



UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR SAIDA

Faculté des Sciences – Département de Chimie



Polycopié

Chimie Structurale

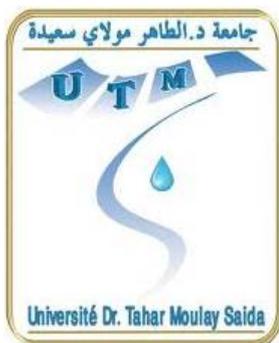
Licence Chimie Inorganique

Dr. MEDJAHED Baghdad

Maitre de Conférences B



Octobre 2016



UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR SAIDA
Faculté des Sciences – Département de Chimie



Polycopié

Chimie Structurale

Licence Chimie Inorganique

Dr. MEDJAHED Baghdad

Maitre de Conférences B

Octobre 2016

Avant propos

Ce cours est destiné aux étudiants de la Licence Chimie Inorganique ainsi qu'aux étudiants voulant assimiler des notions de base sur la cristallographie. Il constitue un traité général des principes de la chimie structurale aidant l'étudiant à comprendre et assimiler les notions déjà acquises dans le cours.

L'étude des différents types de structures est précédée par des définitions nécessaires qui sont présentées afin de mieux assimiler les données correspondant à chaque type de structure cristalline.

Les propriétés des composés solides dépendent de leur structure cristalline et donc des liaisons qui assurent la stabilité de l'édifice cristallin, c'est sur cette base qu'on a classé les structures cristallines en groupes suivants :

Structures métalliques, ioniques, covalentes et moléculaires.

Chaque chapitre est illustré par des exemples et des structures typiques afin d'assimiler les notions théoriques correspondantes et de pouvoir faire une description de la maille élémentaire dans chaque cas.

Enfin pour compléter cette contribution à la cristallographie, un dernier chapitre a été consacré à l'étude des différents types de défauts dans les cristaux.

La dernière partie, de ce support de cours, est constituée de quelques exercices suivis de leurs corrigés où des exemples et des applications sont présentés afin de mieux assimiler les notions théoriques acquises pour chaque type de structure.

Dr MEDJAHED Baghdad

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Systèmes cristallins et cohésion dans les cristaux	2
I.1 Introduction	2
I.2 Etat cristallin	2
I.3 Maille, systèmes cristallins et réseaux de Bravais.....	3
I.4 Structure cristalline	6
Chapitre II : Structures métalliques	7
II.1 Introduction	7
II.2 Définitions	
II.2.1 Compacité	8
II.2.2 Coordinence	8
II.2.3 Nombre de sphères par maille	8
II.2.4 Masse volumique	8
II.2.5 Relation entre dimensions de la maille et taille des atomes	9
II.3 Sites interstitiels	9
II.4 Etude des structures compactes.....	11
II.4.1 Etude de la structure cubique faces centrées CFC	11
II.4.2 Etude de la structure Hexagonale compacte HC	12
II.5 Etude de la structure cubique centrée semi compacte (CC)	14
Chapitre III : Structures ioniques	16
III.1 Introduction	16
III.2 Structures ioniques de type AB	16
III.2.1 Structure type chlorure de césium CsCl	16
III.2.2 Structure type chlorure de sodium NaCl.....	17
III.2.3 Structure type ZnS (blende).....	20
III.2.4 Structure de type ZnS (Wurtzite)	22
III.2.5 Structure de type NiAs	23
III.3 Structures ioniques de type AB ₂	24
III.3.1 Structure de type Fluorine CaF ₂	24
III.3.2 Structure de type Rutile TiO ₂	25
III.4 Energie réticulaire d'un solide ionique	26
III.4.1 Définition	26
III.4.2 Détermination par la méthode de Born-Haber	26
Chapitre IV : Structures covalentes	28
IV.1 Introduction	28
IV.2 Exemple de structure bidimensionnelle: le graphite	28
IV.3 Structure du diamant	29
Chapitre V : Structures moléculaires	30
V.1 Introduction	30
V.2 Exemples de structures moléculaires	31

Chapitre VI : Les défauts dans les cristaux	32
VI.1 Introduction	32
VI.1 Les défauts ponctuels.....	33
VI.3 Défauts de Frenkel et de Shottky	34
VI.4 Les défauts linéaires ou dislocations (Dimension 1).....	34
VI.5 Les défauts surfaciques (Dimension 2)	35
VI.6 Les défauts volumiques (Dimension 3).....	36
Exercices corrigés	39
Bibliographie générale	52

INTRODUCTION GENERALE

La cristallographie est la partie de la chimie physique qui décrit la disposition dans l'espace des espèces constitutives d'un solide cristallin. La caractéristique principale de l'état cristallin est la périodicité.

À la suite des travaux de William et Lawrence Bragg (Prix Nobel de Physique 1915), l'état cristallin est défini par un arrangement ordonné et périodique à l'échelle atomique.

C'est sur cette périodicité spatiale que repose toute la théorie traditionnelle de la cristallographie, à laquelle sont associées des définitions fondamentales présentées dans le premier chapitre.

Les particules constituantes du solide cristallin peuvent être des atomes (cas des cristaux métalliques et des cristaux covalents), des ions (cristaux ioniques) ou des molécules (cristaux moléculaires).

Les notions présentées dans ce polycopié permettront de définir des grandeurs et d'étudier les caractéristiques ainsi que les propriétés des différents types de structures cristallines.

Au fait, les cristaux réels contiennent toujours un certain nombre de défauts ou singularités en quantité variable. La présence et le nombre de défauts dépend du type de liaison chimique, de la pureté du cristal, de la méthode de préparation, ainsi que des traitements thermiques et/ou mécaniques subis. Dans le dernier chapitre, nous passons en revue les différents types de défauts pouvant affecter l'ordre cristallin et jouant donc un rôle capital sur les propriétés optiques, électriques et mécaniques des cristaux.

CHAPITRE I : Systèmes cristallins et cohésion dans les cristaux

I.1 Introduction

On peut différencier les matériaux selon leurs propriétés caractéristiques (structurales, mécaniques), il existe des matériaux fonctionnels possédant une ou des propriétés de type électrique, électronique, optique et/ou magnétique.

