

# Chapitre V

## Solides cristallins

Les fluides *i.e.* les liquides et les gaz ont été partiellement étudiés en **thermodynamique** dont on sait qu'ils n'ont pas de structure ou en tout cas qu'elle évolue en permanence sous l'effet de l'agitation thermique. On a étudié le mouvement des solides indéformables en **dynamique** du solide. L'étude des structures cristallines fait partie du domaine de la ..... à cheval entre la physique et la chimie.

### Collège (cycle 4)

- Mettre en relation la structure **amorphe** ou **cristalline** d'une roche.

### Première (ES)

- Utiliser une représentation 3D informatisée du cristal de chlorure de sodium.
- Relier l'organisation de la maille au niveau microscopique à la structure du cristal au niveau macroscopique.
- Représenter la maille en perspective cavalière.
- Calculer la **compacité** dans le cas d'entités chimiques sphériques tangentes.
- Dénombrer les atomes par maille et calculer la masse volumique du cristal.

### Première (spé)

- Cohésion dans un solide.
- Modélisation par des interactions entre ions, entités polaires, entités apolaires.

### Grandeurs physiques :

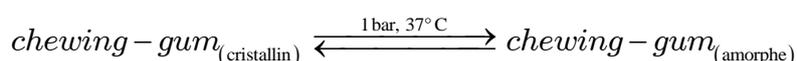
Grandeur physique	Symbole	Unité du S.I.	Dimension	Apparition
paramètre de maille				
électronégativité				

S.I. :  $T$  : temps,  $L$  : longueur,  $M$  : masse,  $I$  : intensité,  $\Theta$  : température,  $N$  : quantité de matière

## I. Structure cristalline

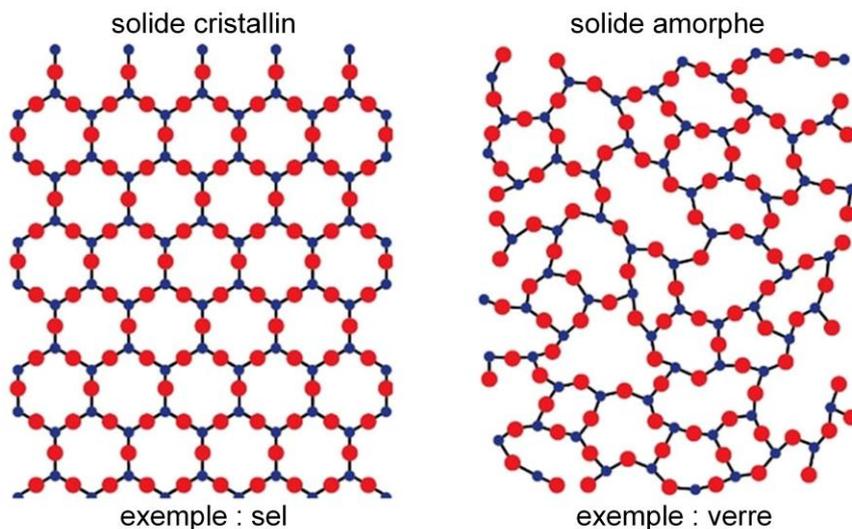
Un **solide** est un état de la matière où ..... Cette quasi-absence de liberté implique le fait qu'un solide a un ..... et une ..... propres. A quelques exceptions près comme la glace, c'est l'état le plus **condensé** de la matière, là où les entités chimiques sont le plus regroupées.

Soit l'équation-bilan associé à une transition de phase, une transformation physique :



Cette équation est bien une ..... entre le chewing-gum considéré comme un corps pur polymère qui est un solide ..... en dessous de 37°C mais un solide ..... voire liquide quand on le met dans la bouche à environ 37°C.

Un **corps pur** ou **espèce chimique** peut se trouver sous différents états suivant les conditions de pression et de température. Dans l'état solide, un corps pur comme le chewing-gum peut avoir plusieurs phases *i.e.* structures cristallines possibles *i.e.* plusieurs ..... Certains solides sont **structurés** *i.e.* les entités chimiques sont ordonnés selon une géométrie particulière, ce sont des **solides cristallins**. D'autres sont **déstructurés** *i.e.* il n'existe .....



Les polymères, longues chaînes moléculaires, combinaisons d'une multitude de monomères donnent des solides **amorphes**. Lorsque les chaînes sont suffisamment longues, elles donnent lieu à des enchevêtrements, on parle d'élastomères ou des domaines où il existe une organisation géométrique partielle, on parle de thermoplastiques.

La combinaison de domaines cristallins et amorphes forment un solide ..... dont les propriétés sont la flexibilité et la rigidité. Les combinaisons professionnelles de natation interdites en 2010 étaient faites en élastomère thermoplastique (polyéther + polyuréthane).



## II . Structure métallique



Les propriétés macroscopiques des métaux (durs/mous, brillants/pâles, colorés/gris, etc...) ou de tout autre espèce chimique solide résultent nécessairement de ..... des entités chimiques qui les constituent et de leurs interactions entre elles. On s'intéresse d'abord aux espèces **monoatomiques** comme le cuivre.

H 2,20																	He				
Li 0,98	Be 1,57															B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne
Na 0,93	Mg 1,31															Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar
<b>Métaux en gris</b>																					
K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,01	Se 2,55	Br 2,96	Kr				
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 2,10	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66	Xe 2,60				
Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,10	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn				
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1																			
			Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,17	Eu 1,17	Gd 1,20	Tb 1,22	Dy 1,23	Ho 1,24	Er 1,24	Tm 1,25	...							
			Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np 1,3	Pu 1,3	...													

Le cuivre possède une masse molaire  $M_{Cu} = 63,55 \text{ g.mol}^{-1}$ . Pour retrouver cette valeur, on prend la masse d'un noyau de cuivre  $m_{Cu} = 1,055 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$  et on la multiplie par le nombre d'atomes dans une mole c'est à dire le nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . Pour retrouver sa masse volumique  $\rho_{Cu} = 8,96 \text{ kg.L}^{-1}$ , il est nécessaire de construire un ..... qui s'intéresse à l'arrangement géométrique entre atomes.

