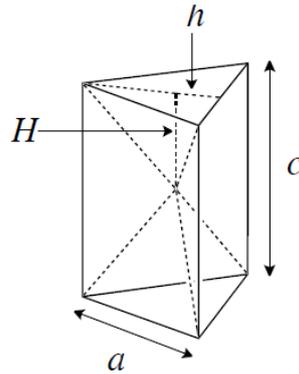


FIGURE 33 – H, a et c dans un double tétraèdre

Comme $h = a \cos 30^\circ$, soit $h = a \frac{\sqrt{3}}{2}$ l'équation précédente devient : $a^2 = H^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2$

La hauteur H d'un tétraèdre régulier de côté a vaut ainsi : $H = a^2 - \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2$

Il vient alors : $H = a \sqrt{1 - \frac{1}{3}}$ soit : $c = 2a \sqrt{\frac{2}{3}}$

ce qui conduit à l'expression : $V_{maille} = 3 \sqrt{2} a^3$ d'où la compacité :

$$C_{(hc)} = \frac{\pi}{3 \sqrt{2}} \approx 0.74$$

La compacité de la structure h.c. est identique à celle de la structure c.f.c., ce qui est cohérent avec le fait que ces deux structures obéissent au même principe de construction : celui de la compacité maximale. Dans la structure h.c., il existe 6 sites octaédriques par maille hexagonale ; ils appartiennent tous en propre à la maille.

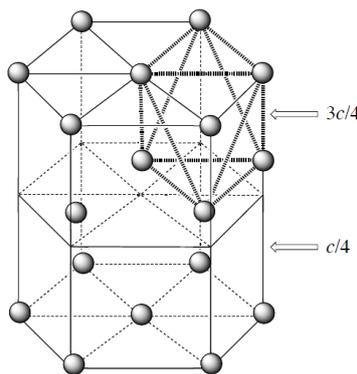


FIGURE 34 – Site octaédrique dans la structure h.c.

Trois sites octaédriques se trouvent dans le plan de cote $3c/4$ et trois autres sites octaédriques dans le plan de cote $c/4$. L'habitabilité de ces sites est la même ($r_o \approx 0.414 r_{atome}$) que celle des sites octaédriques de la structure c.f.c

La maille de la structure h.c. possède douze sites tétraédriques par maille. Huit appartiennent en propre à la maille et douze sont sur les arêtes de la maille donc partagés avec trois mailles voisines, soit $8 + 12(1/3) = 12$.

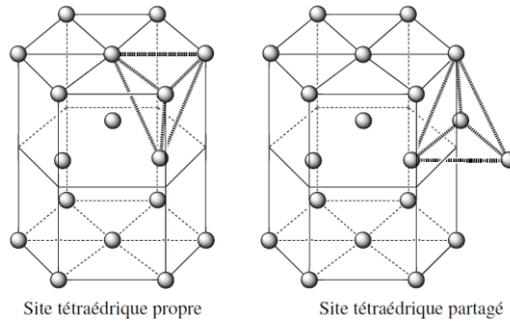


FIGURE 35 – Sites tétraédriques dans la structure h.c.

Ici encore, l'habitabilité de ces sites est la même ($r_t \approx 0.225r_{\text{atome}}$) que celle des sites tétraédriques de la structure c.f.c

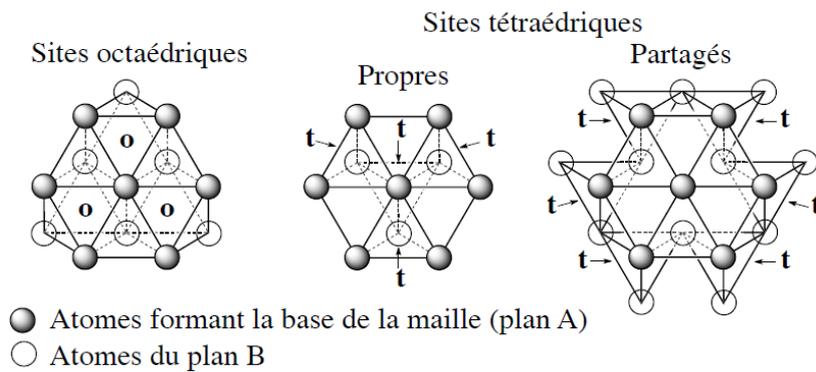


FIGURE 36 – Positions des sites octaédriques et tétraédriques dans la structure h.c

La masse volumique se calcule selon le même principe que pour la structure c.f.c.. Le volume de la maille de la structure hexagonale compacte est le produit de la hauteur c du prisme hexagonal par la surface de la base (soit $\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2$), d'où :

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

Comme la maille comprend six atomes, la masse des atomes contenus dans la maille est $6M/NA$ (avec NA , constante d'AVOGADRO) la masse volumique en fonction des paramètres de maille a et c sera donnée par :

$$\rho = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{M}{NAca^2}$$

5.5. Assemblage non compact : structure cubique centrée (c.c.)

Les deux types structuraux précédents ne sont pas les seuls assemblages rencontrés dans les métaux. Il en existe un troisième qui diffère des précédents par sa compacité, ce qui indique que le critère géométrique de compacité maximale ne détermine pas l'organisation du solide métallique à lui seul. Cette structure cubique centrée ne comprend pas les plans A, B et C rencontrés dans les structures h.c. et c.f.c. mais est organisée différemment. La maille utilisée

pour décrire la structure est une maille multiple d'ordre 2 ; c'est un cube qui comporte deux atomes par maille (voir figure 37).

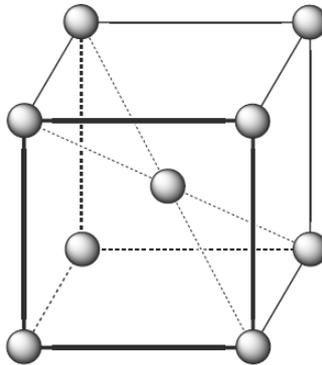


FIGURE 37 – Maille de la structure c.c.

Un dénombrement permet d'obtenir la population de la maille :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atome par maille
Sommet	8	8	1
Centre du cube	1	1	1
Population de la maille			2

Dans la structure c.c. la coordinence d'un atome est égale à 8 ; l'atome du centre de la maille est au contact des atomes des sommets de la maille (voir figure 38).

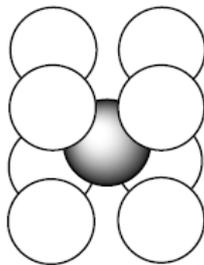


FIGURE 38 – Coordinence d'un atome dans la structure c.c.

Chaque atome d'un sommet est au contact de huit atomes au centre des mailles contiguës, les atomes des sommets et des centres des mailles ont donc la même coordinence, d'où : $M=M = [8]$.

La compacité d'une structure c.c. est inférieure à celle des structures h.c. et c.f.c. Elle est calculée à partir du paramètre de maille a (longueur de l'arête du cube). Le volume occupé par les atomes (avec r le rayon de l'atome) est :

$$V_{\text{atomes}} = 2 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

L'assemblage n'est pas compact, mais ce rayon peut être rapporté au paramètre de maille a . Comme trois atomes sont tangents selon la diagonale principale du cube, celle-ci vaut 4 fois le rayon de l'atome. D'après le théorème de PYTHAGORE, l'arête du cube vaut :

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

Ce qui donne l'expression du volume occupé par les atomes :

$$V_{\text{atomes}} = \left(\frac{\sqrt{3}}{8} \pi a^3 \right)$$

Le volume occupé par la maille cubique est : $V_{\text{maille}} = a^3$, la compacité est donc :

$$C_{cc} = \left(\frac{\sqrt{3}}{8} \pi \right) \approx 0,68$$

La structure c.c. ne comprend pas de sites octaédriques et tétraédriques réguliers en raison du mode d'empilement non compact.

Comme précédemment, la masse volumique d'un métal est calculée à partir du paramètre de maille a de la structure cubique faces centrées ; le volume de la maille est $V_M = a^3$. Comme cette maille comprend deux atomes par maille, la masse des atomes contenus dans la maille est $2M/N_A$, la masse volumique est donnée par :

$$\rho = \frac{2M}{N_A a^3}$$

Il existe aujourd'hui de nombreux logiciels gratuits de visualisation des structures cristallines. Leur utilisation permet de se familiariser avec les principaux paramètres des structures cristallines: maille, coordinence, compacité, population etc. et d'identifier les sites cristallographiques ; leur usage est recommandé. Citons le logiciel Mercury, distribué gratuitement par le CCDC (Cambridge Crystallographic Database Center, téléchargeable sur le serveur : <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>) ou le logiciel Diamond, plus simple, dont la version de démonstration suffit (téléchargeable sur le serveur : <http://www.crystalimpact.com/diamond/>). Les fichiers de description d'environ 4000 structures cristallines minéralogiques sont disponibles sur le serveur : <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>.