Au niveau de l'arrangement des espèces constitutives de la phase solide, on distingue :

a- Les matériaux cristallisés : les espèces constitutives (atomes, ions ou molécules) sont disposées régulièrement suivant un réseau tridimensionnel, obéissant à un ordre à grande distance. La matière peut être polycristalline. Un échantillon est alors constitué de cristaux accolés et l'ordre cristallin s'arrête aux lieux dits « joints de grains », c'est le cas par exemple des métaux, des alliages et des céramiques. Au contraire, un monocristal de diamant possède une forme polyédrique limitée par des faces planes. L'état cristallin est l'état solide normal des corps purs (état stable).

b- Les matériaux amorphes : Dans ce cas l'ordre à grande distance n'est pas réalisé. C'est le cas des verres et d'une grande partie des plastiques (matériaux polymères). L'état amorphe est un état métastable de l'état solide.

I.2 Etat cristallin

Un milieu cristallin peut être décrit comme étant engendré par la répétition infinie et périodique, suivant trois directions non colinéaires et non coplanaires de l'espace, d'un atome ou groupe d'atomes (ce groupe pouvant être constitué d'atomes de même nature chimique ou de natures différentes). Le groupe d'atomes qui engendre par des translations la totalité de la structure cristalline est le **motif** et les extrémités des vecteurs de translation forment un ensemble de points que l'on nomme les nœuds d'un **réseau**. L'association motif-réseau est typique de l'état cristallin. Cette définition est celle de l'état cristallin parfait. En réalité, les milieux cristallins présentent toujours des imperfections, des défauts.

I.3 Maille, systèmes cristallins et réseaux de Bravais

La périodicité du milieu cristallin peut être comparée à celle que l'on observe sur un papier peint. Il y a plusieurs façons de définir cette figure, comme il y a plusieurs façons de choisir les directions de répétition. Mais quelle que soit la manière dont la figure de base est choisie, sa répétition engendrera le dessin du papier.

1.3.1 Maille élémentaire

La maille est le plus petit parallélépipède construit à partir d'une origine et des 3 vecteurs de translation a , b et c (repère direct). La maille est donc définie par 6 paramètres (3 longueurs et 3 angles (figure 1)). Les translations sont choisies de façon à passer du motif à un motif identique dans le cristal. Ce motif peut être, un atome, une molécule ou un groupement d'atomes, de molécules ou d'ions. Le motif est électriquement neutre. Il correspond dans la majorité des cas à la formule chimique (unité ou groupe formulaire). Le choix du groupe de translation doit permettre de constituer le cristal en entier si on applique ce groupe à la maille.

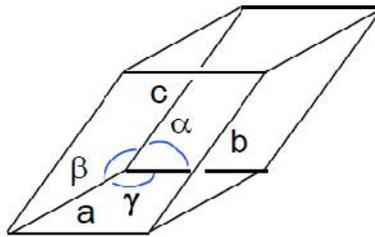


Fig 1. Paramètres de maille : 3 longueurs (a , b , c) et 3 angles (α , β , γ).

Ayant défini une maille d'origine O , on peut définir l'ensemble des points O' tels que :

$$\overrightarrow{OO'} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}$$

avec n , m et p des entiers relatifs. Les points O' sont appelés des **nœuds**

Les coordonnées d'une particule, notées (x, y, z) , sont définies dans la base (O, a, b, c) et sont sans dimension. Elles sont comprises entre 0 et 1.

1.3.2 Systèmes cristallins et types de réseaux

A chaque type de maille élémentaire (caractérisé par certaines relations entre les paramètres de maille) est associé un système cristallin. On distingue 7 systèmes cristallins.

De plus, on peut définir 4 types de réseau, caractérisés par le mode de répartition des nœuds dans la maille : type « primitif » P ; type « centré » I, type « toutes Faces centrées » F, type « 2 faces opposées centrées » C.

Une maille simple est dite primitive et notée P si elle contient 1 nœud par maille (8 nœuds comptant en propre pour $1/8$ dans la maille soit $8 \times 1/8 = 1$ nœud par maille). Ici, les seules translations de réseau sont les combinaisons linéaires des 3 vecteurs de base a , b et c .

Pour définir toute la symétrie du cristal, il est parfois nécessaire de prendre une maille multiple contenant 2 ou 4 nœuds par maille.

Ainsi une maille contenant 2 nœuds par maille avec un nœud aux sommets de la maille et un nœud au centre de la maille est dite maille centrée, notée I.

Pour ce type de réseau, il faut rajouter la translation $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Ainsi, à tout atome de coordonnées (x,y,z) on retrouvera un atome de même nature chimique dans la maille avec les coordonnées $(x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2})$.

Une maille contenant 2 nœuds par maille avec un nœud aux sommets de la maille et un nœud sur 2 faces centrées ($2 \times \frac{1}{2} = 1$) est dite maille à 2 faces centrées et notée C.

Enfin, une maille contenant 4 nœuds par maille avec un nœud aux sommets de la maille et 3 nœuds sur les 6 faces centrées ($6 \times \frac{1}{2} = 3$) est dite maille à faces centrées notée F.

Ici, il faut rajouter les translations $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ et $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. De ce fait, tout atome de coordonnées (x,y,z) se retrouve dans la maille avec les coordonnées $(x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z)$, $(x+\frac{1}{2}, y, z+\frac{1}{2})$ et $(x, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2})$.

Si l'on combine les 7 systèmes cristallins aux 4 types de réseaux possibles (tous les modes de réseaux ne sont pas compatibles avec la symétrie des systèmes), on définit 14 réseaux dits réseaux de Bravais (récapitulés dans le tableau suivant). Ainsi pour le système cubique, il n'existe que les 3 modes P, I et F. Pour le système hexagonal, il n'existe que le mode P.