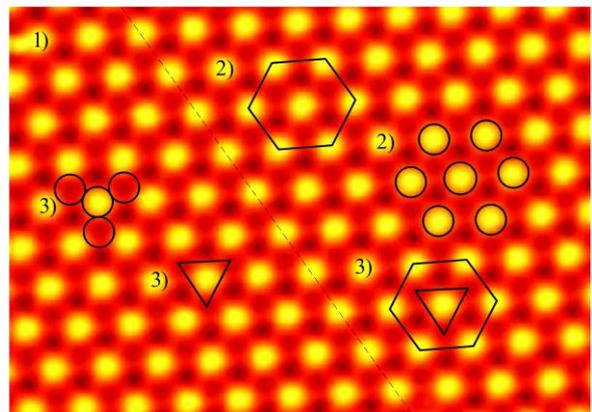
## A. Le cristal parfait

*Objectif* : Déterminer à l'aide d'un modèle géométrique, la masse volumique du cuivre.

### 1. Description du modèle

Le microscope à effet tunnel permet de nos jours de visualiser directement la matière à l'échelle nanoscopique. Ci-contre (2009) la surface d'un supraconducteur qui possède la même structure cristalline que celle du cuivre :

1) C'est le nuage électronique de chaque atome que l'on observe et qui montre que les électrons sont bien ..... autour du noyau.

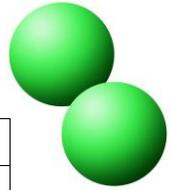


Les atomes à la surface *i.e.* les points jaunes apparaissent comme .....

2) Chaque atome est entouré par ... atomes voisins formant un ..... dans le plan de coupe *i.e.* le plan des points jaunes, c'est la configuration la plus ..... pour un pavage plan d'après le théorème du nid d'abeilles comme les alvéoles de cire d'une ruche.

3) Chaque atome est également en contact avec ... atomes du ..... au plan de coupe et on admet qu'il est aussi en contact avec ... atomes du .....

Comme le gaz parfait, le **cristal parfait** est décrit selon 4 hypothèses.



1) *Hypothèse de sphéricité :*

Les entités chimiques (....., ....., .....) sont .....		
rayon	surface $S =$	volume $V =$

2) *Hypothèse de contact :*

....., le contact est **ponctuel** *i.e.* les surfaces des entités qui se touchent sont tangentes en un point. La ..... est **fondamentale**.

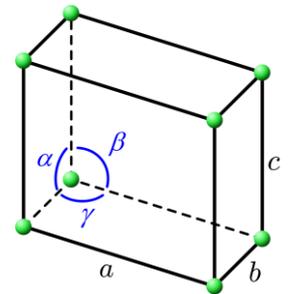
3) *Hypothèse de périodicité :*

L'arrangement de la structure est ..... de sorte qu'il existe un motif récurrent constitué de quelques entités chimiques appelé .....

4) *Hypothèse de dimension :*

La maille est un ..... chimiques, définie dans le cas général par 3 longueurs  $a, b, c$  dans 3 directions appelés ..... et 3 angles  $\alpha, \beta, \gamma$  définis entre les directions de 3 arêtes de la maille ayant un sommet commun.

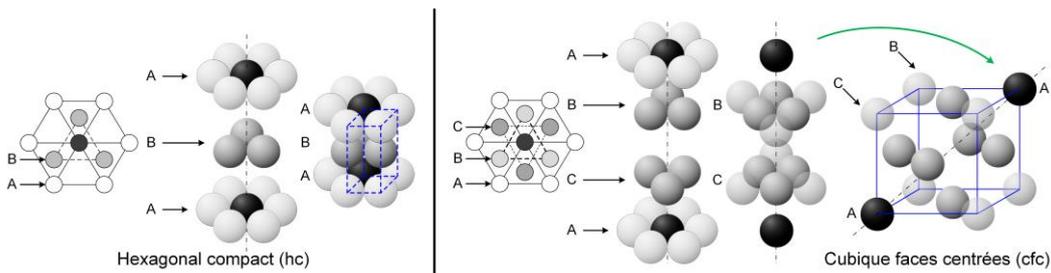
La représentation ci-contre est un modèle ..... qui facilite la compréhension. Dans la réalité, d'après les hypothèses, les entités chimiques sont tangentes les unes aux autres.



Ces 4 hypothèses sont vraies pour tous les modèles 1 à 5 de ce cours.

**2. Maille cubique faces centrées**

D'après l'image du SMT, on peut envisager 2 configurations possibles :



En 3D : [VESTA.exe](http://jp-minerals.org/vesta/en/download.html) à récupérer ici : <http://jp-minerals.org/vesta/en/download.html>  
Exemples : [http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/pukiwiki/index.php?Vesta\\_data](http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/pukiwiki/index.php?Vesta_data)

Le cuivre est dans la configuration de droite, là où les plans de coupe forment un empilement compact pouvant être ramené à une ..... avec un atome à chaque sommet et en plus, un atome de cuivre .....

La direction de l'empilement des plans ABCA se fait selon la ..... du cube.

**La maille de cette structure est appelée .....**

### 3. Propriétés de la maille cfc

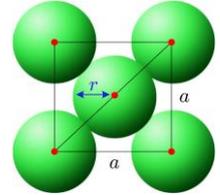
La maille cubique est telle que les paramètres de maille sont identiques dans les 3 directions de l'espace :  $a = b = c$  avec :

$$\alpha = \beta = \gamma = \dots\dots$$

Le contact ponctuel se fait selon .....

D'après le théorème de Pythagore, la diagonale d'un carré de côté  $a$  vaut .....