6 Cristaux covalents

Le carbone existe sous plusieurs formes allotropiques dont deux, le diamant et le graphite, peuvent être décrites au moyen des assemblages examinés précédemment. Ces assemblages correspondent à des empilements non compacts.

6.1 Le diamant

Le diamant cristallise dans un réseau cubique dans lequel la longueur de l'arête de la maille est de 356,7 pm. Les atomes de carbone sont distants les uns aux autres de 154,5 pm ; les angles $\widehat{CC}C$ sont de $109^\circ 28'$.

La structure de la maille du diamant peut être rapprochée d'une maille cubique faces centrées possédant un atome de carbone sur chaque nœud du réseau et dans lequel la moitié des sites tétraédriques de la maille sont occupés par des atomes de carbone (voir figure 39) ; les sites tétraédriques occupés sont positionnés de manière alternée dans la maille (le dessin de droite montre en gris les atomes de carbone occupant des sites tétraédriques et en noir les atomes de carbone positionnés sur une structure c.f.c.).

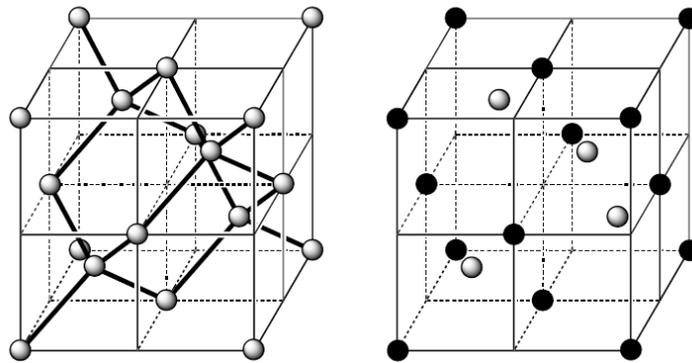


FIGURE 39 – Maille du carbone diamant

Cette description de la maille du carbone diamant au moyen d'une maille c.f.c. avec la moitié des sites tétraédriques occupés prête à confusion car elle ne prend pas en compte le volume réel des atomes. Les atomes de carbone de la structure c.f.c. dans le diamant ne constituent pas un assemblage compact. Si tel était le cas, les sites tétraédriques dont le rayon d'habitabilité est de $0,225r_{\text{atome}}$ ne permettraient pas l'insertion d'atomes de carbone sans une déformation importante de la structure.

Le dénombrement des atomes contenus dans la maille du diamant est :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atome par maille
Sommet	8	8	1
Face	2	6	3
Intérieur	1	4	4
Population de la maille			8

6.1.1 Coordinence et compacité

Dans le diamant, chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes de carbone, chacun de ces atomes étant au centre d'un tétraèdre défini par les quatre plus proches voisins ; la coordinence des atomes de carbone dans le diamant est : $C/C = [4]$.

Bien que la compacité du diamant ne puisse être définie aussi rigoureusement que dans le cas des métaux pour lesquels l'approximation sphérique des atomes est raisonnable, une valeur

approchée de cette compacité permettant la comparaison avec les métaux peut être déterminée au moyen du rayon de covalence du carbone (154/2 = 77 pm). La longueur d'une liaison carbone – carbone est égale à la moitié de la diagonale d'un cube d'arête a/2. Le rapport entre l'arête a et le rayon de covalence rc est donc :

$$a = \frac{8rc}{\sqrt{3}}$$

La compacité d'une telle structure est alors :

$$\frac{V_{atome}}{V_{maille}} = \frac{8 \frac{4}{3} \pi r^3 C}{\left(\frac{8}{\sqrt{3}} r C\right)^3} \quad \text{soit,} \quad C = \frac{4\sqrt{3}}{16} = 0,34$$

soit moins de la moitié de la compacité d'une structure c.f.c. Comparé un à cristal métallique de type c.f.c., le diamant possède une plus faible compacité. Cette comparaison doit cependant être manipulée avec précaution, en raison de l'utilisation de grandeurs différentes employées lors du calcul des compacités : rayon métallique dans un cas, rayon de covalence dans l'autre ; les rayons de covalence des éléments sont plus faibles que leurs rayons métalliques.

6.1.2 Propriétés physiques

La masse volumique calculée du diamant est donnée par :

$$\rho = \frac{8M_C}{N_A a^3}$$

En prenant $M_C = 12,01 \cdot 10^{-3}$ kg/mol, on obtient une masse volumique :

$$\rho = \frac{8 \cdot 12,01 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{36}}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot (356,7)^3} = 3515 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

ce qui est en excellent accord avec la valeur observée : 3514 kg/m³.

La structure tridimensionnelle du carbone diamant au sein de laquelle les atomes sont associés par des liaisons très énergétiques explique certaines propriétés physiques remarquables :

- ❖ une température de fusion très élevée ($\theta_F > 3550$ °C en atmosphère inerte) ;
- ❖ une dureté très élevée (10 sur l'échelle de dureté de MOHS, valeur la plus élevée, le diamant raye tous les autres corps et n'est rayé par aucun) ;
- ❖ un très faible coefficient de dilatation volumique $1,06 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- ❖ une conductivité électrique très faible (10^{-14} - $10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui fait du diamant un isolant (les électrons de la structure ne sont pas mobiles).
- ❖ une conductivité thermique exceptionnelle (entre 1000 et 2600 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$, un métal comme le cuivre possède une conductivité thermique de 390 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$), liée aux vibrations cohérentes des atomes de la structure ; le diamant paraît froid au toucher.

D'autres solides covalents possèdent la même structure : le silicium ($a = 543 \text{ pm}$), le germanium ($a = 565,7 \text{ pm}$), l'étain gris (ou étain α , $a = 649,1 \text{ pm}$) mais pas les mêmes propriétés mécaniques ou électriques.

6.2. Le graphite

Dans le graphite α , la forme la plus commune, les atomes de carbone sont disposés selon des plans parallèles (il s'agit des plans réticulaires pour lesquels la densité surfacique d'atomes est maximale) avec une alternance de type AB (voir figures 40).

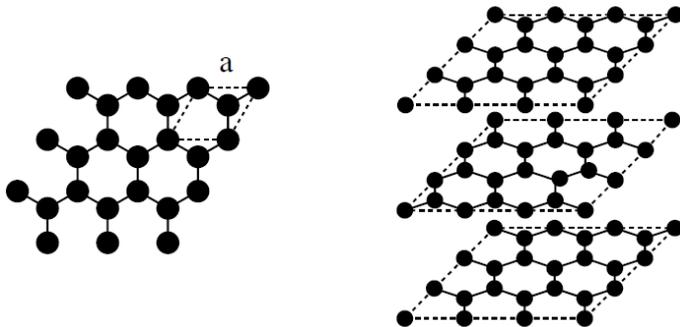


FIGURE 40 – Structure du carbone graphite

La maille du graphite est hexagonale, les paramètres sont $a = 245,1 \text{ pm}$; $c = 670,8 \text{ pm}$

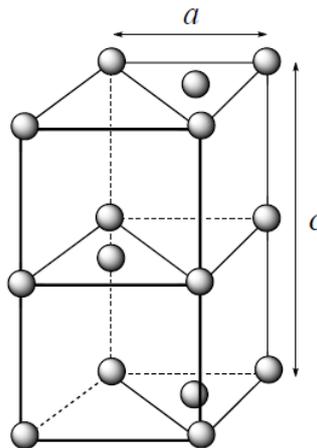


FIGURE 41 – Maille du graphite

Comme c/a est égal à 2,36, la structure n'est pas compacte. La maille contient 4 atomes par maille ; le dénombrement de ces atomes est le suivant :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atome par maille
Sommet	8	8	1
Base	2	2	1
Arête latérale	4	4	1
Intérieur	1	1	1
Population de la maille			4

À la différence du diamant dans lequel le type de liaison entre les atomes de carbone est unique dans tout le cristal, le graphite met en jeu deux types de liaison :

- des liaisons covalentes au sein des plans, plus courtes (141,5 pm) et plus solides que celles du diamant ;
- des liaisons de type van der WAALS perpendiculairement aux plans, plus longues et moins solides (335,4 pm) que celles du diamant.

Cette anisotropie des liaisons entre atomes de carbone dans le graphite permet d'expliquer l'anisotropie de certaines propriétés physico-chimiques du graphite (la conductivité électrique notamment). D'autre part, la faible énergie des liaisons de van der WAALS entre les plans explique leur aptitude à glisser les uns par rapport aux autres et ainsi le caractère lubrifiant du graphite. Cependant, des études récentes montrent que l'insertion de gaz entre les plans est en partie responsable du caractère lubrifiant du graphite (sous vide, les propriétés lubrifiantes du graphite sont diminuées d'un facteur 8).