Tableau 1 : Les sept systèmes cristallins et les réseaux de Bravais

Système cristallin	Paramètres de maille	Maille	Mode de réseaux possibles (14)
Triclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \chi \neq 90^\circ$	parallélépipède quelconque	P
Monoclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \chi \neq 90^\circ$	prisme droit à base parallélogramme	P, C
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \chi = 90^\circ$	parallélépipède trirectangle	P, I, F, C
Quadratique	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \chi = 90^\circ$	prisme droit à base carré	P, I
Cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \chi = 90^\circ$	Cube	P, I, F
Rhomboédrique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \chi \neq 90^\circ \text{ et } < 120^\circ$	rhomboèdre	R
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \chi = 120^\circ$	prisme droit à base losange	P

Dans le cadre de ce cours, on se limitera aux systèmes cubiques et hexagonaux.

I.4. Structure cristalline

Un cristal est formé d'un réseau de nœuds et de motifs. Ces derniers sont constitués de particules chimiques (ions simples ou complexes, atomes, molécules). Dans les systèmes cristallins de haute symétrie (cubique, hexagonal) les atomes sont le plus souvent localisés aux nœuds du réseau, c'est à dire aux sommets et en d'autres points singuliers (centre et faces) de la maille. L'association réseau + motif donne la structure cristalline.

Dans la représentation des structures cristallines, les atomes ou ions seront considérés comme des sphères rigides (indéformables).

A chaque type de liaison chimique (métallique, ionique, covalente ou de van der Waals), correspond un type de cristal.

CHAPITRE II Structures métalliques

II.1 Introduction

Les métaux à l'état solide sont constitués de cristaux dans lesquels la cohésion est assurée par une liaison d'un type particulier appelée liaison métallique.

Dans un cristal métallique les électrons de valence des atomes sont délocalisés dans tout le cristal. Le métal peut être considéré comme un réseau régulier d'ions positifs assimilés à des sphères tangentes, baignant dans le nuage de leurs électrons de valence. L'ensemble reste constamment neutre.

Dans le cadre de ce cours, on se limitera aux systèmes cubique et hexagonal.

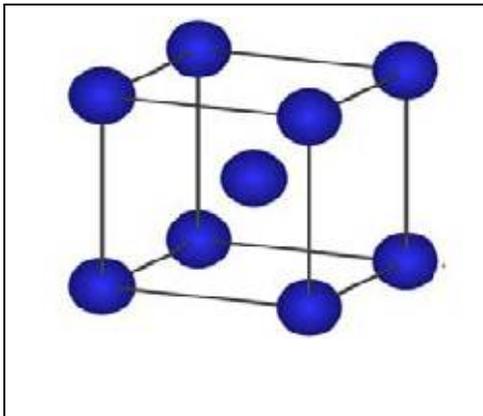


Fig 2 : Cubique

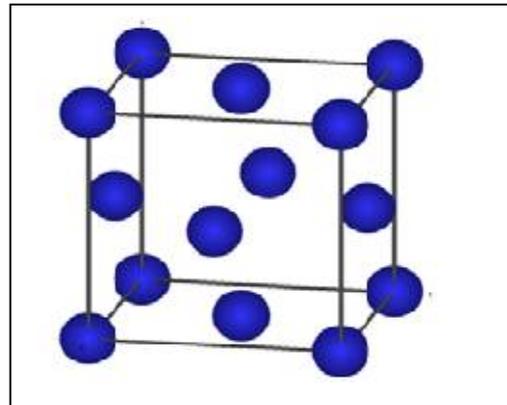


Fig 3 : Cubique Faces centrées

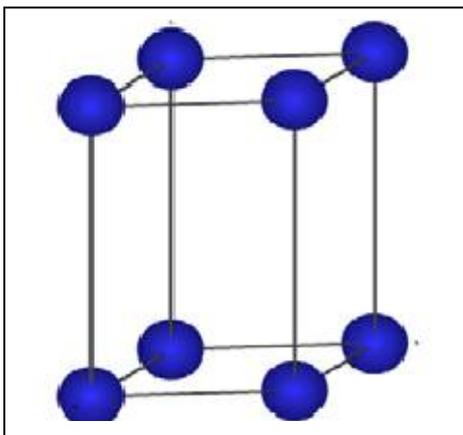


Fig 4 : Hexagonal

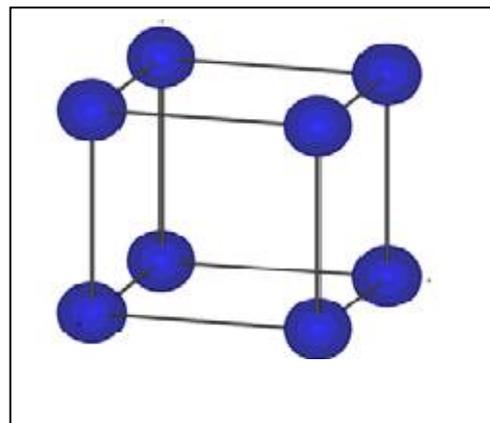


Fig 5 : Cubique

II.2 Définitions

II.2.1 Compacité

La compacité C d'un solide représente le rapport du volume noté V_p réellement occupé par les particules de matière (atomes, molécules, ions) sur le volume réellement occupé dans l'espace (V_m) d'une maille élémentaire.

La compacité est donc donnée par la relation : $C = V_p / V_m$ (1)

II.2.2 Coordinence (ou indice de coordination)

La coordinence ou indice de coordination I_C d'un atome ou d'un ion est le nombre de plus proches voisins. Ces derniers décrivent le polyèdre de coordination de l'atome central. Les valeurs les plus fréquentes de I_C sont : 4, 6, 8, 12.

$I_c = 4$ ———> Tétraèdre ;

$I_c = 6$ ———> octaèdre ou prisme droit à base triangulaire ;

$I_c = 8$ ———> cube ou antiprisme d'Archimède ;

$I_c = 12$ ———> icosaèdre ou cubooctèdre.

Pour dessiner ce polyèdre, il faut tracer les arêtes reliant 2 proches voisins.

Une structure métallique de compacité maximale correspond à une coordinence égale à 12.

II.2.3 Nombre de sphères par maille

La contribution d'une particule à la compacité dépend de la position qu'elle occupe dans la maille.

