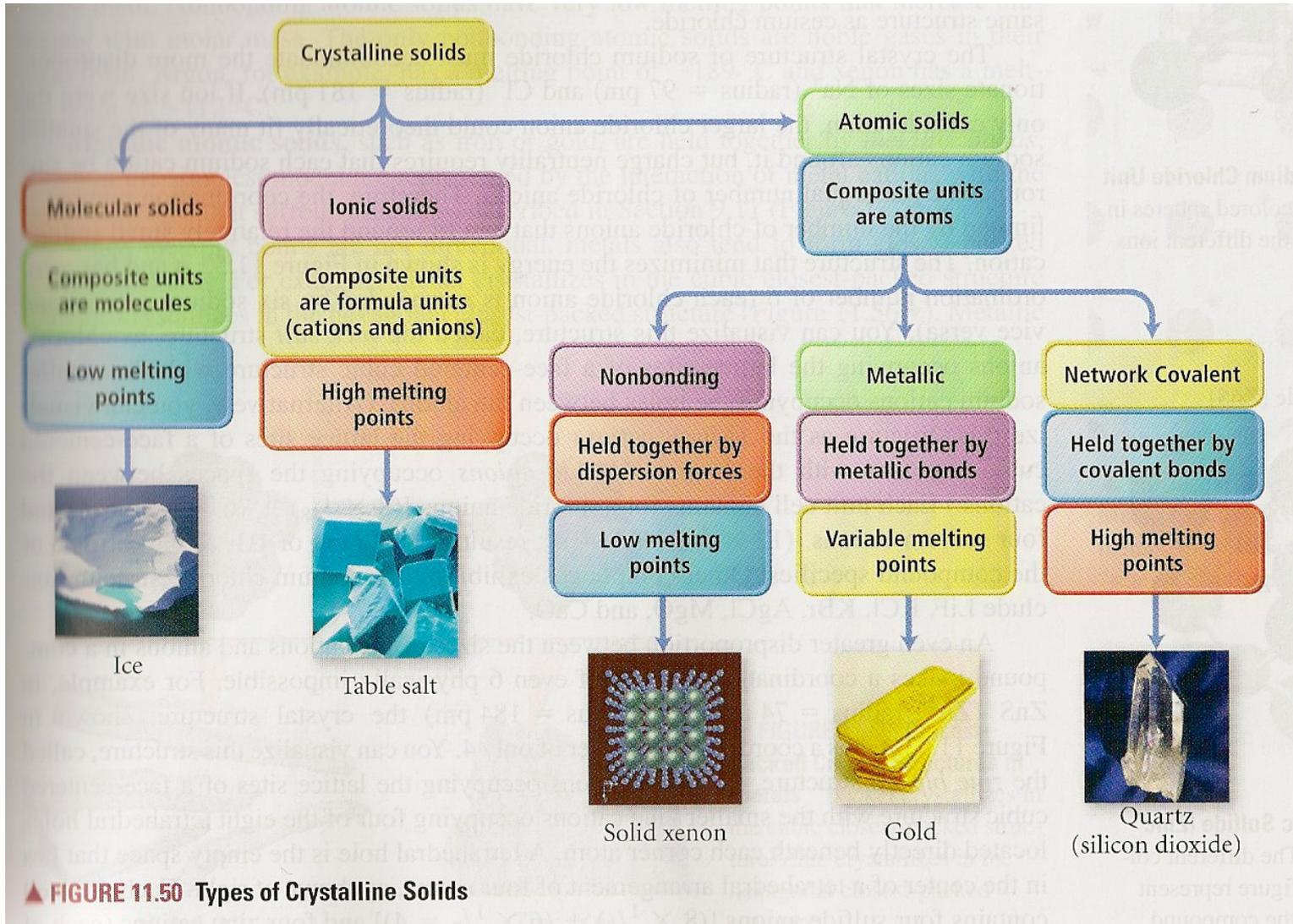


LES DIFFERENTS EDIFICES CRISTALLINS PARFAITS

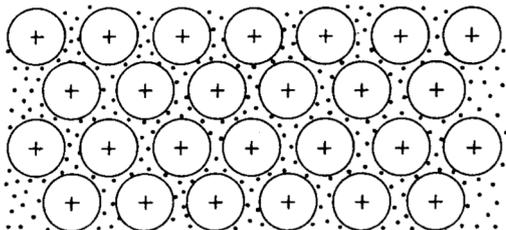
« What one learns in chemistry is that Nature wrote all the rules of structuring ; man does not invent chemical structuring rules ; he only discovers the rules. All the chemical can do is find out what Nature permits, and any substances that are thus developed or discovered are inherently natural. »

R. Buckminster Fuller (1895-1983)



I - EDIFICES METALLIQUES

1. GENERALITES



Représentation schématique de la structure électronique d'un métal :

+ : Ions positifs (cations).

∴ Les points représentent les électrons libres (négatifs).

Les **cristaux métalliques** sont constitués de cations métalliques **noyés** dans un « **gaz d'électrons** » (**électrons libres**). Les électrons libres sont les électrons périphériques (externes) perdus par les atomes du métal.

Ces électrons libres assurent la **cohésion** du cristal. Le « **gaz d'électrons** » unit ainsi les cations métalliques dans une sorte de **liaison communautaire** appelée **LIAISON MÉTALLIQUE**.

MODELE DE LIAISON METALLIQUE

La liaison métallique consiste en la **mise en commun des électrons externes entre TOUS les atomes** de l'édifice métallique (électrons **délocalisés** sur l'ensemble des atomes du métal).

2 MAILLES DES METAUX PURS

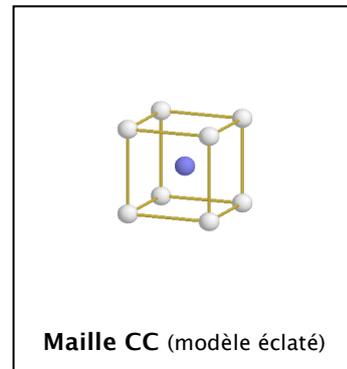
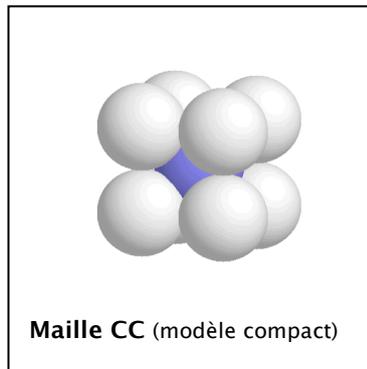
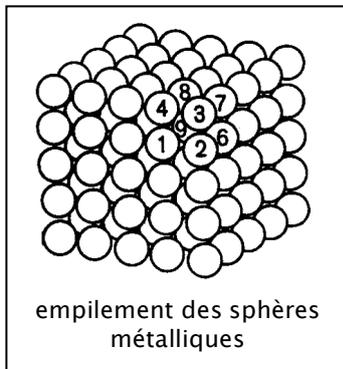
2.1. Modèle de la sphère métallique

On admet que les cristaux métalliques sont constitués par un **empilement compact de sphères indéformables identiques** (ces sphères ne sont ni des ions, ni des atomes : ce sont des modèles). Le rayon de ces sphères r est appelé **rayon métallique**.

Les MAILLES des métaux sont le plus souvent du type **CUBIQUE** ou **HEXAGONAL COMPACT**.