7 Cristaux ioniques

7.1 Généralités

Les cristaux ioniques sont composés d'ions de signes contraires et leur interaction dans les cristaux ioniques est modélisée par :

- une interaction coulombienne entre ions dont l'énergie varie comme l'inverse de la distance entre ceux-ci, stabilisante lorsque les ions s'entourent d'ions de signe opposé ;
 - une interaction répulsive à très courte distance, qui s'explique par le principe de PAULI ;
- ces deux interactions conduisant à l'existence d'une distance d'équilibre. Les ions sont décrits comme des sphères dures chargées.

Les gros ions (les anions en règle générale) se groupent de manière compacte autour des petits ions (les cations en général) ; la proposition inverse n'est pas valable : en effet à égalité de charges, un petit ion exerce à sa périphérie un champ électrique plus intense qu'un gros ion. Ainsi les cations s'entourent d'un nombre maximal et ce nombre est fonction des tailles relatives des anions et des cations.

7.1.2. Structures AB

En première approximation, le type structural adopté par un composé ionique constitué d'un anion et d'un cation dépend du rapport des rayons ioniques (r_+/r_-). Il est possible de distinguer quatre grands domaines dont les principales caractéristiques sont présentées table 9 :

TABLE 9 – Taille des ions et coordination dans les solides ioniques AB

r_+/r_-	0,15 – 0,23	0,23 – 0,41	0,41 – 0,73	0,73 – 1,37
Figure de coordination	Triangle équilatéral	Tétraèdre	Octaèdre	Cube
Coordinance	3	4	6	8
Type	BN	ZnS	NaCl	CsCl
Exemples	BN	MgTe, BeO, BeS	LiI, CaS, SrS	CsI, CsBr

Les caractéristiques de ces différents types structuraux peuvent être établies en examinant l'évolution du rapport r_+/r_- en considérant un cation et un ensemble d'anions.

- ❖ Dans une situation initiale pour laquelle $r_+/r_- > 0,73$, la structure stable de compacité maximale est du type chlorure de césium, chaque cation est au centre d'un cube dont les sommets sont occupés par des anions. Lorsque le rapport r_+/r_- diminue, les anions arrivent au contact les uns des autres. Dans cette situation, la relation entre r_+ et r_- permet de calculer le rayon limite du cation présent dans la cavité centrale : l'arête du cube est égale à $2r_-$ et la diagonale du cube vaut $2(r_+ + r_-)$. Le rapport entre la diagonale d'un cube et son arête est égal à $\sqrt{3}$ il vient :

$$2(r_+ + r_-) = 2\sqrt{3}r_- \text{ d'où } r_+ = r_-(\sqrt{3} - 1) = 0,73 r_-$$

- ❖ Lorsque $r_+ < 0,73r_-$, le cation ne remplit pas la cavité centrale et l'ensemble adopte une structure plus compacte correspondant au type chlorure de sodium. Dans ce type structural de coordinnence 6, chaque cation est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par des anions. L'arête de l'octaèdre est égale à $2r_-$ et la diagonale vaut $2(r_+ + r_-)$. Le rapport entre la diagonale d'un octaèdre et son arête est égal à $\sqrt{2}$, il vient : $2(r_+ + r_-) = 2\sqrt{2}r_-$

$$r_+ = r_-(\sqrt{2} - 1) = 0,41 r_-$$

- ❖ Lorsque $r_+ < 0,41r_-$, un autre type structural tend à se réaliser : la structure de type blende. Dans ce type structural de coordinnence 4, chaque cation est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des anions. L'arête du tétraèdre est égale à $2r_-$, à partir des calculs effectués sur les sites tétraédriques, on montre que : $2(r_+ + r_-) = \sqrt{3}\sqrt{2}r_-$

$$r_+ = r_- \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 0,22 r_-$$

- ❖ Lorsque l'ion positif devient encore plus petit ($r_+ < 0,22r_-$), un dernier type structural, assez rare, peut se réaliser, celui du nitrure de bore ou graphite blanc. Dans ce type

structural de coordinence 3, chaque cation est au centre d'un triangle dont les sommets sont occupés par des anions. Le côté du triangle est égal à $2r_-$ et on montre que :

$$r_+ + r_- = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right) r_-$$

d'où :

$$r_+ = r_- \left(\frac{4}{3} - 1\right) = 0,15 r_-$$

Trois types structuraux AB (encore notés MX) sont examinés ici : les types CsCl, NaCl et ZnS.

7.1.3. Structure type NaCl

Le chlorure de sodium cristallise dans un réseau cubique faces centrées. Les ions chlorure occupent les nœuds du réseau et les ions sodium occupent le milieu des arêtes de la maille et le centre de la maille (c'est-à-dire les sites octaédriques du réseau des anions). Chaque ion est entouré de six voisins de signe contraire, lesquels occupent les sommets d'un octaèdre dont il est le centre.

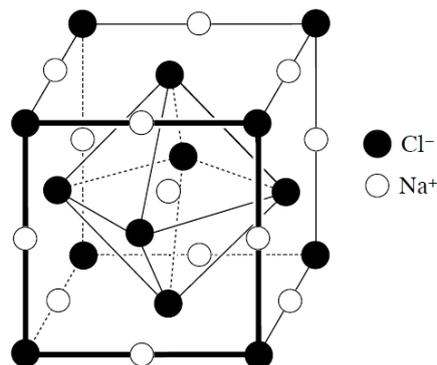


FIGURE 43 – Structure du chlorure de sodium

La maille de structure contient 4 ions chlorure et quatre ions sodium. Les positions des ions Cl⁻ et Na⁺ sont équivalentes, les coordinences sont égales :

Cl⁻/Na⁺ = [6] et Na⁺/Cl⁻ = [6].

Les ions sont tangents selon une arête du cube, on a la relation :

$$r_- + r_+ = a/2$$

8 Exercices corrigés

Exercice 1

Liaisons dans les cristaux solides

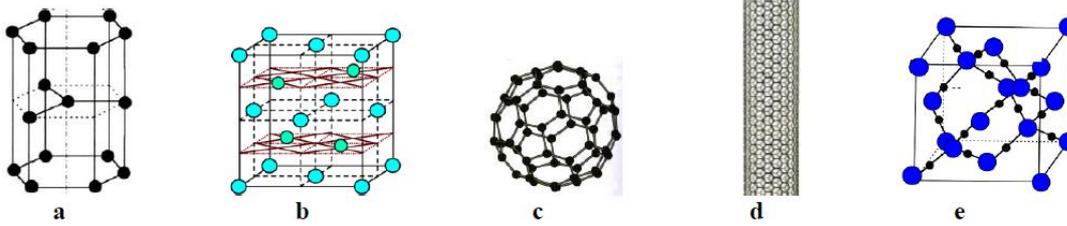
- 1) Quelles sont les différents types de liaisons que l'on peut trouver dans les cristaux solides ?
- 2) Parmi ces liaisons quelles sont celles qui existent dans tous les types de composés solides, liquides ou gaz ?
- 3) Quelles sont les caractéristiques et propriétés des cristaux moléculaires ? Quelle est la nature des liaisons dans ces cristaux ? Décrire brièvement la structure de la neige carbonique (sans dessiner la maille) ? Quelles sont les propriétés de la neige carbonique

Correction

- 1) Les liaisons métalliques, les liaisons ioniques, les liaisons covalentes, les liaisons hydrogène et les liaisons de Van Der Waals.
- 2) Les liaisons de Van Der Waals existent dans tous les types de composés solides, liquides ou gaz.
- 3) Les cristaux moléculaires sont des solides cristallisés dans lesquels les nœuds sont occupés par des atomes (gaz rares) ou des molécules simples (H_2 , N_2 , O_2 , I_2 , CO_2 ...). Les molécules ont la même structure qu'à l'état gazeux. Les liaisons à l'intérieur de ces molécules sont covalentes. La stabilité du réseau est assurée par des liaisons de Van der Waals ou par des liaisons hydrogène: l'énergie de cohésion du réseau est faible. La température de fusion et l'enthalpie de fusion des cristaux moléculaires sont donc peu élevées. Les cristaux moléculaires sont des isolants. La neige carbonique (CO_2 solide) fait partie des cristaux moléculaires. Il cristallise avec un réseau CFC, les molécules sont orientées suivant les diagonales du cube. Le gaz CO_2 refroidi et comprimé donne la neige carbonique. Sous pression ordinaire la neige carbonique se sublime, elle permet de maintenir une température de $-80^\circ C$ sans mouiller l'emballage dans lequel elle est placée: utilisée en médecine. CO_2 éteint les corps en combustion à une température modérée (bougie, bois,...). La neige carbonique est utilisée dans les extincteurs qui permettent de projeter une grande quantité de CO_2 sur les foyers d'incendies.

Exercice 2

Identifier les structures suivantes ? Dans chaque cas indiquer la nature des liaisons et la coordinence des atomes?