Puisque le contact est ponctuel :



Le paramètre de maille est proportionnel au rayon atomique.

Rayon atomique du cuivre :  $r_{Cu} = 1,278 \text{ \AA} \Rightarrow a = \text{ \AA}$  où  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$  ("Angström")

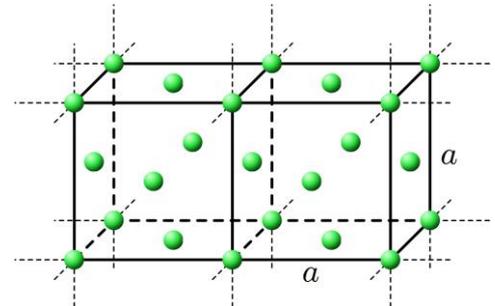
➤ La **coordinnence** est le .....

Chaque atome est entouré de ... atomes à une distance / "dans le même plan horizontal". Il est en contact ponctuel également avec ... atomes "au-dessus de lui" et ... atomes "au-dessous de lui" à une distance de / soit une **coordinnence de .....**

*Salviati* : Les guillemets sont là pour rappeler que l'orientation du cristal dans l'espace est **quelconque**, il n'y a pas de haut et de bas dans une maille.

➤ La **population** notée  $Z$  est le nombre d'entités chimiques par maille .....

Dans le cfc, les 8 atomes aux sommets d'une maille appartiennent à ... mailles différentes donc pour une maille donnée, il ne compte qu'un ..... Pour les ... atomes au centre des faces qui appartiennent à ... mailles différentes, ils ne comptent qu'un ..... D'où :



$$Z = \text{ } \text{ et non } 14$$

**La maille cubique faces centrées contient  $Z =$  atomes par maille.**

➤ La **compacité** notée  $C$  est .....

Le volume occupé par 4 entités vaut  $4V = 4 \times$  .

Le volume de la maille **cubique** est celle d'un cube de côté  $a$  .

$$C = \frac{\text{volume occupé}}{\text{volume de la maille}} =$$

“Le vide n’existe pas séparé des choses”, Aristote, *Physique*, livre IV, 214 b.

Dans l’empilement le plus compact comme la structure cfc où les entités sont encastrées le mieux possible, les atomes occupent environ .....% de l’espace disponible *i.e.* la structure contient donc ..... Avec en plus 99% de vide constituant l’atome, cela contribue à ..... un peu plus les leçons d’Aristote (384 – 322 av. JC).

#### 4. Résolution du problème

Chaque atome possède une masse assimilable à celle de son noyau  $m_{Cu}$ , la masse d’une maille cfc vaut donc la masse des 4 atomes qui la composent :

$$\dots \quad (1)$$

Par définition de la masse volumique :  $\rho_{Cu} =$  d’où :

$$(2)$$

$$\text{Donc } (1) = (2) \Leftrightarrow \dots$$

La masse volumique, la masse molaire et le paramètre de maille sont liés par cette relation fondamentale. A partir des données du SMT, le paramètre de maille valait :

$$a = 3,615 \text{ \AA} = 3,615 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{A.N. } \rho_{Cu} = \frac{\dots \times \dots}{\dots \times (\dots)^3} = \dots \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = \dots \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \quad (\dots \% \text{ d'erreur})$$

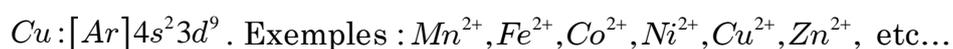
La valeur expérimentale était  $8,96 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ , ce modèle est donc ..... pour le cuivre. Les métaux tels que l’aluminium, l’argent, l’or cristallisent dans la maille cfc. Le fer ou le zinc cristallisent dans d’autres mailles : hexagonal compact (hc), cubique centré (cc), etc...

## B. Limites du modèle

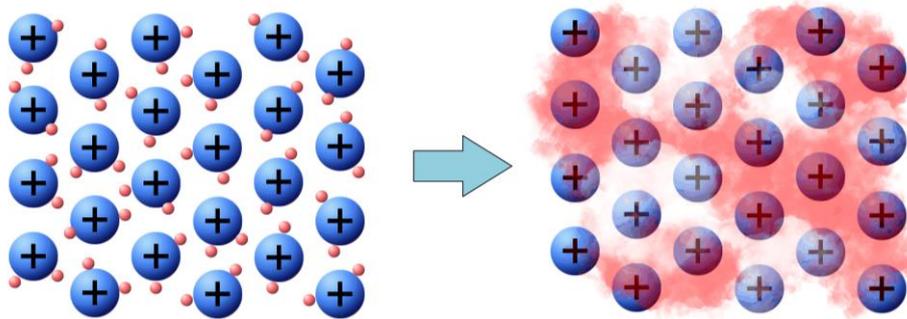
Une structure de cristal parfait permet d’expliquer la solidité de quelques métaux connus et leur façon de refléter la lumière mais elle ne permet pas d’expliquer la grande ..... des métaux en comparaison à celles des autres matériaux.

### 1. Modèle de Drude (1900)

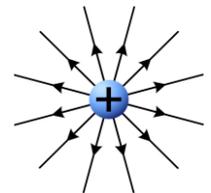
La plupart des éléments de transition, en particulier ceux de la 4<sup>ème</sup> période, ont tendance à .....



Pour expliquer les propriétés électriques du cuivre, on peut considérer que les sphères du cristal parfait ne représentent pas les atomes de cuivre mais ..... *i.e.* le noyau et les électrons des autres couches que la 4s. Les **électrons libres** restants peuvent être considérés comme un immense nuage électronique ou ..... (modèle de Drude).



➤ Le modèle du **cristal parfait** appliqué aux cations métalliques permet d'expliquer le caractère ..... des liaisons métalliques qui provient du fait que chaque cation émet un champ électrique de type force centrale Coulombienne dans toutes les directions de l'espace.