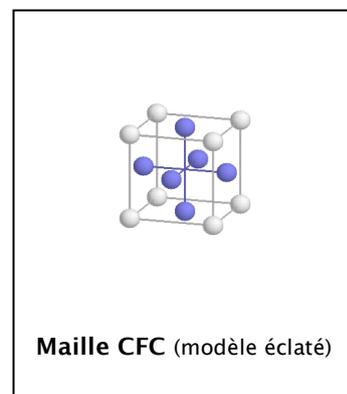
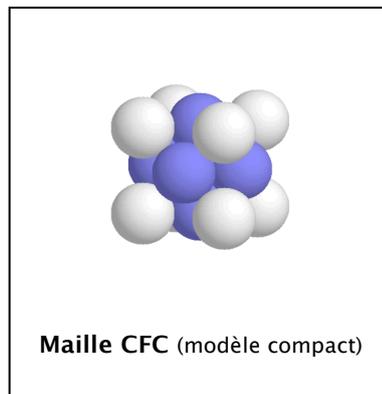
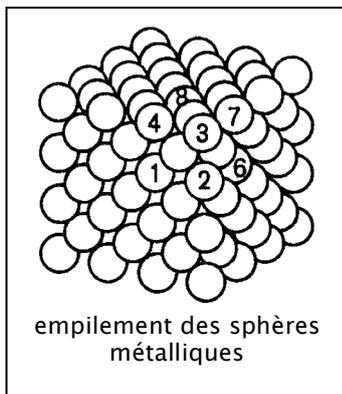
2.2. Réseau cubique centré (CC)

C'est le cas du **fer α** (stable en dessous de 910°C), du sodium, du chrome, etc.



2.3. Réseau cubique à faces centrées (CFC) (Seul cas au programme)

C'est le cas du **fer β** (stable entre 910 et $1\ 400^\circ\text{C}$), de l'aluminium, du cuivre, etc.

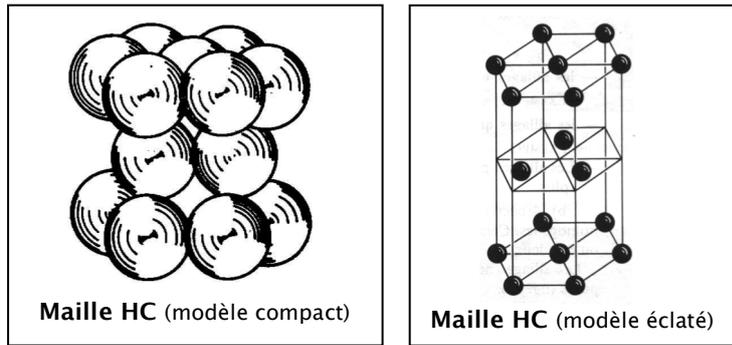


Les variétés α et β sont dites **variétés allotropiques**. Un corps pur peut donc exister à l'état solide sous plusieurs variétés cristallines. On retrouve ce phénomène dans tous les types de cristaux :

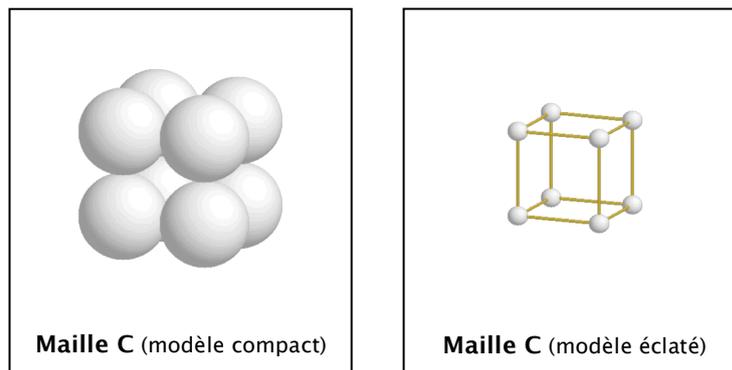
- Cristaux métalliques : fer α , fer γ , fer δ .
- Cristaux ioniques : diverses variétés de ZnS (blende ou sulfure de zinc).
- Cristaux covalents : carbone graphique ou diamant.
- Cristaux moléculaires : de nombreuses variétés de glace selon les conditions de température et de pression.

2.4. Réseau hexagonal compact (HC)

C'est le cas du magnésium, du zinc, du cadmium, etc.



Remarque : Les structures CC, CFC et HC représentent environ 90% des métaux. Mais on trouve aussi quelques autres structures : p. ex la structure **CUBIQUE SIMPLE (C)** :



C'est le cas du manganèse (*Mn*) entre 707°C et 1 088°C.

3. PROPRIETES DES EDIFICES METALLIQUES EN RAPPORT AVEC LEUR STRUCTURE

Ce paragraphe n'est pas au programme de PTSI en sciences physiques. Cependant, vous serez conduit à étudier et à approfondir le contenu de ce dernier dans votre cursus (en cours de SI, en école d'ingénieur...).

3.1. Propriétés mécaniques et thermiques

Les métaux présentent des **duretés** et des **rigidités très diverses**. Les **dilatations thermiques** et les **points de fusion** sont également **très divers**. Ceci est dû aux **différences que peuvent présenter, selon les cas, les forces de liaison métallique**.

En effet, les liaisons métalliques **réelles** sont plus ou moins éloignées du **modèle** de la liaison métallique (ce modèle suppose que tous les électrons assurant la cohésion du cristal sont délocalisés, c'est-à-dire qu'ils n'appartiennent à aucun cation particulier).

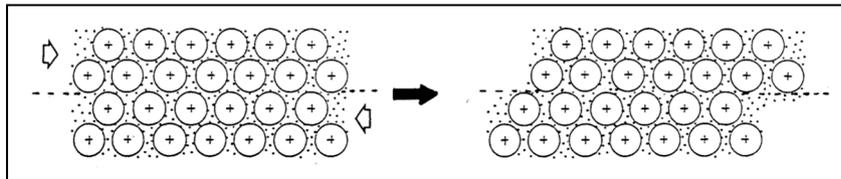
- A la liaison métallique **pure** (c'est-à-dire proche du modèle) correspondent des **forces de COHÉSION faibles à peu élevées**.
- Lorsque la liaison métallique présente un caractère covalent partiel (c'est-à-dire qu'un certain nombre d'électrons assurant la cohésion du cristal sont engagés dans des liaisons de type covalent entre des cations particuliers : électrons localisés), les **forces de COHÉSION** sont **intenses**.

	POTASSIUM <i>K</i> liaison métallique pure forces de cohésion faibles	TUNGSTÈNE <i>W</i> liaison métallique avec caractère covalent partiel forces de cohésion intenses
Point de fusion (°C)	64	3 410
Dilatation thermique	<i>K</i> est environ 18 fois plus dilatable que <i>W</i>	
Dureté, Rigidité	faibles (métal mou)	élevées (métal dur et rigide)

3.2. Plasticité des cristaux métalliques

Soumis à des efforts ou sollicitations divers (**forces, chocs**) **UN METAL PEUT SE DEFORMER SANS SE BRISER.**

Un métal est **déformable plastiquement**



La **cohésion** entre les cations est assurée par le « **gaz d'électrons** », **fluide**. Les plans « atomiques » peuvent glisser les uns sur les autres : **le déplacement ne modifie pas les forces de cohésion** entre les couches : **LE CRISTAL RESTE STABLE.**

3.3. Conductibilité électrique et thermique

Les électrons libres assurent la **conductibilité électrique** des métaux. Il existe un rapport direct entre la **transmission de la chaleur** et la **transmission de l'électricité** par l'intermédiaire des électrons libres.