Correction

	Identification	Nature des liaisons	Coordiencnes
a	carbone graphite structure bidimensionnelle	liaisons covalentes à l'intérieur des plans graphitiques et liaisons Van Der Waals entre ces plans	3 C hybridé sp^2
b	carbone diamant structure tridimensionnelle	liaisons covalentes	4 C hybridé sp^3
c	fullerène C60 similaire au graphite, composé d'anneaux hexagonaux liés contenant des anneaux pentagonaux. C60: premier fullerène découvert en 1985 composé de: 12 pentagones + 20 hexagones. Sa structure est identique à un ballon de football	liaisons covalentes et liaisons Van Der Waals	3 C hybridé sp^2
d	Nanotube de carbone feuillet graphitique replié sur lui même	liaisons covalentes	3 C hybridé sp^2
e	H ₂ O glace III, cristal moléculaire.	-liaisons covalentes à l'intérieur des molécules et liaisons Hydrogènes entre les molécules. -Chaque atome O forme 2 liaisons covalentes $\sigma(O-H)$ et 2 liaisons hydrogène (O--H).	- O hybridé sp^3 - O est au centre d'un tétraèdre, délimité par 4 H [O] = 4 [H] = 2

a, b, c, d sont 4 variétés allotropiques du carbone.

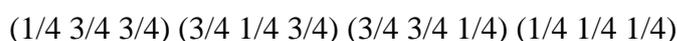
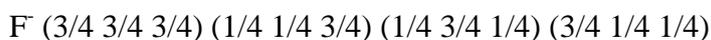
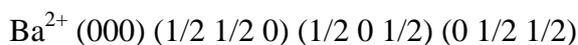
Exercice 3

1) Compléter le tableau ci-dessous en précisant les limites de stabilité des 3 structures et les coordiencnes des ions.

Type structural	Limites de stabilité	Coordiencnes des ions
CsCl		
NaCl		
ZnS Blende		

2) BaF₂ cristallise avec une maille cubique. Sachant que $r_{cation}/r_{anion}=0,99$ quel est le type structural de BaF₂ ? Expliquer.

3) Les coordonnées réduites des ions dans une maille origine sur le cation étant:



Donner les nouvelles coordonnées réduites des ions si on fait une translation de l'origine des axes de (1/4 1/4 1/4).

- 4) Représenter en perspective les 2 mailles origine sur le cation et origine sur l'anion (Représenter les axes ox, oy et oz).
- 5) Quelle est l'indice de coordination pour les 2 ions ?
- 6) Déterminer le nombre de motifs par maille.

Correction

1)

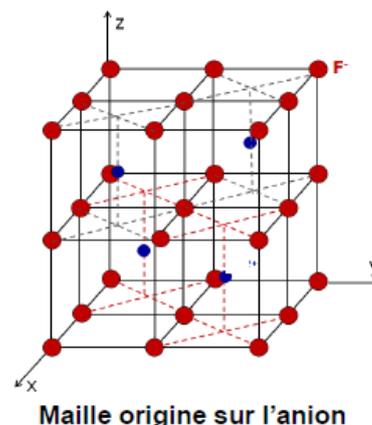
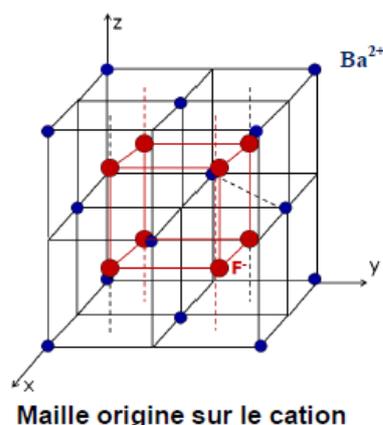
Type structural	Limites de stabilité	Coordinneces des ions
CsCl	$0.732 \leq r+/r- < 1$	8-8
NaCl	$0.414 \leq r+/r- \leq 0.732$	6-6
ZnS Blende	$0.225 \leq r+/r- \leq 0.414$	4-4

2) le rapport $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}=0,99$ appartient au domaine de stabilité du type structural CsCl. Si la structure BaF_2 était de type CsCl, la maille élémentaire contiendrait un anion F^- (sommets de la maille) et un cation Ca^{2+} (centre de la maille): la neutralité électrique ne serait alors pas respectée. Comme il y a autant de sites cubiques que d'anions F^- constituant un réseau cubique simple et que la neutralité électrique implique la présence de deux fois plus d'atomes de fluore que d'atomes de calcium, le taux d'occupation de ces sites de coordination 8 par les cations Ba seulement: les cations Ba^{2+} doit être de 50 % occuperaient la moitié des sites [8] formés par les anions F^- .

3) Ba^{2+} : $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ $(3/4 \ 3/4 \ 1/4)$ $(3/4 \ 1/4 \ 3/4)$ $(1/4 \ 3/4 \ 3/4)$

F^- : (000) $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ $(1/2 \ 0 \ 0)$ $(0 \ 1/2 \ 0)$ $(0 \ 0 \ 1/2)$ $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$

4)



5) $[\text{Ba}^{2+}] = 8$ et $[\text{F}^-] = 4$ Coordination 8-4

6) Nombre de motifs BaF_2 /maille = nombre de $\text{Ba}^{2+} = 1/2$ nombre de F^-

- Dans la maille origine sur cation: n^{bre} de $\text{Ba}^{2+} = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ n^{bre} de $\text{F}^- = 8$ d'où $z = 4$

- Dans la maille origine sur anion: n^{bre} de $\text{Ba}^{2+} = 4 \times 1 = 4$ n^{bre} de $\text{F}^- = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 12 \times 1/4 + 1 = 8$ d'où $z = 4$

Exercice 4

- 1) Donner la relation de l'énergie réticulaire selon le modèle électrostatique de Born Landé. Calculer l'énergie réticulaire de BaF_2 dans ce modèle.
- 2) Calculer l'énergie réticulaire de BaF_2 selon la méthode de Born Haber. Comparer et discuter les valeurs trouvées.

Données numériques	Données thermodynamiques
$\frac{e^2 N}{4\pi\epsilon_0} = 332.326 \text{ Kcal/mole}$	$\Delta H_f^\circ(\text{BaF}_2) = -287.2 \text{ Kcal/mole}$
Constante de Madelung: $M=2.519$	$\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{Ba}) = 47 \text{ Kcal/mole}$
Facteur de Landé: $n = 10$	$\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{F}_2) = 37.6 \text{ Kcal/mole}$
Distance inter ionique Ba-F: $d=2.68 \text{ \AA}$	$\text{Ba(g)} \rightarrow \text{Ba}^{2+}(\text{g}) + 2\text{e}^- \quad \Delta H_i^\circ = 349.6 \text{ Kcal/mole}$
	$\text{F}^-(\text{g}) \rightarrow \text{F(g)} + 1\text{e}^- \quad \text{AE} = 79 \text{ Kcal/mole}$

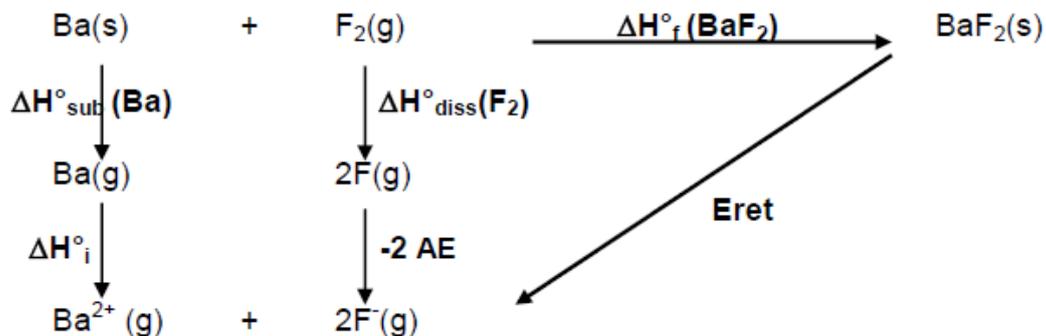
Correction

1)

$$\mathbf{Eret} = \frac{z z' e^2 M N}{4\pi\epsilon_0 d i} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = \frac{2 \times 1 \times 332.326 \times 2.519}{2.68} \left(1 - \frac{1}{10}\right) = 562.2 \text{ Kcal/mole}$$

2)

Cycle de Born Haber:



Loi de Hess: $\mathbf{Eret} = -\Delta H_f^\circ(\text{BaF}_2) + \Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{Ba}) + \Delta H_i^\circ + \Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{F}_2) - 2 \text{ AE}$
 $\mathbf{Eret} = 287.2 + 47 + 349.6 + 37.6 - 2 \times 79$
 $\mathbf{Eret} = 563.4 \text{ Kcal/mole}$

Exercice 5

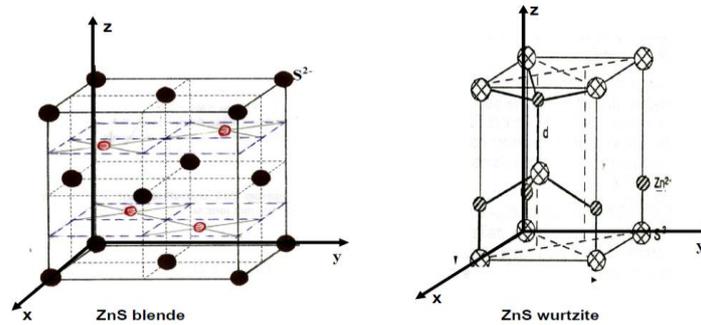
La blende et la wurtzite sont 2 variétés allotropiques de ZnS . ZnS blende est de symétrie cubique et ZnS wurtzite est de symétrie hexagonale. Pour chaque variété de ZnS :

- 1) Représenter soigneusement la maille élémentaire en perspective. Tracer les axes ox, oy, oz.