➤ Le modèle du **gaz parfait** d'électrons, permet d'expliquer la conductivité électrique importante des métaux. Les électrons libres constituant le gaz se mettent **facilement** en mouvement lors du passage d'un courant électrique.

*Salviati* : On peut aller plus loin en utilisant les principes de la thermodynamique au gaz parfait électronique, l'énergie interne  $U$  est égale à la somme des  $N$  énergies cinétiques microscopiques  $E_{Ce}$  de chaque électron libre :

$$U = E_{C\text{micro}} = N \langle E_{Ce} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n N_A k_B T = \frac{3}{2} n R T \quad (\text{Thermo. Chapitre 1 page 8})$$

où  $m_e$  est la masse d'un électron,  $n$  sa quantité de matière,  $v$  la vitesse **d'agitation thermique** d'un électron,  $T$  la température,  $R$  la constante des gaz parfaits.

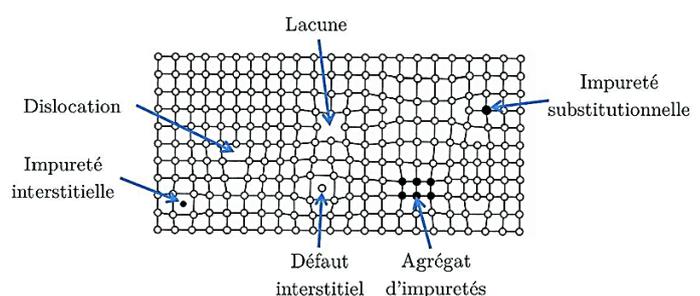
L'agitation thermique perturbe ..... C'est pourquoi plus la température augmente, plus la vitesse d'agitation thermique augmente, plus la résistance des métaux ..... avec la température. Cette vitesse est de l'ordre de  $10^5 \text{ m.s}^{-1}$ .

Le modèle de Drude constitue ainsi une ..... au modèle du cristal parfait.

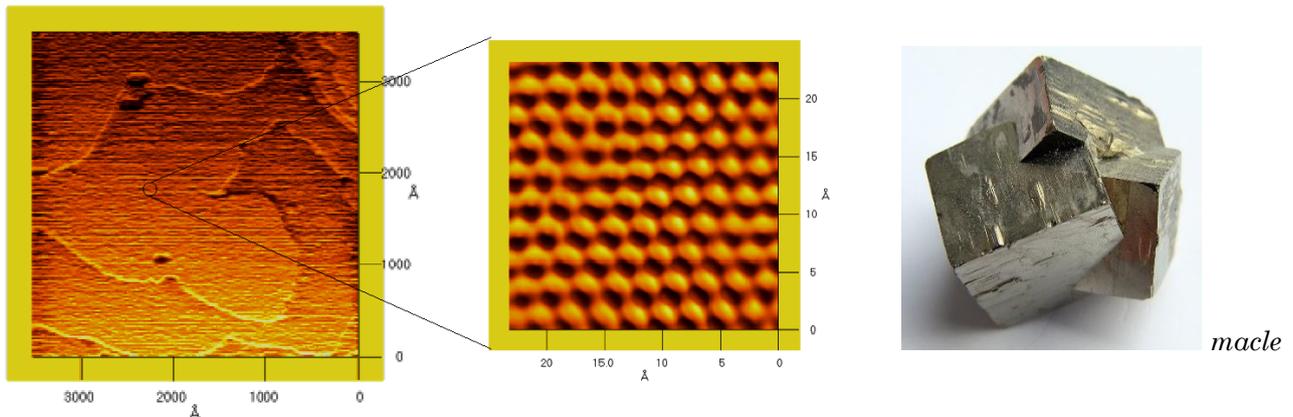
## 2. Défauts cristallins

Même si le cristal parfait est un modèle très efficace, les structures cristallines réelles possèdent donc de multiples imperfections à 0D, 1D, 2D et 3D :

➤ les défauts ponctuels (lacune, etc...)



- les défauts linéiques et surfaciques (..... = discontinuités, agrégats, etc...)
- les défauts volumiques (bords du solide, ..... = mailles manquantes, macles, etc...)



### III . Structure non métallique

Pour chaque type de liaison non métallique *i.e.* ionique, covalente ou intermoléculaire, on peut utiliser le modèle du **crystal parfait** pour étudier les structures des solides.

#### A . Structure ionique

Les **structures ioniques** sont les structures des solides cristallins où les entités chimiques ont ..... Les entités chimiques du cristal ne sont donc pas considérées comme des atomes mais comme .....

##### 1 . Chlorure de sodium

C'est le cas du sel  $NaCl$  pour lequel le sodium, métal ..... électropositif ( $\chi=0,9$ ) a une forte tendance à perdre son électron alors que le chlore, ..... très électronégatif ( $\chi = 3,1$ ) a une forte tendance à gagner un électron.



*Objectif* : Déterminer à l'aide du modèle du cristal parfait, la masse volumique du chlorure de sodium dont la valeur théorique est :  $\rho_{NaCl} = 2,17 \text{ kg.L}^{-1}$  (*Handbook 2010*).

On admettra que la maille du sel est un **cfc** mais on ne sait pas comment sont organisés les ions sodium et chlorure au sein de la maille. Chaque point de l'espace où il est censé y avoir une entité chimique (atome, ion, molécule) est appelé .....

On ne peut bien sûr pas considérer pour le sel que toutes les entités sont identiques, on doit considérer que sur chaque site, se trouve soit un cation  $Na^+$ , soit un anion  $Cl^-$ .

$$\text{On donne } r_{Na^+} = 0,99 \text{ \AA} , r_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA} , M_{NaCl} = 58,44 \text{ g.mol}^{-1}$$

➤ Modèle n°1 : Alliage de substitution type cfc avec 50% de  $Na^+$ , 50% de  $Cl^-$

Dans ce modèle, le rayon ionique moyen vaut :  $r_{moy} = \frac{r_{Na^+} + r_{Cl^-}}{2} = 1,4 \text{ \AA} \Rightarrow a = \frac{4r_{moy}}{\sqrt{2}} = \text{ \AA}$

$$\text{D'où } \rho_{NaCl} = \frac{2M_{NaCl}}{N_A a^3} \approx \text{ kg.L}^{-1} \text{ (.....\% d'erreur).}$$

On multiplie  $M_{NaCl}$  par 2 car il faut ... atomes par maille cfc, ...  $Na^+$ , ...  $Cl^-$ .