Un métal bon conducteur de l'électricité est également un **bon conducteur de la chaleur**

3.4. Propriétés optiques

Ce sont encore les **électrons libres** qui sont responsables du **pouvoir réflecteur** (éclat métallique) et de l'**opacité** des métaux.

3.5. Propriétés principales des édifices métalliques (métaux purs)

	Propriétés liées à l'intensité des forces de cohésion (variable d'un métal à l'autre)	Propriétés liées au caractère communautaire de la liaison métallique (cohésion assurée par le gaz d'électrons)	Propriétés liées à la présence d'électrons libres
PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	Duretés et rigidités très diverses	Plasticité	
PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES			Bons conducteurs électriques
PROPRIÉTÉS THERMIQUES	Dilatations thermiques et points de fusion très divers		Bon conducteurs thermiques
PROPRIÉTÉS OPTIQUES			Pouvoir réflecteur, opacité

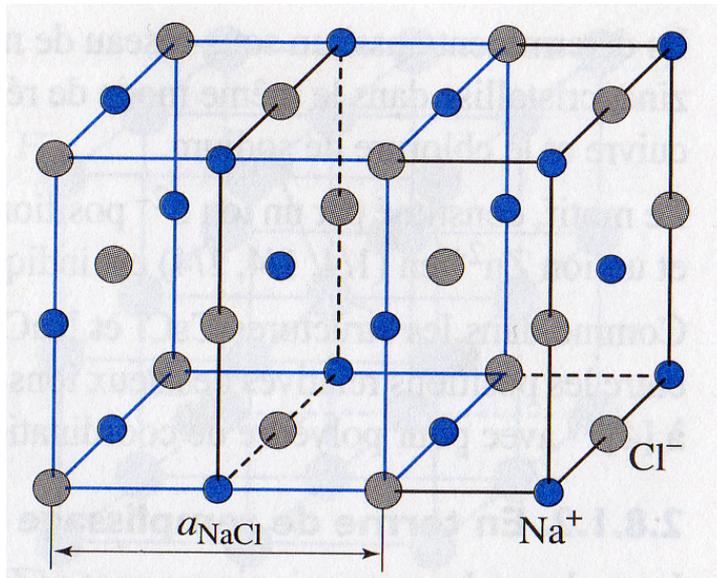
Remarque : Les objets métalliques que l'on rencontre quotidiennement et produits par l'industrie ne se trouvent jamais à l'état pur mais sous forme **d'alliages métalliques**. Ce sont des produits obtenus en **incorporant** un ou plusieurs éléments (métalliques ou non) à un métal. Les alliages métalliques sont en général **plus durs** et **plus résistants** à la traction mais moins plastiques que les métaux purs. Ils sont cependant moins conducteurs de l'électricité et de la chaleur.

II - EDIFICES IONIQUES

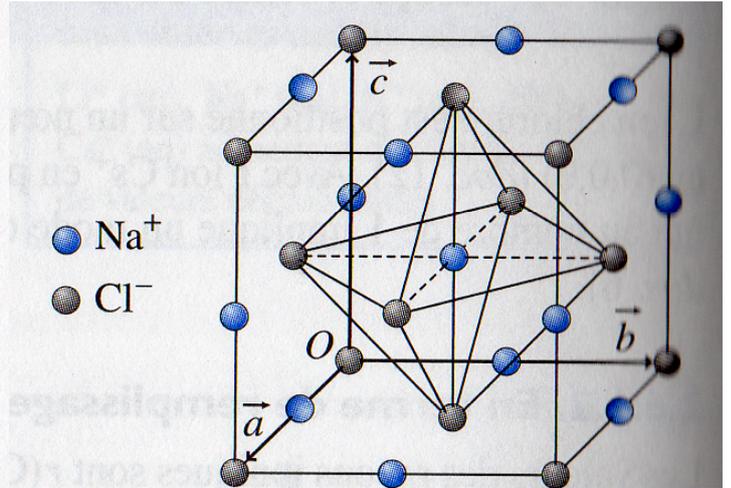
1. DEFINITIONS

- Ce sont des **assemblages compacts et ordonnés d'ions de signes contraires** dans des proportions correspondant à la **neutralité électrique** de l'ensemble.
- **La liaison ionique** résulte de l'association d'ions positifs et d'ions négatifs.
- On adopte à nouveau le modèle des sphères dures pour les ions. Chaque ion s'entoure du nombre maximal d'ions de signe opposé (contact mixte favorisé par l'interaction coulombienne).
- En général le rayon ionique r_- est supérieur au rayon cationique r_+ . Le réseau des anions est alors dit **réseau hôte** et les cations vont ensuite se placer dans **les sites**.
- Le remplissage limite est alors atteint pour un type de structure ionique quand existent simultanément un **contact mixte** (anion - cation) et un **contact anionique limite** (anion - anion).

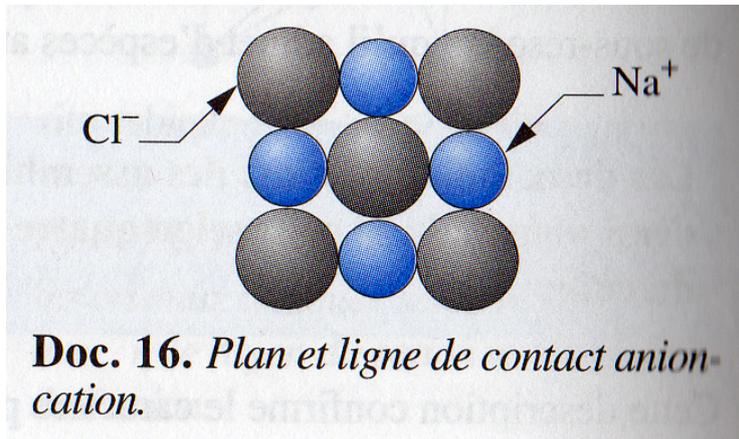
2. Exemple du NaCl (chlorure de sodium)



Doc. 17. Description de NaCl à partir de deux sous-réseaux d'ions Na^+ et d'ions Cl^- .



Doc. 15. Structure du chlorure de sodium NaCl (modèle éclaté).



Doc. 16. Plan et ligne de contact anion-cation.

2.1. Description à partir du contenu de la maille (doc.15)

Le chlorure de sodium cristallise dans le système cubique avec 4 motifs NaCl par maille, $N(\text{NaCl}) = 4$.

Les ions Cl^- sont situés aux sommets de la maille et au centre des faces :

$$N(\text{Cl}^-) = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4 \text{ selon un réseau CFC.}$$

Les ions Na^+ occupent le centre et les milieux des arêtes de la maille cubique :

$$N(\text{Na}^+) = (1 \times 1) + \left(12 \times \frac{1}{4}\right) = 4.$$

2.2. Description en terme de remplissage de sites d'une structure hôte (doc.16)

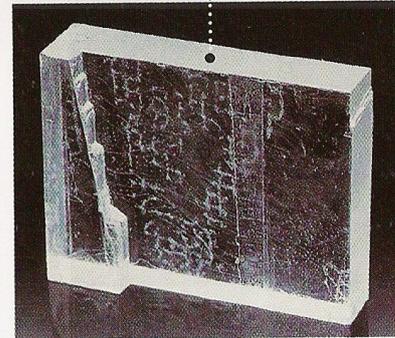
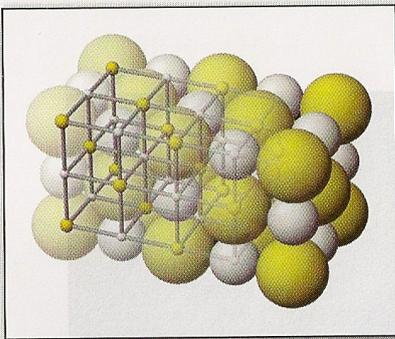
on a $r(\text{Na}^+) = 97 \text{ pm}$ et $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$.