- 2) Donner la nature et le pourcentage des sites occupés par le zinc. Quelle est la coordinence des ions Zn^{2+} et S^{2-} ?
- 3) Calculer le nombre de motifs par maille (détailler le calcul).

Correction

1)



- 2) Pour les 2 variétés : - les sites occupés par Zn sont tétraédriques. 50% des sites [4] sont occupés par Zn: en quinconce dans le cas de la blende et 1 plan sur 2 selon l'axe oz pour la wurtzite. - Coordinence de Zn^{2+} = 4 - Coordinence de S^{2-} = 4

3)

Pour ZnS blende: $z = n(Zn^{2+}) = 4$

ou $z = n(S^{2-}) = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ motifs ZnS/maille.

Pour ZnS wurtzite : $m = n(Zn^{2+}) = 2 \times 1/3 + 2 \times 1/6 + 1 = 1 + 1 = 2$

ou $m = n(S^{2-}) = 4 \times 1/6 + 4 \times 1/12 + 1 = 2$ motifs ZnS/maille

4- Calculer la masse volumique. En déduire la variété de ZnS stable sous haute pression.

$$\rho_{\text{blende}} = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{z \times M_{ZnS}}{N a^3} = \frac{4 \times (65,37 + 32,06)}{6,02 \times 10^{23} \times 5,40^3 \times 10^{-24}} = 4,11 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{wurtzite}} = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{m \times M_{ZnS}}{N a^2 c \sin 120^\circ} = \frac{2 \times (65,37 + 32,06)}{6,02 \times 10^{23} \times 3,836^2 \times 6,277 \times 10^{-24} \times \sqrt{3}/2} = 4,05 \text{ g/cm}^3$$

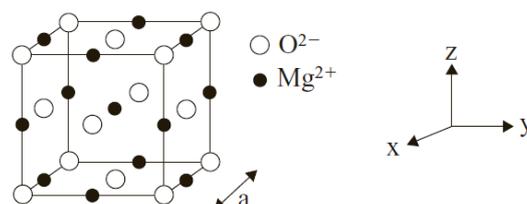
$\rho_{\text{blende}} > \rho_{\text{wurtzite}} \Rightarrow$ la blende est stable sous haute pression.

Exercice 6 :

La structure ci-après représente la maille élémentaire de l'oxyde de magnésium MgO. Son paramètre de maille a est égal à 4,1 Å.

a) De quel type de structure s'agit-il ?

b) Décrire la structure en considérant la maille élémentaire ayant pour origine les ions Mg^{2+} .



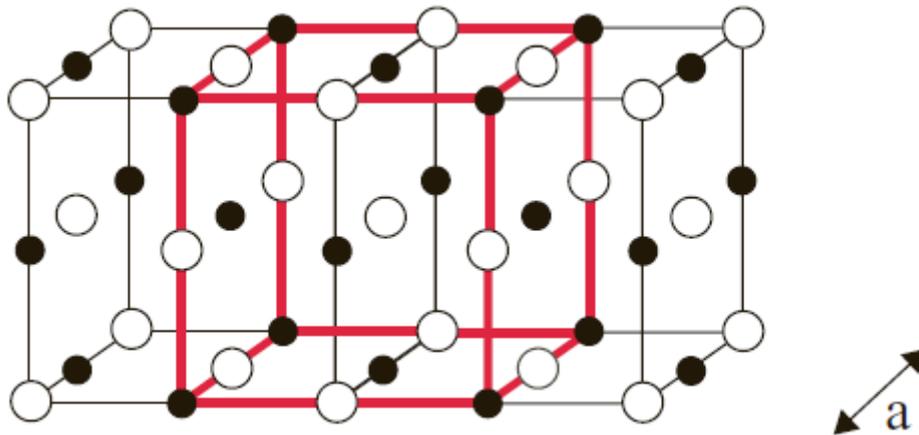
c) Quel est le polyèdre de coordination formé par les ions O^{2-} autour de l'ion

Mg^{2+} , en déduire celui formé par les ions Mg^{2+} autour de l'ion O^{2-} .

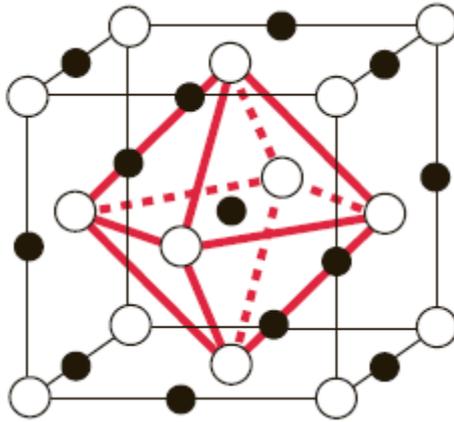
d) En considérant la maille élémentaire ayant pour origine les ions O^{2-} , décrire la structure en terme d'empilement de polyèdres.

a) Dans la maille élémentaire présentée ci-dessus, les ions O^{2-} décrivent un réseau cubique à faces centrées dans lequel les ions Mg^{2+} occupent la totalité des sites octaédriques. Cette maille cristalline est donc la même que celle du chlorure de sodium (NaCl) souvent prise comme exemple.

b) En considérant deux mailles élémentaires, la maille élémentaire, ayant pour origine un ion Mg^{2+} , apparaît (en rouge sur la figure ci-dessous) : les ions Mg^{2+} forment un réseau cubique à faces centrées dans lequel les ions O^{2-} occupent la totalité des sites octaédriques. Les deux réseaux cubiques à faces centrées sont décalés (sur la figure) d'une translation $\vec{t} = 1/2\vec{b}$

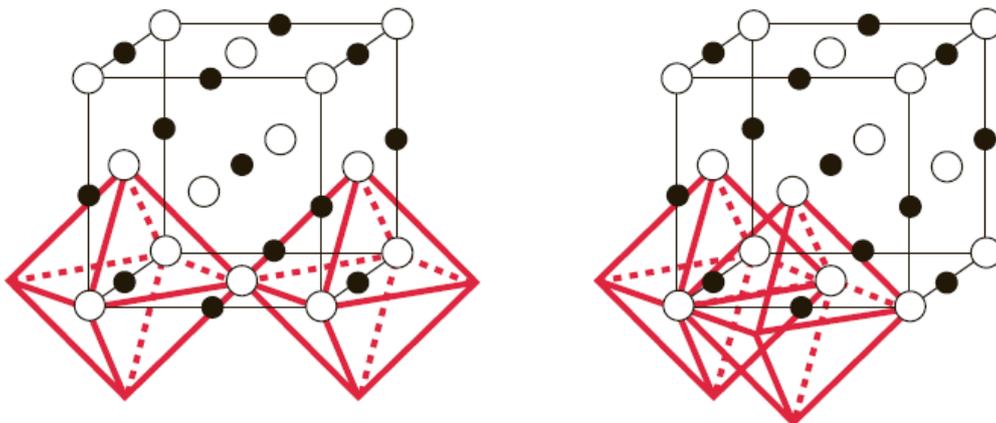


c) Comme nous l'avons vu à la question a, les ions Mg^{2+} occupent la totalité des sites octaédriques du réseau cubique à faces centrées formés par les ions O^{2-} . Le polyèdre formé par ces derniers autour de l'ion Mg^{2+} est donc un octaèdre. De même, le polyèdre de coordination formé par les ions Mg^{2+} autour de l'ion O^{2-} est un octaèdre. Dans la figure ci-dessous, est dessiné le polyèdre de coordination autour de l'ion Mg^{2+} situé au centre de la maille élémentaire.