✗ Ce modèle 1 est ....., le chlorure de sodium n'est pas un alliage.

## 2. Site octaédrique O

Etant donné la structure de la maille cfc, l'espace vide (26%) peut être occupé par d'autres entités chimiques de rayon plus faible que le rayon des entités qui occupent la maille. Ces zones de l'espace vide, sont appelés **sites interstitiels**. Il en existe plusieurs dans la maille cfc.

Les plus importants sont les **sites** ..... pour lequel l'entité chimique plus petite viendra se loger dans les espaces vides en s'entourant de ... entités de la maille cfc.

Un **octaèdre** régulier est une .....

➤ Localisation et dénombrement des sites octaédriques :

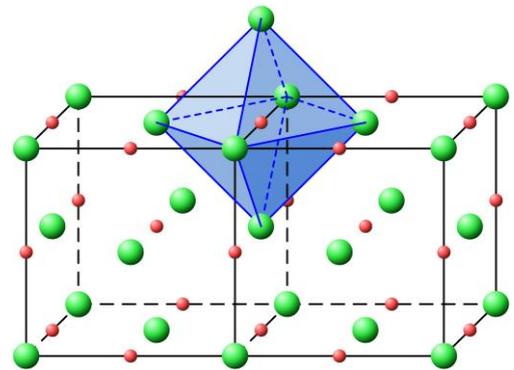
Le site octaédrique le plus simple à trouver est .....

Chaque maille cfc possède ... site octaédrique en son centre.

Les autres sont les ..... de la maille. On en compte donc une pour chaque arête soit ... mais chacun de ces douze sites O est partagé par ... mailles donc elles ne comptent qu'un .....

On dénombre donc :

sites octaédriques par maille cfc.



➤ Modèle n°2 : maille cfc de  $Cl^-$  avec la totalité des sites octaédriques occupés par des  $Na^+$

Avec ... ions chlorure par maille et ... ions sodium insérés dans les ... sites octaédriques, la ..... du solide est respectée : autant de cations que d'anions.

La maille cfc est donc définie par les .....

Si le contact se fait entre les  $Cl^-$  selon la petite diagonale :  $a = \frac{4r_{Cl^-}}{\sqrt{2}} = \text{ \AA}$

$$\text{D'où } \rho_{NaCl} = \frac{4M_{NaCl}}{N_A a^3} \approx \quad \text{kg.L}^{-1} \text{ (.....\% d'erreur).}$$

✓ Ce modèle 2 est ....., toutefois, il semble qu'il subsiste un écart encore conséquent due à une ....., le calcul du paramètre de maille est incorrect, il faut donc le recalculer correctement en modifiant la relation de tangence.

### 3. Habitabilité du site O

En plaçant des ions sodium  $Na^+$  dans les sites interstitiels, cela décale les ions chlorure  $Cl^-$ , de ce fait, la tangence entre les ions  $Cl^-$  selon la diagonale d'un carré n'est **plus vraie**.

La tangence est **selon** .....

$$a =$$

D'où  $a =$   $\overset{\circ}{\text{Å}}$  et donc :

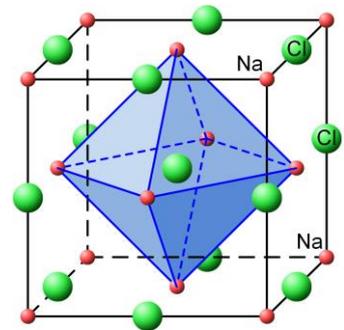
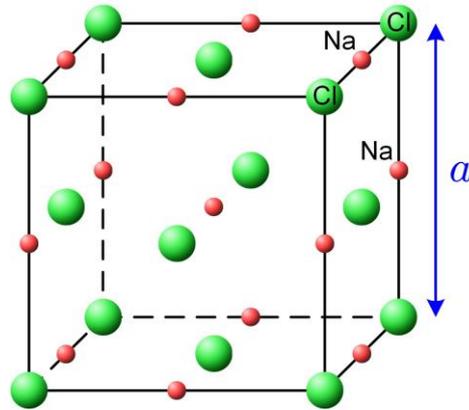
$$\rho_{NaCl} = \frac{4M_{NaCl}}{N_A a^3} \approx \quad \text{kg.L}^{-1} \text{ ( \quad \% d'erreur, on s'en contentera).}$$

✓ Ce modèle 2 est ..... en tenant compte que .....

La présence des ions  $Na^+$  écarte la maille qui n'est plus aussi compact qu'un cubiques faces centrées sans site O occupé, c'est pourquoi le sel est ..... que le cuivre.

La structure du sel contient une symétrie entre les ions sodium et les ions chlorure *i.e.* elle peut être "renversée" : une translation de  $a/2$  donne une nouvelle maille *i.e.* un motif qui peut se répéter à l'infini où les rôles de  $Na^+$  et  $Cl^-$  sont inversés *i.e.* ....

*Salviati* : Dans les exercices, on cherche régulièrement à inverser le point de vue entre les différentes entités d'une structure.



## B. Structure covalente

Les **structures covalentes** sont les structures des solides cristallins où les entités chimiques sont des ..... appartenant aux non-métaux.

Il en existe relativement peu à l'état naturel à part **la silice et le carbone**.

### 1. Le diamant

Le diamant est un **solide covalent** composé uniquement d'atomes de .....