$$2R(\text{Cl}^-) < a \frac{\sqrt{2}}{2} \text{ et } r(\text{Na}^+) + R(\text{Cl}^-) = \frac{a}{2}$$
$$a(\text{NaCl}) = 564 \text{ pm (valeur expérimentale)}$$

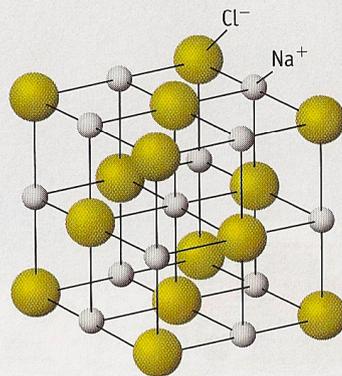
Il existe une forte analogie structurale entre les positions relatives des deux ions Na^+ et Cl^- . La **coordinnence vaut 6** avec pour polyèdre de coordination un octaèdre (doc.15).

2.3. Description en terme de deux sous-réseaux décalés (doc.17)

Les deux ions Na^+ et Cl^- sont dans des **assemblages cubiques à faces centrées (CFC), décalés** d'une demi arête de cube selon trois directions équivalentes définies par les vecteurs diagonaux du cube \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

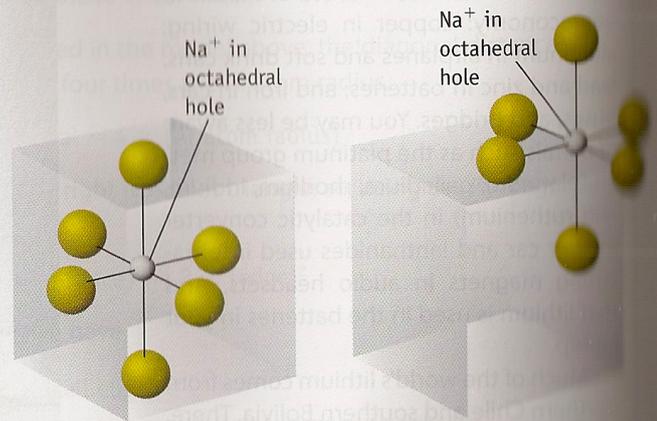


(a) **Cubic NaCl.** The solid is based on a face-centered cubic unit cell of Na^+ and Cl^- ions.



NaCl unit cell (expanded)

(b) **Expanded view of the NaCl lattice.** (The lines are not bonds; they are there to help visualize the lattice.) The smaller Na^+ ions (silver) are packed into a face-centered cubic lattice of larger Cl^- ions (yellow).



1 hole of this kind in the center of the unit cell

12 holes of this kind in the 12 edges of the unit cell (a net of 3 holes)

(c) **Octahedral holes.** A view showing the octahedral holes in the lattice.

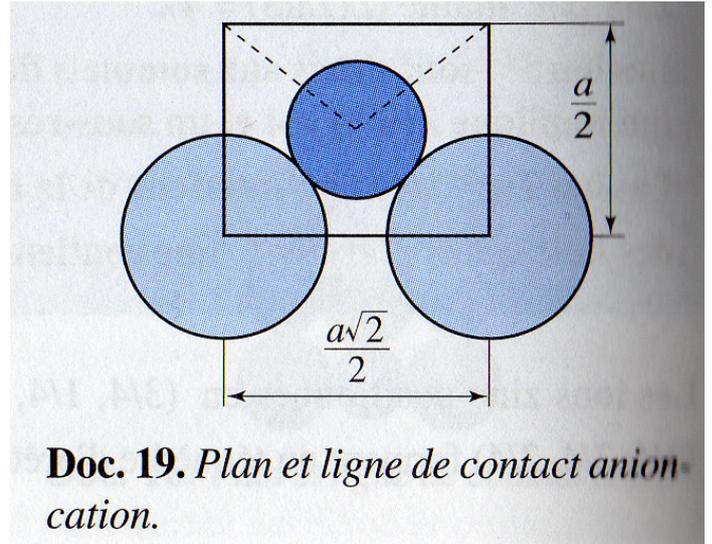
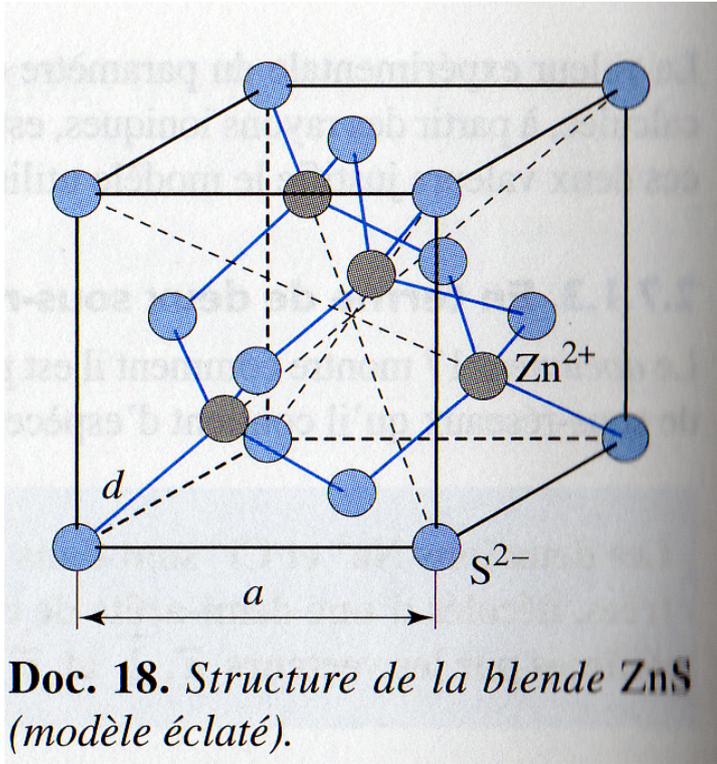
FIGURE 12.9 Sodium chloride.

2.4. Compacité et masse volumique

$$C(\text{NaCl}) = \frac{4 \times \left(\frac{4\pi}{3} R^3 + \frac{4\pi}{3} r^3 \right)}{a^3} \quad \boxed{C(\text{NaCl}) = 0.667}$$

$$\rho(\text{NaCl}) = \frac{N M}{N_a V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times (22,99 + 35,45) \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} \times (564 \cdot 10^{-12})^3} \quad \boxed{\rho(\text{NaCl}) = 2,16 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

3. Exemple du ZnS (sulfure de zinc ou blende)



3.1. Description à partir du contenu de la maille (doc.18)

Le sulfure de zinc cristallise dans le système cubique avec 4 motifs ZnS par maille : $N(\text{ZnS}) = 4$.

Les ions S^{2-} sont situés aux sommets de la maille et au centre des faces :

$$N(\text{S}^{2-}) = \left(8 \times \frac{1}{8} \right) + \left(6 \times \frac{1}{2} \right) = 4 \text{ selon un réseau CFC.}$$

Les ions Zn^{2+} occupent un site tétraédrique sur 2 : $N(\text{Zn}^{2+}) = 4$.