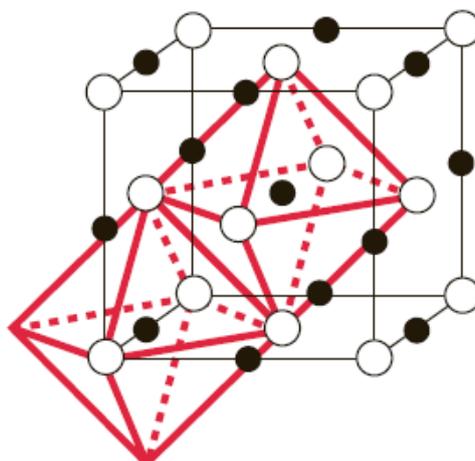


d) Afin de décrire la structure de MgO en termes d'empilement d'octaèdres nous allons considérer l'octaèdre dont le centre (l'ion Mg²⁺) a pour coordonnées (1/2, 0, 0).

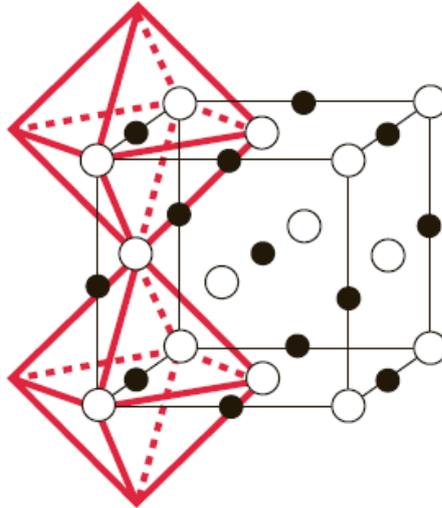
Nous allons dans un premier temps considérer les octaèdres voisins situés dans un même plan (z=0) : cet octaèdre possède (i) 4 octaèdres voisins et il partage un sommet avec chaque octaèdre (ii) 4 autres octaèdres voisins et il partage une arête avec chaque octaèdre.



Considérons maintenant les octaèdres voisins dont les centres ont une coordonnée z égale à 1/2 et -1/2. L'octaèdre possède 8 octaèdres voisins et il partage une arête avec chaque octaèdre.



Considérons enfin les octaèdres voisins dont les centres ont une coordonnée z égale 1 et -1. L'octaèdre possède 2 octaèdres voisins et il partage un sommet avec chaque octaèdre.



En résumé, l'octaèdre dont le centre (l'ion Mg^{2+}) a pour coordonnées $(1/2, 0, 0)$ partage ses 6 sommets avec 6 octaèdres voisins et il partage également ses 12 arêtes avec 12 autres octaèdres voisins. Enfin, l'ensemble des octaèdres possède aussi cet environnement.

Exercice 7 :

Il existe trois variétés allotropiques du dioxyde de titane (TiO_2) : la structure brookite, la structure anatase et la structure rutile. C'est à cette dernière que nous allons nous intéresser. La maille élémentaire de la structure rutile est de symétrie quadratique ; ses paramètres de maille sont $a = b = 4,58 \text{ \AA}$, $c = 2,95 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Au sein de la maille élémentaire, les coordonnées de tous les ions présents sont :

Ti^{4+} : $(0,0,0)$; $(0,0,1)$; $(1,0,0)$; $(1,0,1)$; $(0,1,0)$; $(0,1,1)$; $(1,1,0)$; $(1,1,1)$; $(1/2, 1/2, 1/2)$

O^{2-} : $(0,3, 0,3, 0)$; $(0,3, 0,3, 1)$; $(0,7, 0,7, 0)$; $(0,7, 0,7, 1)$ $(0,8, 0,2, 1/2)$ $(0,2, 0,8, 1/2)$

a) Faire une projection de cette maille dans le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) . Dessiner alors la maille de TiO_2 en perspective.

b) Calculer les différentes distances Ti-Ti au sein de cette maille. En déduire la coordinence du titane par rapport à lui-même.

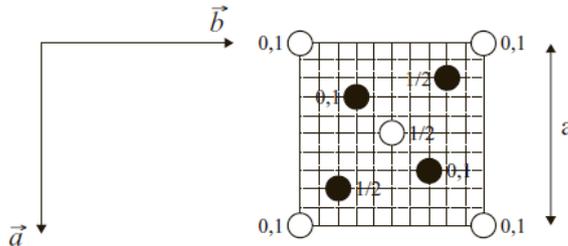
c) En considérant l'ion titane au centre de la maille, calculez toutes les distances Ti-O. En déduire la coordinence du titane par rapport à l'oxygène.

d) Calculer la masse volumique de TiO_2 de structure rutile.

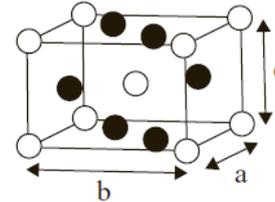
Données : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $M_{Ti} = 48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Correction :

a) La maille élémentaire de la structure rutile est de symétrie quadratique et ses paramètres de maille sont $a = b = 4,58 \text{ \AA}$, $c = 2,95 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) est donc un carré dont la longueur du côté est égale à $4,58 \text{ \AA}$. Il s'agit donc de placer tous les ions de la maille élémentaire dans ce plan. Les coordonnées des ions dans le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) ne seront pas indiquées, seule la coordonnée z de chaque ion sera précisée. À partir de cette projection, la maille élémentaire de la structure rutile peut être construite. (Figures ci-dessous).



Projection de la maille rutile sur le plan de base (\vec{a}, \vec{b})



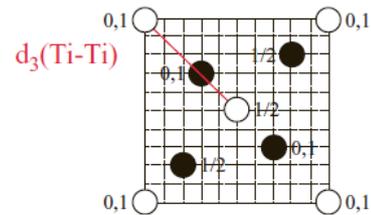
Maille rutile en perspective

b) Pour calculer les distances Ti-Ti, nous allons considérer l'ion Ti^{4+} en $(0, 0, 0)$. Cet ion Ti^{4+} a comme voisins :

- 4 ions Ti^{4+} distants de a ; $d_1(\text{Ti-Ti}) = 4,58 \text{ \AA}$
- 2 ions Ti^{4+} distants de c ; $d_2(\text{Ti-Ti}) = 2,95 \text{ \AA}$
- 8 ions Ti^{4+} (4 ions en $z = 1/2$ et 4 en $z = -1/2$) distants de d que nous devons calculer ($d_3(\text{Ti-Ti})$).

En appliquant le théorème de Pythagore :

$$d_3(\text{Ti-Ti}) = \sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2} = 3,56 \text{ \AA}$$



En appliquant ce raisonnement aux autres ions Ti^{4+} , nous trouvons le même résultat. Les ions Ti^{4+} possèdent donc deux ions Ti^{4+} voisins distants de $d_2(\text{Ti-Ti}) = 2,95 \text{ \AA}$. La coordinnence du titane par rapport à lui-même est donc : $\text{Ti/Ti} = [2]$.

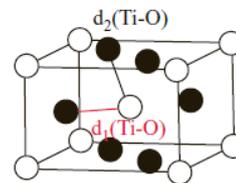
c) Considérons l'ion Ti^{4+} en $(1/2, 1/2, 1/2)$, il possède comme voisins :

- 2 ions O^{2-} situés dans le même plan $z = 1/2$ distants de $d_1(\text{Ti-O})$ (à calculer)
- 4 ions O^{2-} situés dans les plans $z = 0$ et $z = 1$ distants de $d_2(\text{Ti-O})$ (à calculer)

En appliquant le théorème de Pythagore,

$$d_1(\text{Ti-O}) = \sqrt{(0,3a)^2 + (0,3a)^2} = 1,94 \text{ \AA}$$

$$d_2(\text{Ti-O}) = \sqrt{[(0,2a)^2 + (0,2a)^2] + \left(\frac{c}{2}\right)^2} = 1,96 \text{ \AA}$$



En appliquant ce raisonnement aux autres ions Ti^{4+} , nous trouvons le même résultat. Les ions Ti^{4+} possèdent donc comme voisins : deux ions O^{2-} distants de $d_1(\text{Ti-O}) = 1,94 \text{ \AA}$ et quatre ions O^{2-} distants de $d_2(\text{Ti-O}) = 1,96 \text{ \AA}$. Les deux distances étant très proches, la coordination du titane par rapport à l'oxygène est donc : $\text{Ti/O} = [2 + 4]$. La valeur de la coordination nous indique que le polyèdre de coordination formé par les ions O^{2-} autour de l'ion Ti^{4+} est un octaèdre légèrement déformé.

d) La masse volumique du composé TiO_2 de structure rutile est égale à

$$\rho = \frac{Z_{\text{TiO}_2} M_{\text{TiO}_2}}{N_A V_{\text{Maille}}}$$

Calculons le nombre de groupements formulaires TiO_2 par maille, Z :

– le nombre d'ions Ti^{4+} est égal à : $n_{\text{Ti}} = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + 1 = 2$

– le nombre d'ions O^{2-} est égal à : $n_{\text{O}} = \left(4 \times \frac{1}{2}\right) + 2 = 4$

La formule cristallographique s'écrit donc Ti_2O_4 et le nombre de groupements formulaires par maille vaut donc $Z = 2$.