Tableau 2 : Contribution de la particule en fonction de sa position

Position	Sommet	Arête	Face	Intérieur
Contribution (%)	1 — (12,5%) 8	1 — (25%) 4	1 — (50%) 2	1(100%)

II.2.4 Masse volumique

Pour relier la masse volumique aux propriétés de structure, on peut se référer à la maille cristalline qui est un volume élémentaire dans lequel se positionnent les atomes dans une proportion identique à celle du composé défini. Dans les calculs, comme pour la compacité, on admet que les atomes sont des sphères rigides.

La masse volumique est donnée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{NM}{N_a V_m} \quad (2)$$

Avec : N le nombre de groupes formulaires (N étant un nombre entier nommé aussi multiplicité) ;

M étant la masse molaire du groupe formulaire ;

N_a est le nombre d'Avogadro.

Le rapport $M.N/N_a$ représente la masse des atomes contenus dans la maille de volume V_m (par exemple : $V_m = a^3$ pour les systèmes cubiques avec a : arête du cube).

Pour calculer la masse volumique, il faut donc connaître le type de structure, le mode d'empilement ainsi que les paramètres cristallins ou les rayons atomiques ou ioniques. Inversement la connaissance de la masse volumique mesurée expérimentalement et du volume de la maille élémentaire déterminé par diffraction des rayons X permet d'accéder au produit M.N.

II.2.5 Relation entre dimensions de la maille et taille des atomes (cas des systèmes cubiques)

Relation entre rayon métallique r et arête de maille a, directions où les sphères sont tangentes (au contact).

Tableau 3 : Relations entre le paramètre de la maille cubique a et le rayon r de la particule

Structure	Tangence suivant	Relation
Cubique simple (CS)	une arête	$a = 2r$
Cubique centrée (CC)	la diagonale du cube	$4r = a\sqrt{3}$
Cubique faces centrée (CFC)	la diagonale d'une face du cube	$4r = a\sqrt{2}$

II.3 Sites interstitiels

De façon générale, les sites sont les différentes positions que peuvent occuper les atomes dans la maille. Dans les structures compactes ou pseudo-compactes, les sites interstitiels désignent des positions particulières formées par les atomes ou ions principaux constituant la structure. Ces sites pourront être partiellement ou totalement occupés.

Les sites les plus fréquents sont :

Les sites tétraédriques (T), situés au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont les centres des quatre sphères tangentes entre elles.

Les sites octaédriques (O), situés au centre d'un octaèdre régulier dont les sommets sont les centres de six sphères tangentes entre elles.

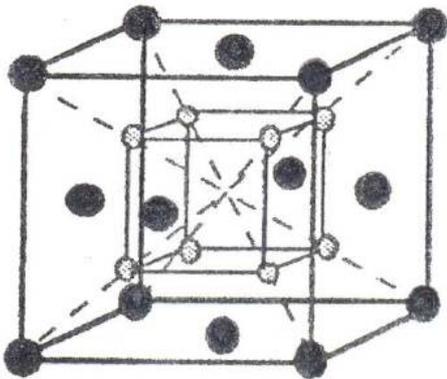
Dans les métaux, ces sites peuvent être occupés par des atomes de faibles dimensions (H, C, N ...) modifiant de manière significative certaines de leurs propriétés.

Pour une structure cubique à faces centrées (CFC), le centre du cube et chaque milieu d'une arête sont entourés par 6 atomes à égale distance placés aux sommets d'un octaèdre régulier.

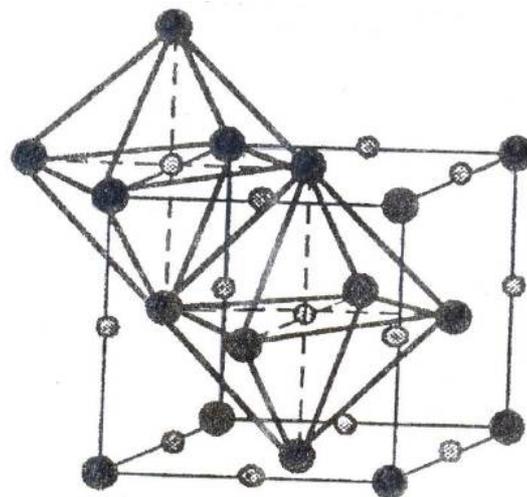
On appelle une telle position un site octaédrique et on définit pour elle un polyèdre de coordination : un octaèdre. Un site situé en milieu d'arête se partage entre 4 mailles.

Au total : $1 + 12 \times (1/4) = 4$ sites octaédriques par maille.

Une maille cubique peut être divisée en huit cubes d'arête $a/2$, les centres de ces cubes sont entourés par 4 atomes à égale distance placés aux sommets d'un tétraèdre régulier : on appelle une telle position un site tétraédrique et on définit pour elle un polyèdre de coordination : un tétraèdre. Au total, il existe donc huit sites tétraédriques par maille.



Sites tétraédriques



Sites octaédriques

Fig 6 : Position des sites tétraédriques et octaédriques dans la maille élémentaire CFC

II.4 Etude des structures compactes

Il existe deux structures de compacité maximale : structure Cubique Faces Centrées (CFC) et structure Hexagonale Compacte (HC).

Une structure métallique compacte est décrite comme un empilement de sphères rigides (impénétrables et indéformables (atomes assimilés à des sphères) assurant un remplissage maximal de l'espace.

On peut construire deux types d'empilements de plans de tassement maximal (penser à des balles de billard ou un étalage d'oranges).

En référence à la nature de la maille qui apparaît, ces deux types d'empilements sont nommés respectivement : structure cubique à faces centrées (séquence ABCABCABC...) et structure hexagonale compacte (séquence ABABAB...).