3.2. Descriptin en terme de remplissage de sites d'une structure hôte (doc.19)

on a $r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$ et $R(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$

$$\boxed{\begin{aligned} 2R(\text{S}^{2-}) &< a \frac{\sqrt{2}}{2} \text{ et } r(\text{Zn}^{2+}) + R(\text{S}^{2-}) = a \frac{\sqrt{3}}{4} \\ a(\text{ZnS}) &= 541 \text{ pm (valeur expérimentale)} \end{aligned}}$$

Il existe une forte analogie structurale entre les positions relatives des deux ions Zn^{2+} et S^{2-} . La **coordinnence vaut 4** avec pour polyèdre de coordination un tétraèdre (doc.18).

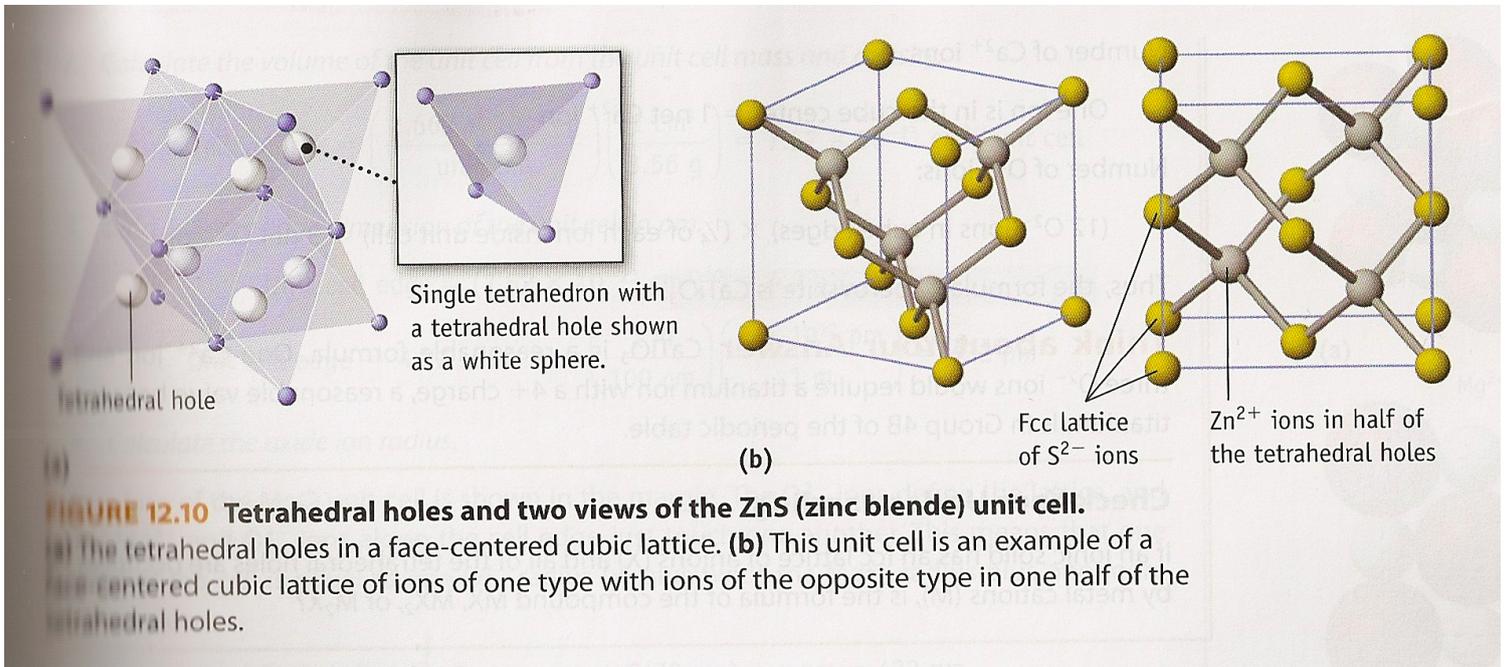
3.3. Description en terme de deux sous-réseaux décalés (doc.18)

Il est possible de décrire la structure de la blende à partir de deux sous-réseaux **cubiques à faces centrées (CFC)** d'ions zinc et sulfure décalés d'un quart de diagonale de cube.

3.4. Compacité et masse volumique

$$C(ZnS) = \frac{4 \times \left(\frac{4\pi}{3} R^3 + \frac{4\pi}{3} r^3 \right)}{a^3} \quad \boxed{C(ZnS) = 0.702}$$

$$\rho(ZnS) = \frac{N M}{N_a V_{maille}} = \frac{4 \times (65,37 + 32,06) \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} \times (541 \cdot 10^{-12})^3} \quad \boxed{\rho(ZnS) = 4,10 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}}$$



Pour terminer cette partie sur les édifices ioniques, regardons la figure ci-dessous. Elle explique pourquoi les cristaux ioniques sont faciles à cliver. Il suffit de mettre en contact des ions de même charge (grâce à une petite frappe avec un marteau adapté) pour que la répulsion électrostatique entre ces ions finisse par cliver le cristal de façon très « propre ».