La masse molaire de TiO_2 est égale à :

$$M_{\text{TiO}_2} = M_{\text{Ti}} + 2M_{\text{O}} = 48 \text{ g.mol}^{-1} + 2 \times 16 \text{ g.mol}^{-1} = 80 \text{ g.mol}^{-1}$$

Le volume de la maille élémentaire est égal à :

$$V_{\text{Maille}} = a^2 \times c = (4,58 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 \times (2,95 \cdot 10^{-8} \text{ cm}) = 6,189 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

La masse volumique de TiO_2 est donc égale à :

$$\rho = \frac{Z_{\text{TiO}_2}}{N_A V_{\text{Maille}}} = \frac{2 \times 80 \text{ g.mol}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 6,189 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3} = \frac{160 \text{ g.mol}^{-1}}{6,02 \times 6,189 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3} = 4,3 \text{ g.cm}^{-3}$$

Exercice 8 :

Le graphite cristallise dans une structure de symétrie hexagonale. La maille élémentaire du graphite possède les paramètres de maille suivants : $a = b = 2,46 \text{ \AA}$, $c = 6,69 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$.

Les coordonnées de tous les atomes de carbone dans la maille élémentaire sont :

$(0, 0, 0)$; $(0, 0, 1)$; $(1, 0, 0)$; $(1, 0, 1)$; $(0, 1, 0)$; $(0, 1, 1)$; $(1, 1, 0)$; $(1, 1, 1)$;
 $(0, 0, 1/2)$; $(1, 0, 1/2)$; $(0, 1, 1/2)$; $(1, 1, 1/2)$ $(2/3, 1/3, 0)$ $(2/3, 1/3, 1)$; $(1/3, 2/3, 1/2)$

a) Faire une projection de cette maille dans le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) en distinguant les atomes de carbone qui sont en $z = 0$ ou 1 de ceux qui sont en $z = 1/2$.

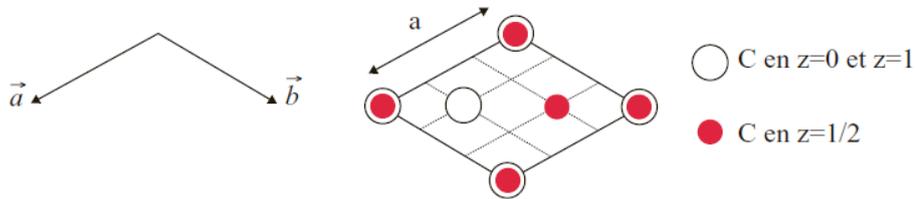
b) En considérant plusieurs mailles élémentaires, décrivez l'organisation des atomes de carbone en $z = 0$ (ou $z = 1$) puis en $z = 1/2$. Décrire maintenant la structure graphite en terme d'empilement.

c) Calculer les distances C-C qui semblent intéressantes pour étudier la cohésion de cette structure. Commenter.

d) Calculer la compacité de la structure du graphite. Commenter.

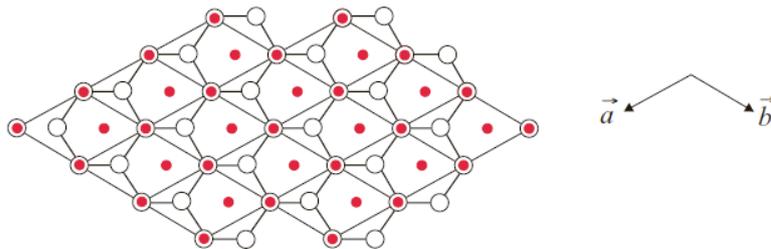
Correction

a) La maille élémentaire de la structure du graphite est de symétrie hexagonale et ses paramètres de maille sont $a = b = 2,46 \text{ \AA}$, $c = 6,69 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) est donc un losange dont la longueur du côté est égale à $2,46 \text{ \AA}$. Il s'agit de placer tous les atomes de carbone de la maille élémentaire dans ce plan. Les coordonnées des atomes dans le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) ne seront pas indiquées, seule la coordonnée z de chaque atome sera précisée.



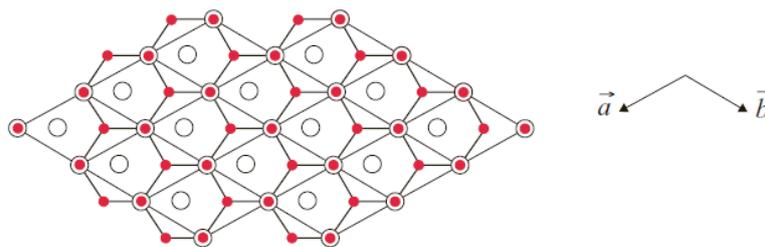
b) Afin de décrire l'organisation des atomes de carbone dans les plans $z = 0$ (ou 1) et $z = 1/2$, il est nécessaire de projeter sur le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) plusieurs mailles élémentaires du graphite. Ainsi, dans la figure ci-dessous, est mise en évidence l'organisation des atomes de carbone dans les plans $z = 0$ (ou 1) : les atomes de carbone forment des hexagones réguliers reliés entre eux par les sommets et chaque atome de carbone possède trois voisins dans ce plan (Plan de type A).

Plan A

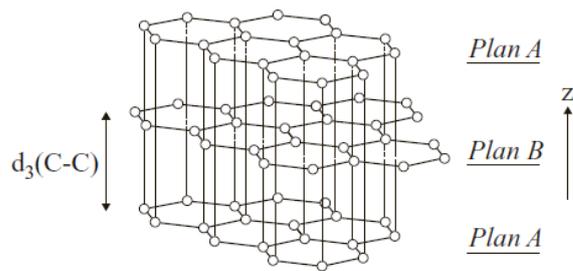


Dans la figure ci-dessous, l'organisation des atomes de carbone dans le plan $z = 1/2$ est cette fois représentée. Comme précédemment, les atomes de carbone forment des hexagones reliés entre eux par les sommets et chaque atome de carbone possède trois voisins (Plan de type B).

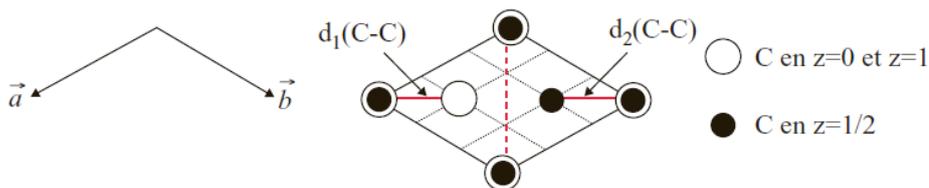
Plan B



La structure du graphite consiste donc en l'empilement de plans parallèles d'hexagones réguliers dans la direction z . De plus, les hexagones formés dans le plan $z = 1/2$ sont décalés de ceux qui sont présents dans le plan $z = 0$ (ou 1).



c) Les premières distances C-C intéressantes pour étudier la cohésion de cette structure sont : la distance C-C au sein des plans de type A et de type B : $d_1(\text{C-C})$ et $d_2(\text{C-C})$. En utilisant la projection de la maille élémentaire réalisée dans la question 1, nous pouvons voir que la distance $d_1(\text{C-C})$ dans le plan $z = 0$ (ou 1) est égale à celle dans le plan $z = 1/2$ ($d_2(\text{C-C})$).



Le plan de base de la maille hexagonale du graphite est un losange formé par la juxtaposition de deux triangles équilatéraux de côté $a = 2,46 \text{ \AA}$. La distance $d_1(\text{C-C})$ est donc égale aux deux tiers de la hauteur du triangle équilatéral :

$$d_1(\text{C-C}) = \frac{2}{3} \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{2}{3} \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right) = 1,42 \text{ \AA}$$

Cette distance $d_1(\text{C-C})$ est très proche de la longueur de la liaison C-C trouvée dans le cycle benzénique (liaison aromatique $l(\text{C-C}) = 1,40 \text{ \AA}$). Ainsi, chaque atome de carbone est fortement lié par covalence à trois autres atomes appartenant à un même plan (hybridation sp^2).

La deuxième distance C-C intéressante pour étudier la cohésion de cette structure est la distance entre deux plans d'hexagones $d_3(\text{C-C})$ (3^{ème} figure de la question b). En effet, les plans parallèles d'hexagones réguliers s'empilent dans la direction z et se situent en $z = 0 ; z = 1/2, z = 1 ; z = 3/2 \dots$ Ils sont donc distants d'une distance $d_3(\text{C-C}) = \frac{c}{2} = 3,34 \text{ \AA}$. Les plans parallèles

d'hexagones interagissent donc entre eux par des interactions de faible énergie (Forces de Van der Waals).

Il en résulte que, contrairement au diamant, le graphite est tendre car les plans d'atomes de carbones peuvent facilement glisser les uns sur les autres. Il est utilisé comme mines de crayon, comme lubrifiant...

d) La compacité d'une structure, notée C , est définie comme le rapport du volume occupé par les groupements formulaires sur le volume disponible (volume de la maille) : $C = \frac{ZV_{GF}}{V_{Maille}}$.