- 1) Comme dans une molécule, chaque atome de carbone forme 4 liaisons **directionnelles**, chacune avec un autre carbone formant ainsi une ..... de carbone.
- 2) Le diamant est le cristal le plus ....., il est utilisé pour découper les pierres précieuses.
- 3) C'est un excellent ....., il conduit l'électricité  $10^{18}$  fois moins bien que le cuivre.
- 4) C'est un excellent ....., il conduit "le chaud" ou "le froid" 5 fois mieux que le cuivre qui est pourtant un très bon conducteur de la chaleur.

*Objectif* : Déterminer la structure cristalline du diamant qui doit être cohérente avec les données ci-dessous et en déduire une explication aux propriétés 1 à 4 ci-dessus.

*Données expérimentales* :

- Longueur de la liaison  $C-C$  :  $\ell = 154$  pm
- Paramètre de maille :  $a = 357$  pm
- Masse volumique du diamant :  $\rho = 3,51 \text{ kg.L}^{-1}$



D'abord, la longueur de liaison donne le rayon atomique du carbone :

D'après le modèle du cristal parfait,  $r_C = \frac{\ell}{2} =$  pm = nm = Å

Ensuite, la masse volumique pour une maille cubique est telle que :

$$m_{\text{maille}} =$$

avec  $Z$  le nombre d'atomes par maille et  $M_C = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$  la masse molaire du carbone

On en déduit le nombre d'atomes dans la maille du diamant :  $Z =$   $\approx$  et non 4.

➤ Modèle n°3 : maille cfc de  $C$ , 4 atomes par maille, contact selon la diagonale du carré

$$a = \frac{4r_C}{\sqrt{2}} = 2,18 \text{ Å} = 218 \text{ pm} \neq 357 \text{ pm}. \text{ On ne retrouve pas la valeur expérimentale.}$$

\* Ce modèle 3 est **incorrect** car la population et le paramètre de maille sont faux.

➤ Modèle 4O : maille cfc de  $C$  avec la **totalité** des sites O occupés par des  $C$

Dans **cette** configuration, il y aura :

$Z =$  ... atomes par maille cfc + ... atomes dans les sites O = ... atomes par maille (correct)

Dans cette configuration, on peut penser que la tangence se fait selon une arête du cube comme dans la structure du sel :  $a =$  pm 357 pm.

\* Ce modèle 4O est ..... car la valeur de  $a$  ne correspond pas aux données malgré une population **correcte** de 8 atomes de carbone par maille.

## 2. Site tétraédrique T

Il existe d'autres sites interstitiels que les sites O dans la maille cfc appelés **sites** .....

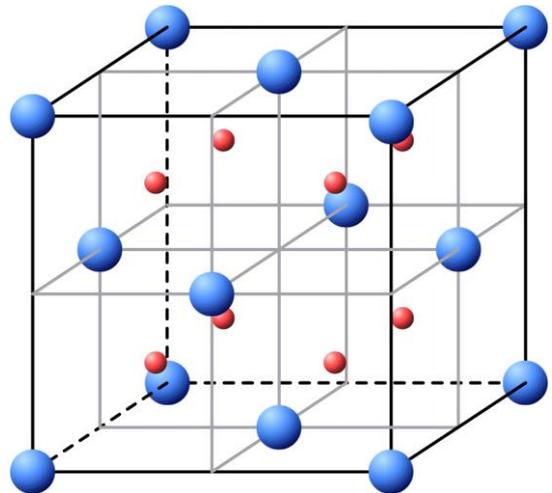
Un **tétraèdre** régulier est une .....

Localisation et dénombrement :  $\text{CaF}_2$  : [VESTA.exe](#)

Les sites tétraédriques sont situés au  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  ..... On en compte donc ... pour chacune des ... diagonales soit ... **sites tétraédriques par maille cfc**, pas de site comptant un quart ou un demi.

➤ Modèle 4T : maille cfc de C avec la **totalité** des sites T occupés par des C

Dans cette configuration, la **tangence se fait selon la grande diagonale du cube** entre 2 atomes de carbone. Les centres du carbone sur une face et du carbone du site T sont à une distance qui vaut le quart de la grande diagonale :



$$\text{A.N. } a = \frac{\dots \times \dots}{\sqrt{\dots}} = \dots \text{ pm}$$

On trouve ..... de  $a$  sauf qu'en calculant le nombre d'atomes :

$$Z = \dots \text{ atomes cfc} + \dots \text{ sites T} = \dots \text{ atomes par maille}$$

\* Ce modèle 4T est ..... car il y a trop d'atomes de carbone, 12 au lieu de 8.

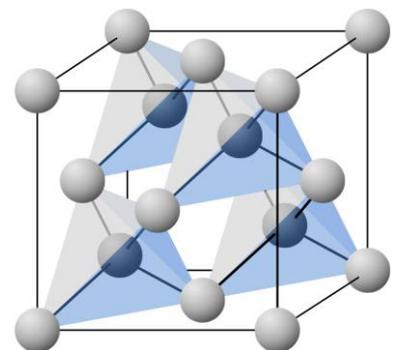
➤ Modèle 5 : maille cfc de C avec ..... des sites tétraédriques occupés par des C

Dans cette configuration, il y aura :

$$Z = \dots \text{ atomes par maille cfc} + \dots \text{ atomes dans les sites T} \\ = \dots \text{ atomes par maille}$$

Le calcul du paramètre de maille reste le même que pour le modèle 4T. Le diamant possède cette structure-là avec :

$$a = \dots = \frac{\dots \times \dots}{\sqrt{\dots}} = \dots \text{ pm}$$



✓ Ce modèle 5 est **correct** car la population de 8 et le calcul de  $a$  sont corrects.

➤ Explications des propriétés (haut de la page 11) :

1)2) Chaque atome de carbone forme bien 4 liaisons ..... comme dans une molécule : environnement ..... pour chaque carbone ce qui le rend très dur.