II.4.1 Etude de la structure cubique faces centrées CFC

Type d'empilement

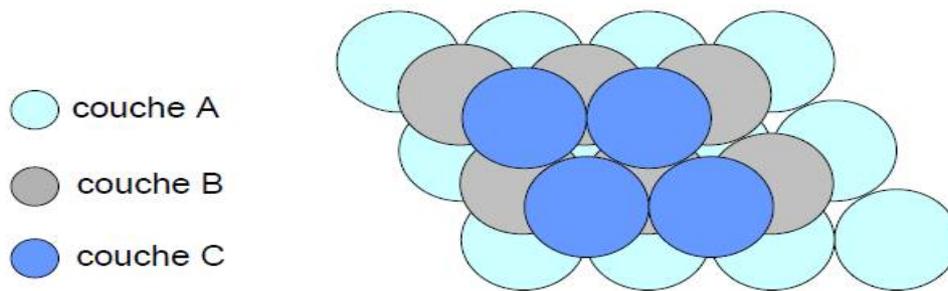


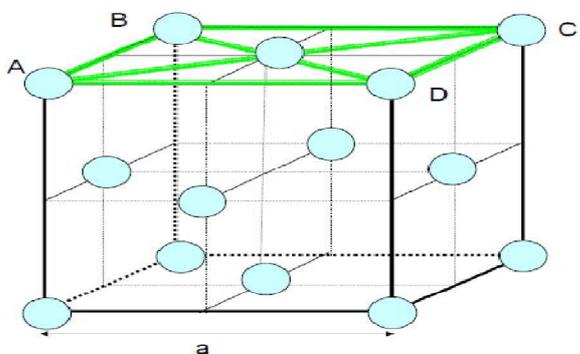
Fig 7 : Type d'empilement structure CFC

Les couches A, B et C sont constituées d'un même élément.

Empilement ABCABC.....



Cubique à faces centrées



— Plan de compacité

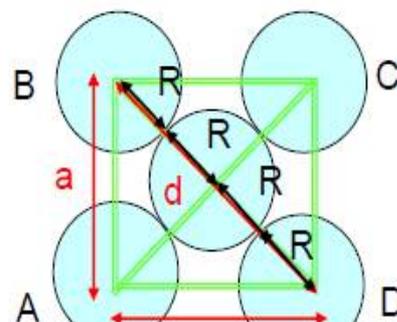


Fig 8 : Description de la maille – structure CFC –

Description :

a- Multiplicité :

On a : 1 atome à chaque sommet : $8 \times 1/8$

1 atome au centre de chaque face : $6 \times 1/2$

Donc, au total on a 4 atomes par maille.

b- Relation entre paramètre de la maille a (arête du cube) et R (rayon ionique de l'atome) :

Dans le plan de compacité, sur la petite diagonale (celle de la face du cube), on a :

$$4 R = a \sqrt{2} \quad (3)$$

c- Coordinence :

Dans le cas d'une structure CFC, la coordinence est égale à 12, c'est le nombre de plus proches atomes voisins à égale distance d'atome donné. Cette distance correspond à : $a \sqrt{2}/2$

d- Compacité : (notée C)

$$C = \frac{\text{Volume occupé par tous les atomes}}{\text{Volume de la maille}} = 0.74 \quad \Longrightarrow \quad C = 74\% \text{ soit } 26\% \text{ de vide}$$

On dit que le système est compact.

e- Masse volumique : (notée ρ)

La masse volumique est donnée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{N \times M}{N_a \times a^3} \quad (4)$$

Avec : N la multiplicité (nombre de motifs par maille)

M : Masse molaire atomique

N_a : Nombre d'Avogadro

A : Arête du cube (paramètre de la maille)

II.4.2 Etude de la structure Hexagonale compacte HC

Description de la maille HC : prisme droit à base losange (le tiers d'une maille à base hexagonale), un noeud à chaque sommet (la sphère centrée sur un tel noeud se partage entre 8 mailles) et un noeud intérieur à la maille se projetant, si l'on partage la base losange en deux triangles équilatéraux, au centre d'un de ces triangles.

Structure Hexagonale Compacte (HC) :

Nombre de sphères (d'atomes) par maille : $8 \times (1/8) + 1 = 2$.

- Type d'empilement

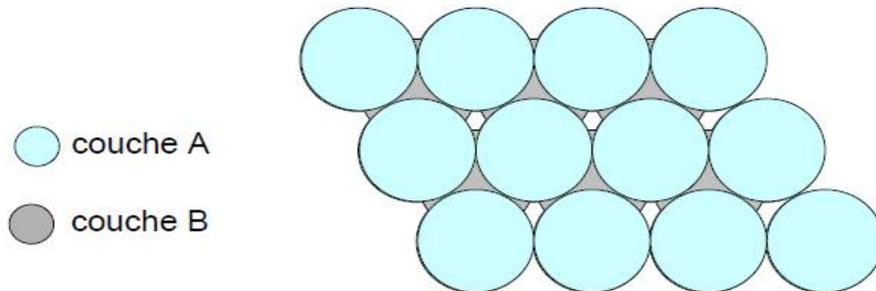


Fig 9 : Type d'empilement – cas d'une structure Hexagonale Compacte -

Les couches ABAB... sont constituées d'un même élément.

Empilement ABAB... \longrightarrow Structure Hexagonale Compacte

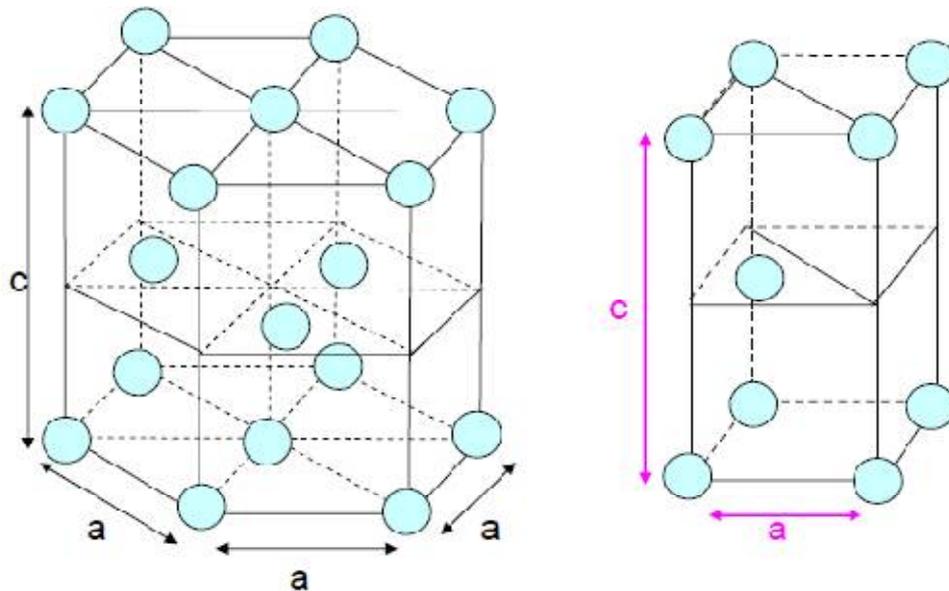


Fig 10 : Description de la maille

(A) : Prisme droit à base hexagonale

(B) : Prisme droit à base losange (1/3 de la maille)