Le nombre d'atomes de carbone est égal à : $n_C = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(4 \times \frac{1}{4}\right) + \left(2 \times \frac{1}{2}\right) + 1 = 4$.

La formule cristallographique s'écrit donc C_4 et le nombre de groupements formulaires, C , par maille vaut donc $Z = 4$.

Le volume de maille est égal à :

$$V_{Maille} = a^2 \times c \times \sin(120) = (2,46 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 \times (6,69 \cdot 10^{-10} \text{ m}) \frac{\sqrt{3}}{2} = 35,1 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

Le volume d'un groupement formulaire est :

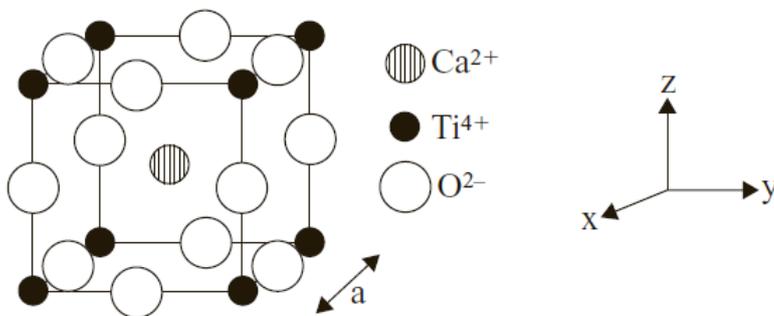
$$V_{GF} = \frac{4}{3}\pi R_C^3 = \frac{4}{3}\pi \left[\frac{d_1(C-C)}{2} \right]^3 = \frac{4}{3}\pi \left[\frac{1,42 \cdot 10^{-10} \text{ m}}{2} \right]^3 = 1,5 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

D'où
$$C = \frac{ZV_{GF}}{V_{Maille}} = \frac{4 \times 1,5 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3}{35,1 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3} = \frac{6 \text{ m}^3}{35,1 \text{ m}^3} = 0,17$$

La compacité du graphite est faible puisque le volume occupé par les atomes de carbone ne représente qu'environ 17 % du volume disponible. Le graphite est utilisé comme matériau d'intercalation.

Exercice 9:

Le titanate de calcium CaTiO_3 cristallise, à température ambiante, dans le système cubique (structure perovskite) ; la maille élémentaire de CaTiO_3 est présentée ci-dessous :

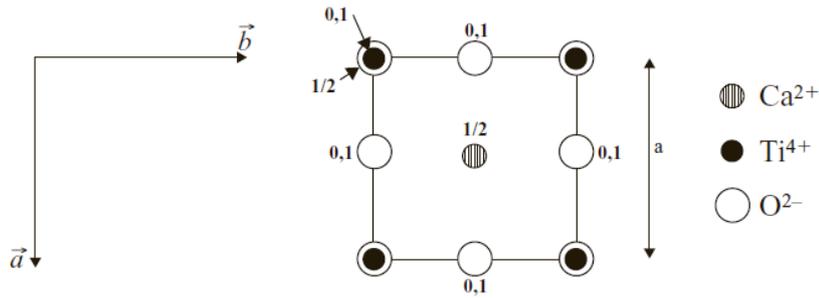


- Décrire la maille élémentaire présentée ci-dessus. Faire une projection de cette maille (maille 1) sur le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) .
- À l'aide cette projection, définir la maille élémentaire ayant pour origine les ions calcium (maille 2). Faire une projection de cette nouvelle maille sur le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) .
- Dessiner une vue en perspective de la maille élémentaire 2.
- Quel est le polyèdre de coordination formé par les ions O^{2-} autour de l'ion titane ? En déduire la coordinence du titane par rapport à l'oxygène.

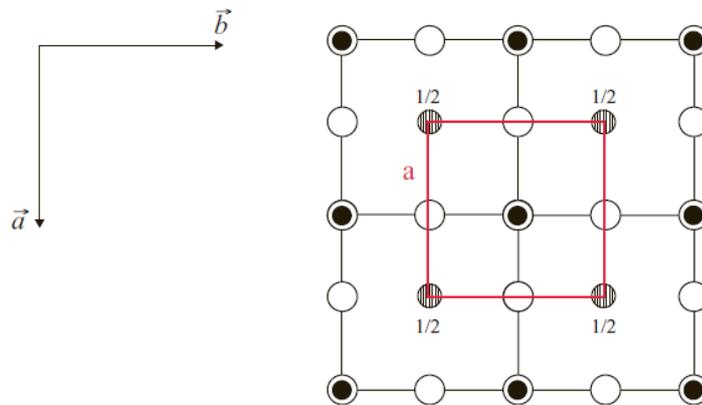
Correction

- La maille élémentaire du titanate de calcium CaTiO_3 peut être décrite de la manière suivante :
 - les ions Ti^{4+} constituent un réseau cubique simple
 - les ions Ca^{2+} occupent tous les sites cubiques de ce réseau
 - les ions O^{2-} occupent le milieu de chaque arête du cube

La maille élémentaire de la structure de CaTiO_3 est de symétrie cubique. Le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) est donc un carré dont la longueur du côté est égale à a . Il s'agit maintenant de placer tous les ions de la maille élémentaire dans ce plan. La projection de la maille élémentaire sur le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) est donc :

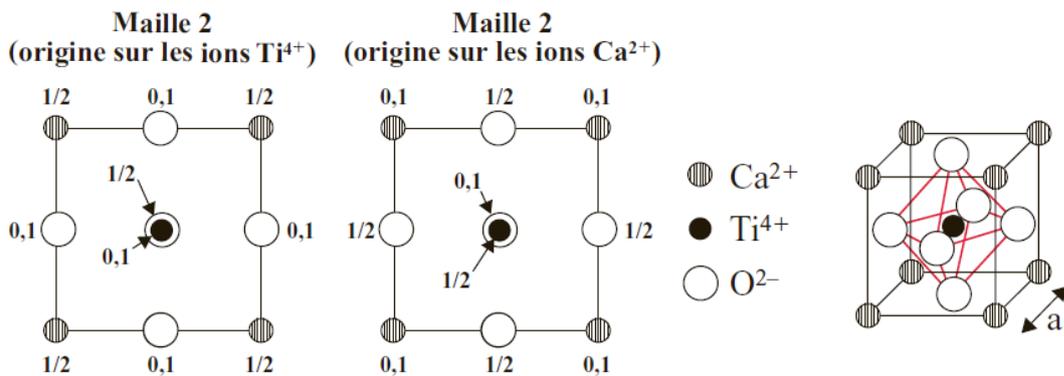


b) En considérant la projection de plusieurs mailles élémentaires (maille 1), la maille élémentaire ayant pour origine les ions calcium apparaît (en rouge sur la figure ci-dessous). Cette maille est également de symétrie cubique et son paramètre de maille (a) est le même que celui de la maille 1.



Cette nouvelle maille étant définie, isolons sa projection sur le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) (avec l'origine sur les ions Ti^{4+}). Pour obtenir cette projection avec l'origine sur les ions Ca^{2+} nous devons translater la projection précédente d'un vecteur de translation $\vec{t} = \frac{1}{2}\vec{c}$.

c) Enfin à partir de cette projection, nous pouvons construire la maille élémentaire correspondante en perspective. (Figures ci-dessous)



d) Le polyèdre de coordination formé par les ions O^{2-} autour de l'ion Ti^{4+} est un octaèdre (Figure ci-dessus). La coordinence du titane par rapport à l'oxygène est donc $\text{Ti/O} = [6]$.

Référence

- Livre de Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN, Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un. Dunod, ISBN 978-2-10-070181-0.
- Cours de Nathalie Capron, CHIMIE des SOLIDES ; Du cristal parfait au cristal réel. Réseau Français de Chimie Théorique Label "Chimie Théorique", 2012, Paris
- Cours de A. RASKIN « Rappels atomistiques, structure des métaux, des alliages et des céramiques» 2009/2010 Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, Université Médicale Virtuelle Francophone.
- Jean P, Mercie Gérald Zambelli, wilfried kurz. Introduction à la science des matériaux. ISBN 2-88074-402-4. 1999, **2002** Troisième éditions entièrement revue et augmentée.
- Cours et TD de N. EL JOUHARI, L'état solide cristallin.
<http://www.fsr.ac.ma/cours/chimie/jouhari/>
- <http://jean-pierre.lauriat.pagesperso-orange.fr/Exercices01/index.htm>
- Livre de Françoise Rouquérol, Gilberte Chambaud, Roland Lissillour. EXERCICES RÉSOLUS DE CHIMIE PHYSIQUE. 3^e édition. Dunod, 2008. ISBN 978-2-10-053953-6