3)4) Chaque carbone possède sa couche externe saturée donc aucun électron n'est libre, ils sont tous **liés** : les 2 électrons de la couche interne  $1s$  sont "attachés" au noyau de l'atome, les 4 électrons des sous-couches externes  $2s/2p$  sont utilisés dans les liaisons covalentes.

La conséquence est la ..... à **transmettre l'électricité** à cause de l'absence d'électrons libres et la ..... à **transmettre la chaleur** à travers le cristal.

### 3. Compacité du diamant

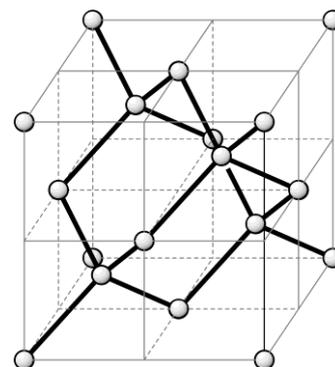
@Simplicius La **dureté** du diamant n'a rien à voir avec sa **densité**.

En effet, il est moins dense que le cuivre ou le fer : 3,51 contre 8,96 et 7,87  $\text{kg.L}^{-1}$ .

Pourtant lorsqu'il est bien affuté, le diamant peut découper tous les métaux alors que l'inverse est impossible, il est très difficile de ..... du diamant.

*Sagredo* : Le diamant possède 8 atomes par maille alors que le cuivre n'en possède que 4, pourquoi le diamant est-il moins dense ?

*Salviati* : La masse volumique est une combinaison du nombre d'atomes par maille, du volume lié au paramètre de maille et de la masse molaire. La quantité de vide présent dans la structure joue un rôle important et le cfc simple est **plus compact** donc plus dense que le cfc avec la moitié des sites T occupés.



Le volume occupé par 8 entités vaut

Le volume de la maille cubique est celle d'un cube de côté  $a$ .

$$C = \frac{\text{volume occupé}}{\text{volume de la maille}} =$$

Le diamant est bien ..... que les métaux type cfc car il est composé de .....% de vide, nouvelle dédicace à Aristote et à Descartes, cela explique en partie la densité plus faible du diamant devant celle des métaux. Cela dit, le diamant reste relativement dense tout de même puisqu'..... étant plus dense que l'eau.

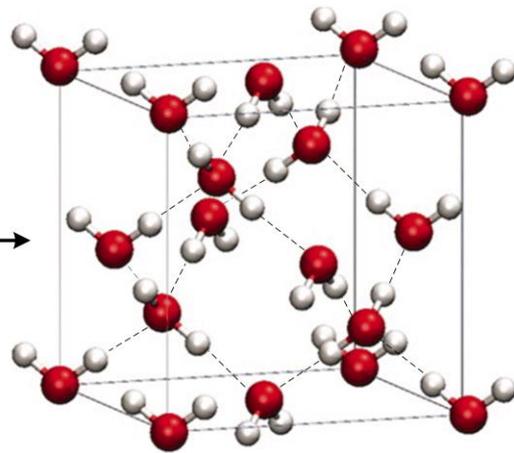
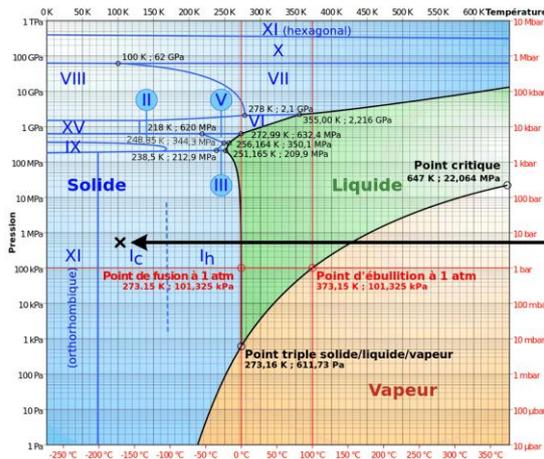
*Salviati* : Les structures covalentes et ioniques ne sont pas toutes des cfc, il existe le cubique centrée (cc), l'hexagonal compact (hc), etc... avec pour chacun, des sites octaédriques, tétraédriques, cubiques, etc... dont le nombre et la position diffèrent.

## C. Structure moléculaire

Les solides moléculaires peuvent aussi être modélisées par un **crystal parfait** en plaçant ..... sur les **sites** de la maille, centrées sur leur atome principal.

### ➤ Liaisons hydrogène :

Comme les liaisons covalentes *i.e.* intramoléculaires entre atomes non métalliques, la liaison hydrogène est **directionnelle**, elle s'aligne dans l'axe de la liaison covalente associée : dans l'eau, les 3 atomes O, H et O de la liaison O–H··O sont alignés.



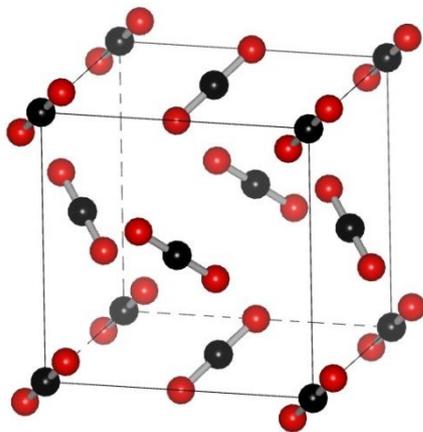
L'eau cristallise naturellement en hexagonal compact noté Ih, mais autour de  $-115^{\circ}\text{C}$ , elle change de **variété allotropique** pour prendre une structure diamant *i.e.* cfc avec moitié des sites *T* occupés noté Ic.

L'aspect tétraédrique de chaque molécule d'eau est logique car chaque atome d'oxygène forme ... **liaisons covalentes** O–H avec les hydrogènes **intramoléculaires** et ... **liaisons hydrogène** O··H avec des hydrogènes **intermoléculaires** grâce aux 2 doublets non liants.