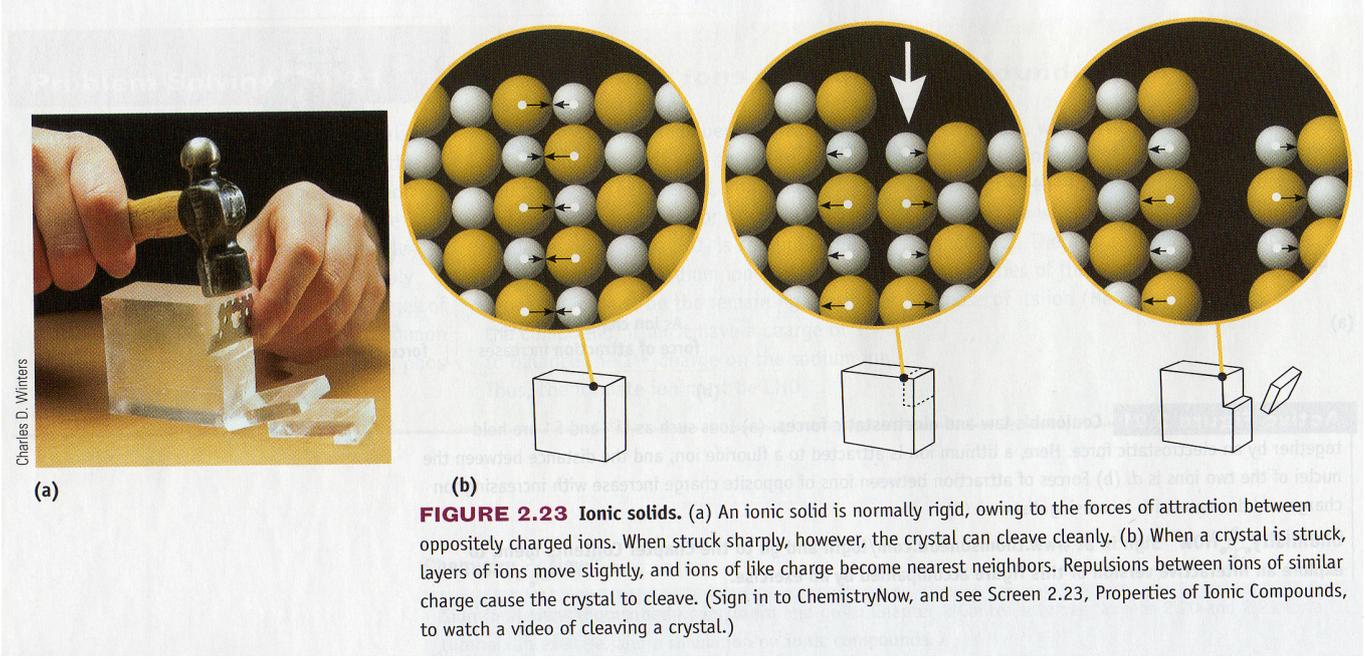


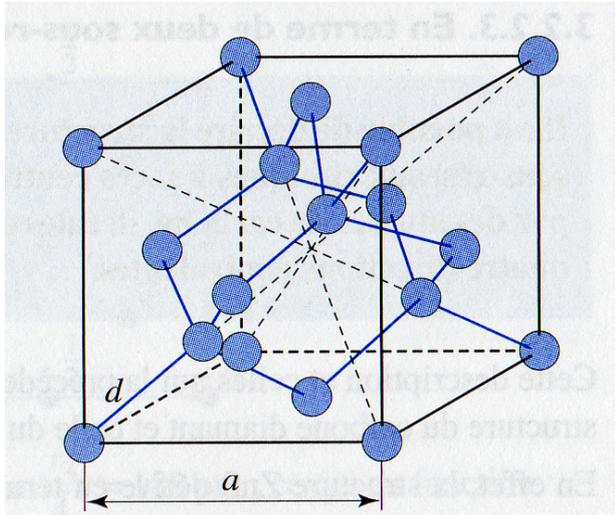
FIGURE 2.23 Ionic solids. (a) An ionic solid is normally rigid, owing to the forces of attraction between oppositely charged ions. When struck sharply, however, the crystal can cleave cleanly. (b) When a crystal is struck, layers of ions move slightly, and ions of like charge become nearest neighbors. Repulsions between ions of similar charge cause the crystal to cleave. (Sign in to ChemistryNow, and see Screen 2.23, Properties of Ionic Compounds, to watch a video of cleaving a crystal.)

III - EDIFICES COVALENTS

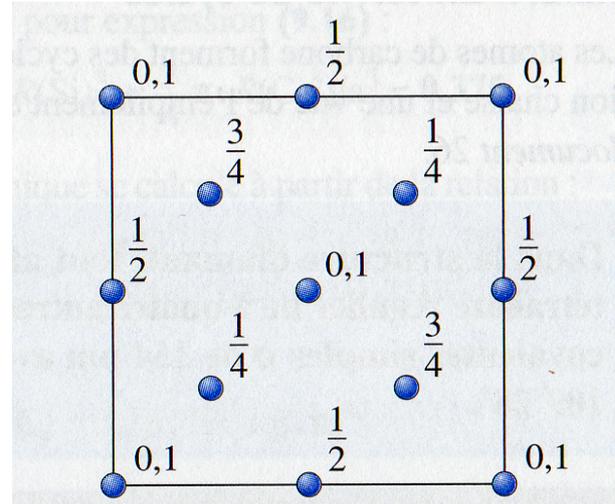
1. DEFINITIONS

Ce sont des édifices cristallins dont la **charpente** est constituée par des **enchaînements covalents d'atomes**. Ces enchaînements, étendus indéfiniment à l'échelle atomique, constituent des **molécules géantes ou macromolécules**. Les enchaînements covalents peuvent être **tridimensionnels, bidimensionnels ou unidimensionnels**.

2. EDIFICE COVALENT TRIDIMENSIONNEL: EXEMPLE DU DIAMANT



Doc. 24. Structure du carbone diamant (modèle éclaté).



Doc. 25. Vue projetée sur une face. La cote est reportée en valeur relative.

Il ne fait intervenir que des **liaisons covalentes entre les atomes**. L'enchaînement covalent se développe selon les **trois dimensions de l'espace** et forme une macromolécule tridimensionnelle.

2.1. Description à partir du contenu de la maille

On a une structure CFC d'atomes de carbone, avec occupation d'un site tétraédrique sur deux par un atome de carbone. Chaque atome de carbone a un environnement tétraédrique de 4 carbones :

$$d_{c-c} = 154 \text{ pm et } \widehat{CCC} = 109^{\circ}28'.$$

$$N(C) = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) + (4 \times 1) = 8 \text{ atome par maille.}$$

Si l'on considère un huitième de la maille on a :

$$d_{c-c} = 2r_{C_{\text{diamant}}} = a(C_{\text{diamant}}) \frac{\sqrt{3}}{4}$$
$$a(C_{\text{diamant}}) = 356,679 \text{ pm (valeur expérimentale)}$$

La coordinnence vaut 4, chaque atome de carbone a un environnement tétraédrique.

2.2. Description en terme de deux sous-réseaux décalés (doc.18)

Il est possible de décrire la structure du carbone diamant à partir de deux sous-réseaux cubique à faces centrées (CFC) dont tous les nœuds sont occupés par des atomes de carbone, décalés d'un quart de diagonale de cube selon quatre directions équivalentes.

On voit la **profonde analogie entre la structure du diamant et celle de la blende**. La structure ZnS dérive en terme de filiation structurale de celle du diamant par la simple substitution des deux sous-réseaux des atomes de carbone par ceux des ions Zn^{2+} et S^{2-} .

2.3. Compacité et masse volumique

$$C = \frac{8 \times \left(\frac{4\pi}{3} r^3\right)}{a^3} \quad \boxed{C(\text{diamant}) = 0.34}$$

$$\rho = \frac{N M}{N_a V_{\text{maille}}} = \frac{8 \times 12,0 \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} \times (357 \cdot 10^{-12})^3} \quad \boxed{\rho(\text{diamant}) = 3,51 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

Le diamant est le composé de **plus haute dureté en corrélation avec la nature covalente des liaisons de cohésion** cristalline à 3D et non avec **une compacité qui est faible** au regard de celle des métaux et des composés ioniques.

3. EDIFICE COVALENT BI ET UNI-DIMENSIONNEL; CRISTAL COVALENT-MOLECULAIRE

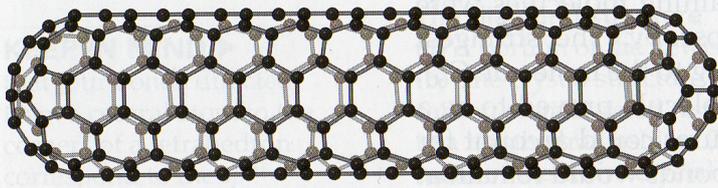
Il existe deux types d'édifices :

- Les **édifices en couches** constitués d'un empilement de macromolécules planes comme le carbone graphite.
- Les **édifices en lignes** constitués de macromolécules linéaires comme le polyéthylène haute densité PEHD.