Paramètres de la maille :

a : arête des bases hexagonales

c : hauteur de l'hexagone

- Nombre d'atomes par maille hexagonale :

1 atome à chaque sommet : $12 \times 1/6$

1 atome au centre des deux bases : $2 \times 1/2$

3 atomes au niveau de la hauteur $c/2$: 3×1

Au total, on a 6 atomes par maille (Multiplicité ou nombre de motifs par maille)

- Nombre d'atomes par prisme droit à base losange :

1 atome à chaque sommet : $8 \times 1/8$

1 atome à $c/2$: 1

Au totale, on comme multiplicité, dans ce cas, 2 atomes par maille élémentaire.

Compacité (74%) et coordinence (12) : les mêmes que celles de la structure CFC (même tassement des sphères, juste un glissement de plans).

II.5 Eude de la structure cubique centrée semi compacte (CC)

Description de la maille :

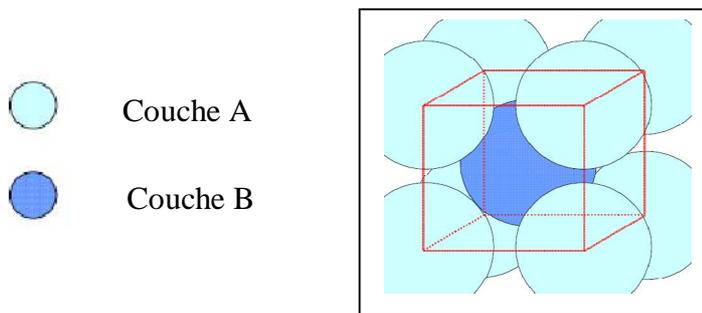


Fig 11 : Maille élémentaire – structure cubique centrée -

Les couches A et B sont constituées d'un même élément.

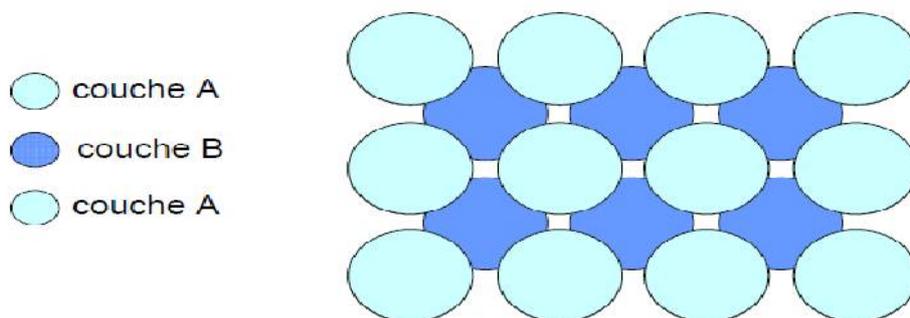


Fig 12 : Type d'empilement – structure cubique centrée -

L'empilement est de type ABAB.....

Chaque sphère est entourée de huit sphères équidistantes : coordinence ou indice de coordinence = 8 (plus faible que celle des structures CFC et HC).

Les sphères sont tangentes dans la direction de la diagonale du cube, d'où la relation entre le rayon métallique r et l'arête de maille a .

- Multiplicité

La maille élémentaire comporte 2 atomes : 1 au centre du cube et qui donc compte pour 1 et les 8 qui sont au sommet qui comptent pour $1/8$: $8 \times 1/8 = 1 + 1 = 2$.

- Compacité

Dans le cas d'une structure cubique centrée, la compacité est égale à 68% ce qui correspond à 32% de vide (plus faible que celle des structures CFC et HC - moindre tassement des sphères).

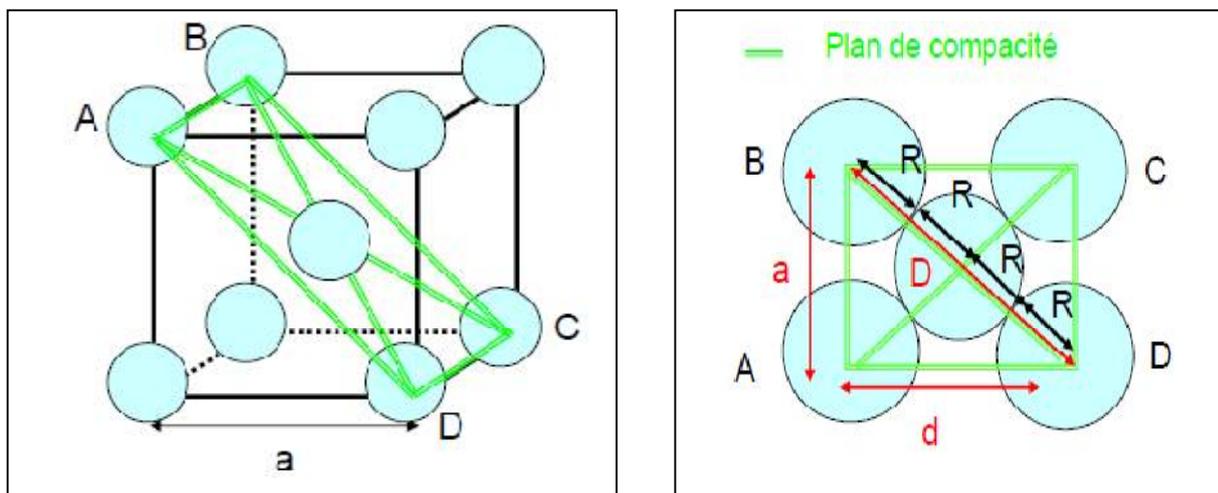


Fig 13 : Description de la maille - structure cubique centrée (CC)