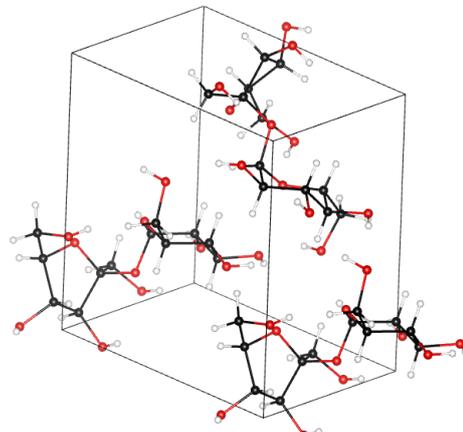
Plus de détail sur l'eau ici : <https://sagascience.cnrs.fr/doseau/decouv/proprie/liaisonHydro.html>

### ➤ Liaisons de Van der Waals : ..... : pol./pol., ..... : pol./apol., ..... : apol./apol.

Les liaisons de VdW sont **non directionnelles** comme les liaisons métalliques.



Structure de la carboglace (cfc)



Structure du sucre (monoclinique)

<http://www.crystallography.net/3500015.html>

➤ Tableau récapitulatif des liaisons :

liaison	entités	directionnalité	énergie de liaison (en kJ.mol <sup>-1</sup> )
métallique			50 à 850 (fer : 416, cuivre : 337)
covalente			200 à 800 (diamant : 717)
ionique			500 à 1000 (NaCl : 769)
hydrogène			10 à 60 (ammoniac : 35, eau : 51)
Van der Waals			0,5 à 50 (voir chapitre I page 17)

*Les liaisons intermoléculaires sont 10 fois plus faibles que les autres liaisons, c'est pourquoi leurs températures de fusion et d'ébullition sont bien plus basses.*

## IV .Alliages d'insertion

Les alliages d'insertion concernent à nouveau les structures **métalliques**.

Dans les structures **métalliques** type cfc, il est difficile de modifier le paramètre de maille si bien que la tangence reste imposée selon la diagonale d'un carré :

Soit  $r$  le rayon du site de la maille,  $r_o$  celui du site O et  $r_T$  celui du site T.

➤ Habitabilité des sites octaédriques :

Lorsque le site O est occupé, si le cfc est éclaté comme pour le sel alors

Pour empêcher la modification du paramètre de maille, il faut que . D'où :

...

Le rayon maximal  $r_o$  du site octaédrique au-delà duquel le paramètre de maille est modifié et la structure n'est plus un alliage d'insertion est appelé .....

➤ Habitabilité des sites tétraédriques :

Lorsque le site T est occupé, si le cfc est éclaté comme pour le diamant alors

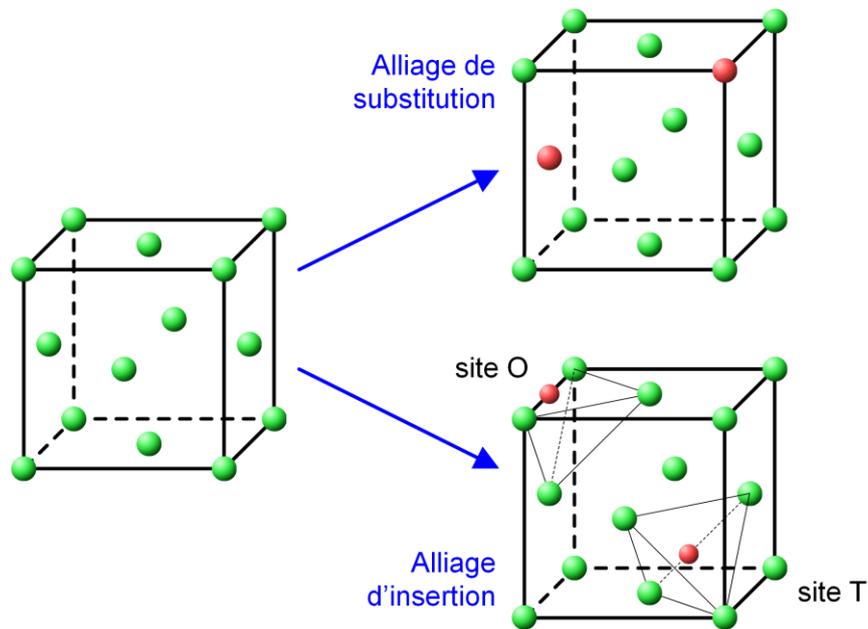
Pour empêcher la modification du paramètre de maille, il faut que . D'où :

...

Le rayon maximal  $r_T$  du site tétraédrique au-delà duquel le paramètre de maille est modifié et la structure n'est plus un alliage d'insertion est appelé .....

Soit  $r_i$  le rayon d'une entité chimique que l'on veut rajouter dans une maille cfc :

condition	structure
	alliage d'insertion avec site T occupé
	alliage d'insertion avec site O occupé
	alliage de substitution



## Table des matières

I . Structure cristalline .....	1
II . Structure métallique .....	2
A . Le cristal parfait.....	3
1 . Description du modèle .....	3
2 . Maille cubique faces centrées .....	4
3 . Propriétés de la maille cfc .....	5
4 . Résolution du problème.....	6
B . Limites du modèle .....	6
1 . Modèle de Drude (1900) .....	6
2 . Défauts cristallins.....	7
III . Structure non métallique.....	8
A . Structure ionique .....	8
1 . Chlorure de sodium .....	8
2 . Site octaédrique O.....	9
3 . Habitabilité du site O .....	10
B . Structure covalente .....	10
1 . Le diamant .....	10
2 . Site tétraédrique T.....	12
3 . Compacité du diamant .....	13
C . Structure moléculaire .....	14
IV . Alliages d'insertion.....	15
Table des matières.....	17