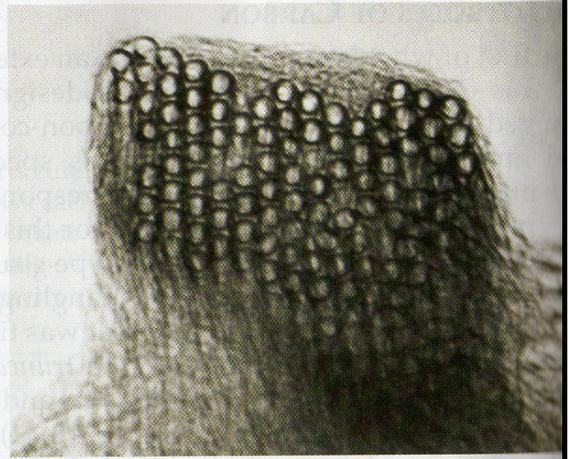
La **cohésion** entre les macromolécules constituant les édifices en couches et en lignes est assurée par **des liaisons intermoléculaires** (liaison de Van Der Waals, éventuellement liaisons hydrogène) **beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes.**

Les figures ci-dessous montrent différentes les différentes variétés allotropiques du carbone solide : Le carbone **diamant**, le carbone **graphite**, les **nanotubes** de carbone et le carbone sous forme de **fullerène** (appelé communément ballon de foot)





(a)

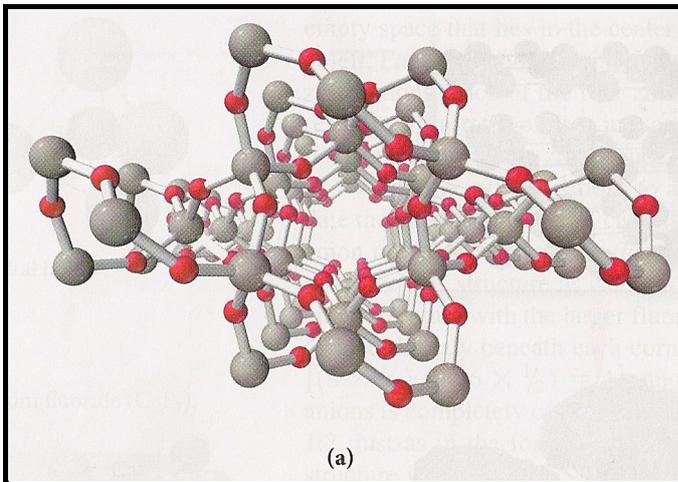
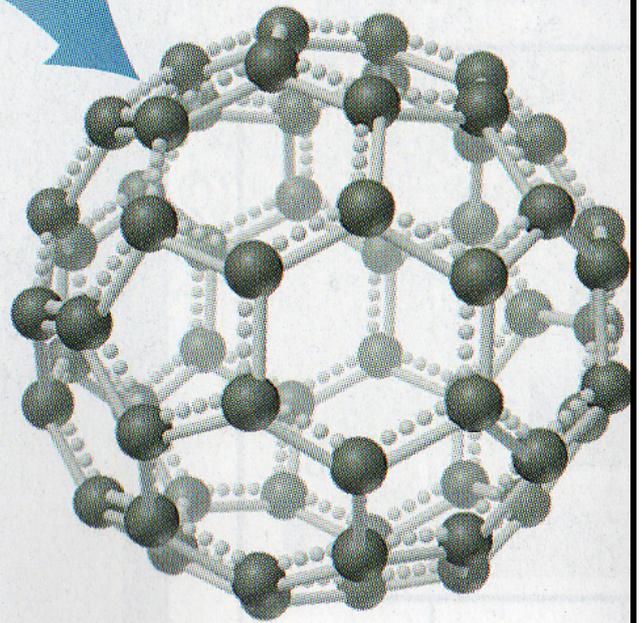
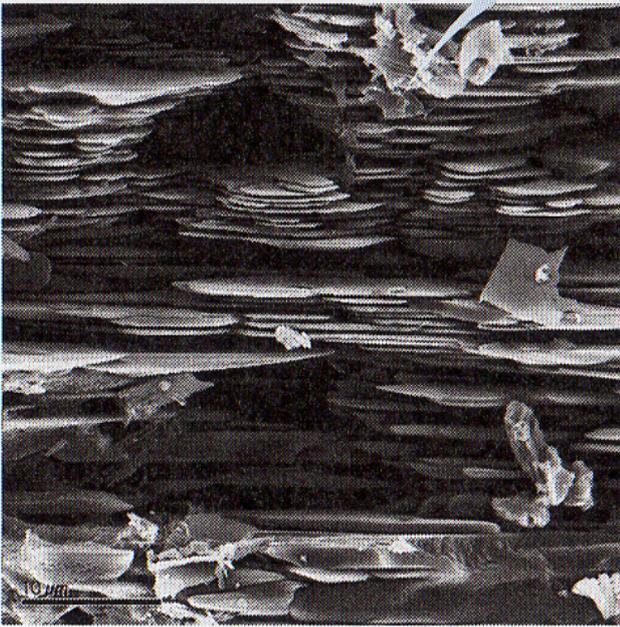


(b)

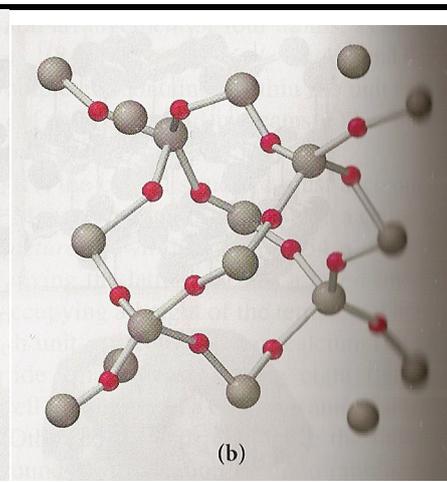
▲ **FIGURE 12-35**

Nanotubes

(a) Ball-and-stick model of a small nanotube. (b) A bundle of single-wall nanotubes.



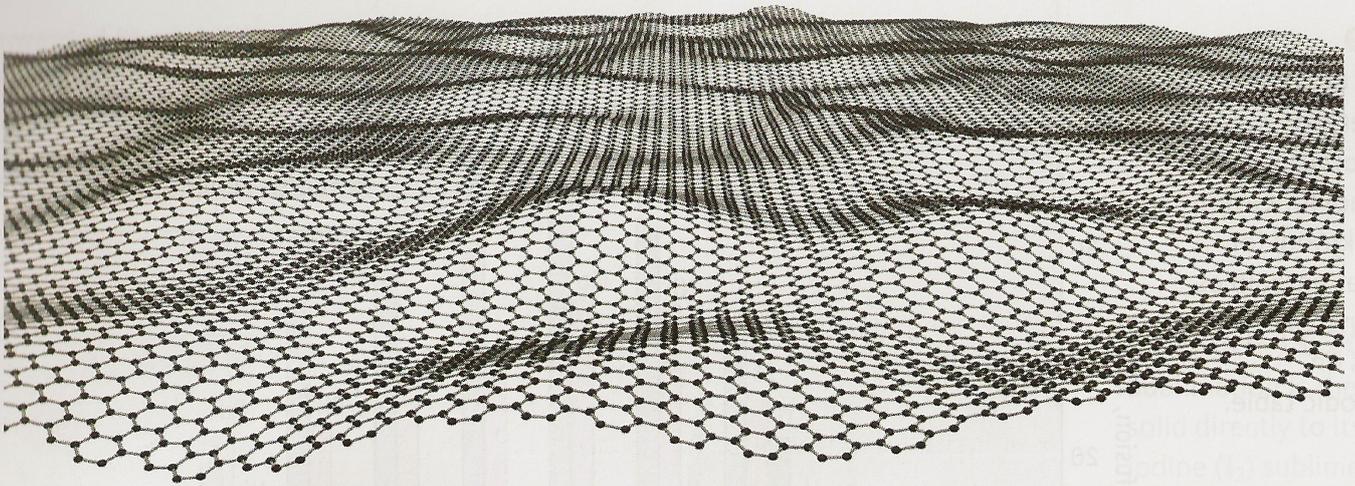
(a)



(b)

▲ **FIGURE 11.58** The Structure of Quartz (a) Quartz consists of an array of SiO_4 tetrahedra with shared oxygen atoms. (b) Glass is amorphous SiO_2 .