- Relation entre le rayon ionique de l'atome R et le paramètre de la maille a :

a : arête du cube

R : rayon ionique de l'atome

d : diagonale de la face du cube ; $d = a\sqrt{2}$

D : diagonale du cube ; $D^2 = 3a^2$

$$\text{On a : } \left. \begin{array}{l} D = 4R \\ D = a\sqrt{3} \end{array} \right\} \Longrightarrow 4R = a\sqrt{3} \quad (5)$$

Chapitre III Structures ioniques

III.1 Introduction

Les cristaux ioniques se présentent sous forme de deux réseaux décalés l'un par rapport à l'autre : le réseau des cations et le réseau des anions. La stabilité du cristal ionique exige que l'édifice solide possède l'énergie la plus faible possible, ce qui se traduit par la mise en contact du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé, l'ensemble restant électriquement neutre.

Nous allons considérer quelques édifices ioniques comportant des ions simples et nous étudierons la stéréochimie des structures cubiques les plus importantes correspondant à des composés de formule MX ou MX₂, M étant un élément métallique qui donne le cation et X un élément non métallique qui donne l'anion.

Les solides étudiés seront supposés parfaits, c'est-à-dire que les ions seront supposés parfaitement sphériques. Ce qui revient à négliger la déformation des ions sous l'effet des autres ions du réseau.

Le caractère covalent partiel qui peut apparaître sera également négligé. Cela revient à prendre pour longueur de la liaison ionique la somme des rayons ioniques du cation et de l'anion: $d = r^+ + r^-$.

Les anions étant plus volumineux que les cations, ce sont eux qui imposent le type d'empilement, les cations se logent dans les interstices du réseau anionique.

III.2 Structures ioniques de type AB

III.2.1 Structure de type CsCl

- Description :

Les ions Cl⁻ forment un réseau cubique simple et les ions Cs⁺ occupent les centres des cubes (pour chaque maille).

Représentation :

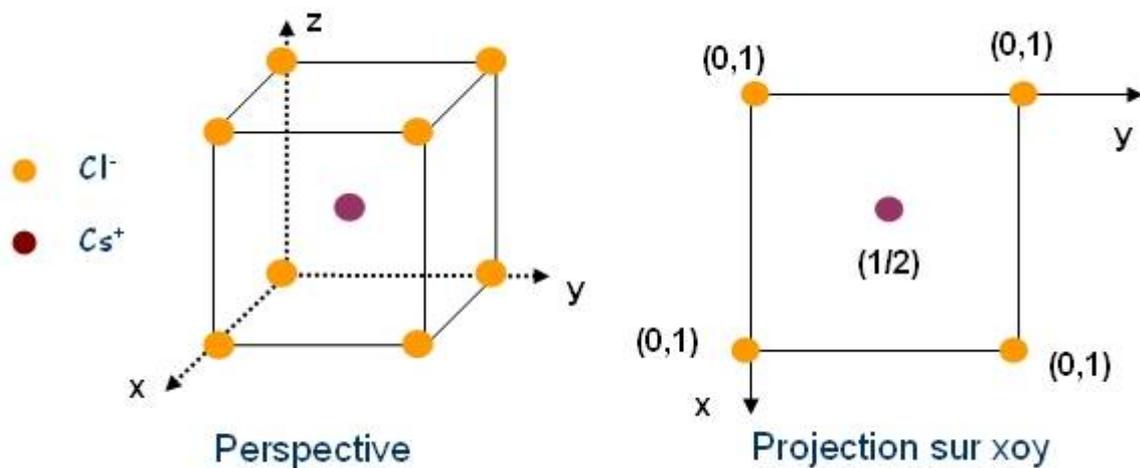
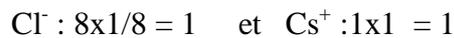


Fig 14 : Description de la mille Type CsCl

- Coordonnées réduites :



- Nombre de motifs par maille :



soit 1 motif CsCl / maille

- Coordinence : 8 : 8 (cubique).
- Condition géométrique de stabilité de la structure :

Soient r^+ et r^- les rayons ioniques du cation et de l'anion. La condition géométrique de stabilité tient compte de la tangence entre les ions. Ainsi, les ions de signes opposés sont tangents entre eux et les ions de même signe sont à la limite tangente entre eux.

La tangence des ions de signes opposés a lieu selon la diagonale du cube et se traduit par la relation :

$$a \frac{\sqrt{3}}{2} = r^+ + r^- \quad (6)$$

Celle des ions de même signe, généralement les anions, peut avoir lieu selon l'arête :

$$2r^- \leq a \quad (7)$$

D'autre part,

$$\frac{r^+}{r^-} \{ 1 \quad (8)$$

En combinant les relations (1), (2) et (3) on obtient :

$$0,732 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1 \quad (9)$$

C'est la condition géométrique pour avoir une structure où la coordinence = 8.

Tableau 4 : Exemples de structures de type CsCl

Composé	CsCl	CsBr	CsI	TiCl	TiBr
r^+ / r^-	0,93	0,87	0,78	0,83	0,77

III.2.2 Structure de type NaCl

- Description :

les ions Cl^- sont aux sommets du cube et au centre des faces (forment un CFC). Les ions Na^+ occupent tous les sites octaédriques. Autrement dit, deux sous - réseaux CFC décalés de $a/2$ selon l'arête.