Used courtesy of Jannik Meyer



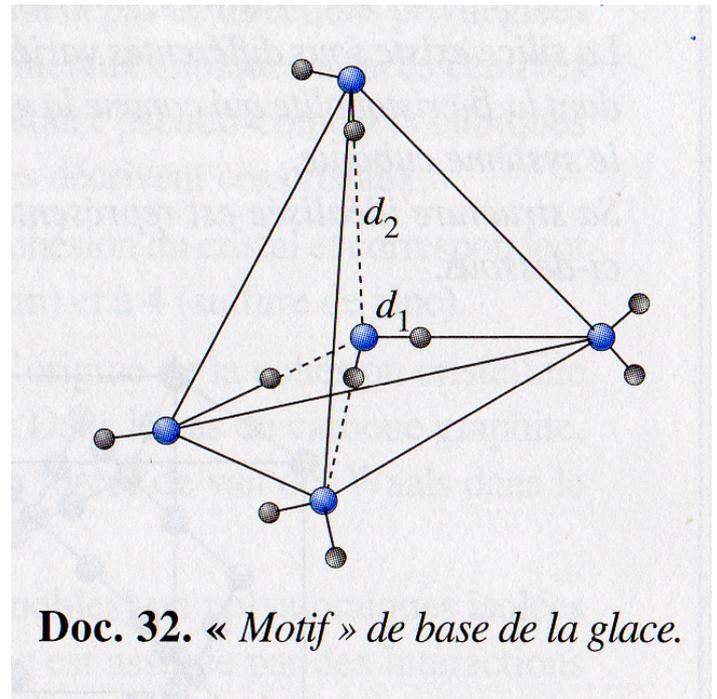
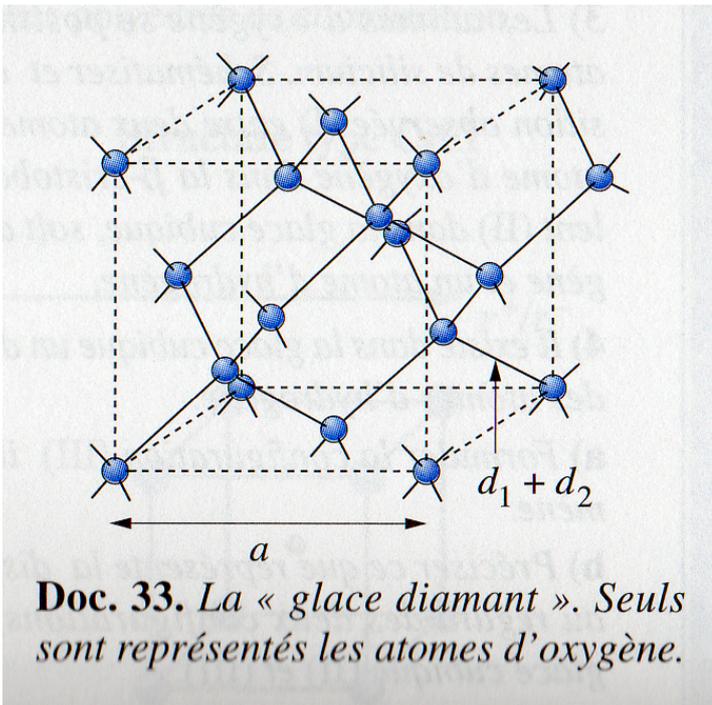
Graphene is a single sheet of six-member carbon rings. This latest material in the world of carbon chemistry is a faster conductor of electrons than any other material.

IV – EDIFICES MOLECULAIRES

1. DEFINITIONS

Le motif des cristaux moléculaires est constitué par des **molécules mono ou polyatomiques**. Dans les cristaux moléculaires, les molécules sont liées **par des interactions de faible énergie** (interaction de Van der Waals ou liaison hydrogène). Les gaz nobles, de dioxygène, le dioxyde de carbone et le diiode doivent leur cohésion, à l'état solide, à des **interactions de Van der Waals**. Dans la glace, des **liaisons hydrogènes** se superposent aux interactions de Van der Waals.

2. EXEMPLE DE LA GLACE DE TYPE « DIAMANT »



La glace présente en fonction de la température et de la pression un polymorphisme remarquable. Pas moins de treize variétés cristallines et de trois formes amorphes sont connues à l'heure actuelle.

Dans toutes ces espèces, un **même motif** se développe en un réseau 3D ordonné ou pas. Ce motif de base (voir figure) résulte de l'association d'une molécule H_2O avec quatre autres molécules.

Un atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont aussi occupés par des atomes d'oxygène ; ce qui implique l'existence de deux distances oxygène-hydrogène différentes : d_1 et d_2 .

A très faible pression et dans l'intervalle de température 148–188 K, il existe une variété de **glace cubique**.

Le paramètre de maille cubique a est égal à 635 pm et les positions occupées par les atomes d'oxygène correspondent à celles des atomes de carbone de la structure de diamant : on parle de « **glace diamant** ».

Il y a deux distances oxygène-hydrogène :

- $d_1 = 98$ pm, liaison covalente $O-H$ déjà observée pour la molécule d'eau gazeuse.
- $d_2 = 177$ pm, liaison hydrogène.

La distance entre deux atomes d'oxygène les plus voisins représente un quart de la diagonale de la maille cubique, soit :

$$d(O-O) = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 275 \text{ pm} = d_1 + d_2.$$

$N(H_2O) = 8$ (comme pour le diamant).

$$\rho = \frac{N M}{N_a V_{\text{maille}}} = \frac{8 \times 18 \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} (635 \cdot 10^{-12})^3}$$

$$\rho(H_2O) = 931 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

V - BILAN: STRUCTURE ET PROPRIETES DES SOLIDES SOLIDE

Le tableau suivant récapitule les différents types de solides que nous avons rencontrés ainsi que leurs principales caractéristiques.

TABEAU 8.7 Les structures des différents types de solides

Types	Composants	Exemples	Forces mises en jeu	Propriétés caractéristiques
Métallique	Atomes de métal (ions métalliques positifs et électrons délocalisés)	Fer, argent, cuivre, les alliages métalliques	Liaison métallique; attraction électrostatique entre les cations métalliques et les électrons	Malléables, ductiles, bons conducteurs électriques [(s) et (l)], bons conducteurs de la chaleur, vaste gamme de dureté et de points de fusion
Ionique	Cations et anions, pas de molécules individuelles	NaCl, K_2SO_4 , $CaCl_2$, $(NH_4)_3PO_4$	Liaison ionique; attraction électrostatique entre les cations et les anions	Durs, cassants, points de fusion élevés, mauvais conducteurs électriques (s), bons conducteurs électriques (l), souvent solubles dans l'eau
Moléculaire	Molécules	H_2 (s), O_2 (s), I_2 , glace, neige carbonique CO_2 (s), CH_4 (s), CH_3OH (s), CH_3CH_2OH (s), la plupart des composés organiques solides	Forces de Van der Waals, liaisons hydrogène parfois	Points de fusion et d'ébullition de bas à modérés, mauvais conducteurs électriques [(s) et (l)]
Covalent	Atomes liés par covalence dans un réseau bidimensionnel ou tridimensionnel	Graphite, diamant, quartz, feldspath, mica	Liaisons covalentes; liaisons directionnelles par doublet d'électrons	Vaste gamme de dureté et de points de fusion ($3D > 2D$), mauvais conducteurs électriques à quelques exceptions près
Amorphe	Réseau covalent sans répétition régulière de motifs	Verre, polyéthylène, nylon	Liaisons covalentes; liaisons directionnelles par doublets d'électrons	Vaste gamme de points de fusion, mauvais conducteurs électriques à quelques exceptions près

Cristallin