- Représentation :

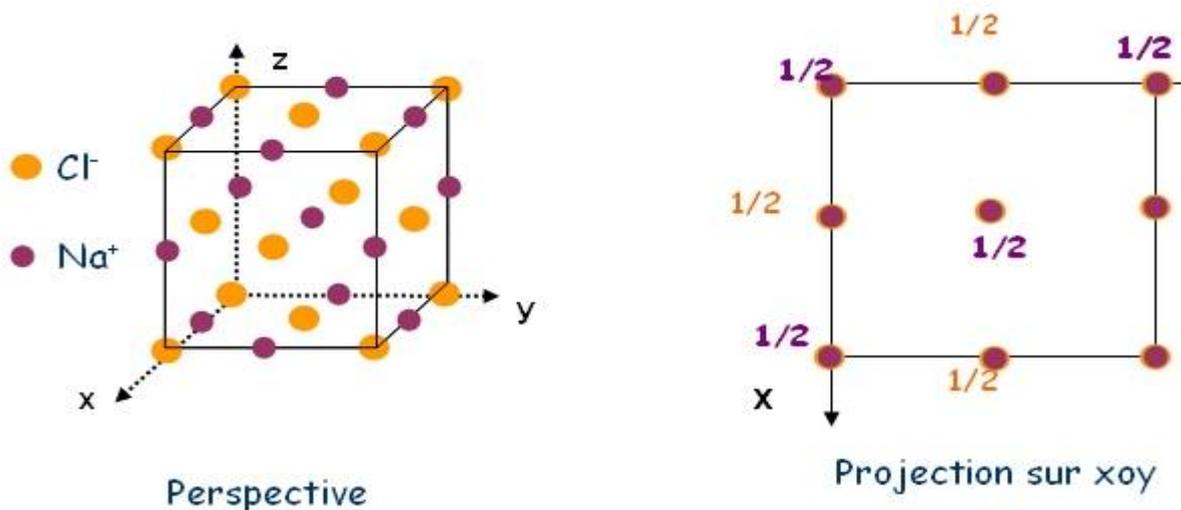
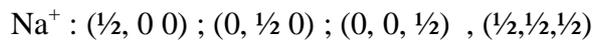
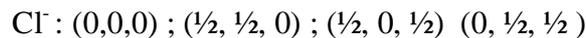


Fig 15 : Description de la maille Type NaCl

- Coordonnées réduites :



- Nombre de motifs par maille :

$$\text{Cl}^- : 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad \text{et} \quad \text{Na}^+ : 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$$

soit 4 motifs NaCl/maille

- Coordinence : 6 : 6 (octaédrique).
- Condition géométrique de stabilité de la structure :

Les ions de signes opposés sont tangents selon l'arête, d'où : $2(r^+ + r^-) = a$ (10)

D'autres parts, les anions peuvent à la limite se toucher selon la diagonale d'une face :

$$4r^- \leq a\sqrt{2} \quad (11)$$

La combinaison des relations (10) et (11) conduit à :

$$\frac{r^+}{r^-} = \sqrt{2} - 1 \quad (12)$$

En tenant compte du domaine de stabilité de la structure type CsCl, on aboutit à la condition géométrique suivante :

$$\sqrt{2} - 1 \leq \frac{r^+}{r^-} < \sqrt{3} - 1 \quad (13)$$

qui est la condition pour avoir la coordinence 6 : 6

- Exemples de structures de type NaCl :

Tableau 5 : Exemples de structures de type NaCl

Composé	LiF	NaF	NaCl	NaBr	NaI	KCl
r^+/r^-	0,44	0,70	0,52	0,49	0,44	0,73

Il existe aussi des oxydes tels que CaO, BaO, MgO, FeO ainsi que des sulfures MnS et PbS etc

III.2.3 Structure de type ZnS

- Introduction :

Selon la température, le sulfure de zinc ZnS peut avoir deux types de structures : la blende cristallisant dans le système cubique, à basse température et la wurtzite dans le système hexagonal, à haute température. Dans les deux cas, le cation Zn^{2+} occupe un site sur deux des sites tétraédriques d'une structure compacte de S^{2-} (CFC ou HC).

- Structure de type ZnS Blende

Description :

Les ions S^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par les ions Zn^{2+} , la distance Zn-Zn étant maximale. Autrement dit, deux sous - réseaux CFC de S^{2-} et Zn^{2+} décalés de $a(\sqrt{3})/4$ suivant la diagonale du cube.

- Représentation :

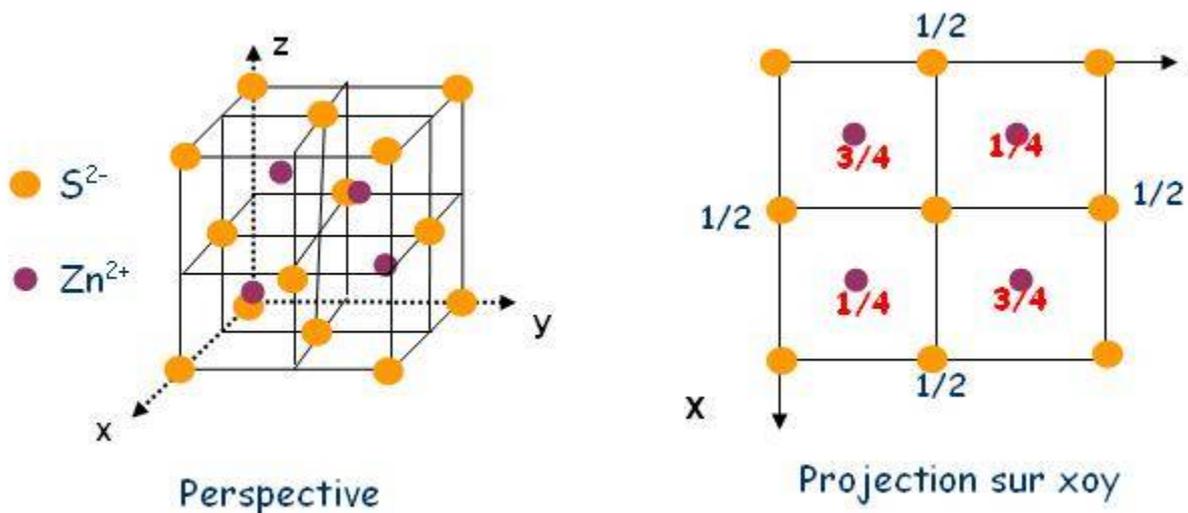


Fig 16 : Description de la maille Type ZnS (blende)

- Coordonnées réduites :

$$S^{2-} : (0,0,0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) ; (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$Zn^{2+} : (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$$

- Coordinence : 4 : 4 (tétraédrique).

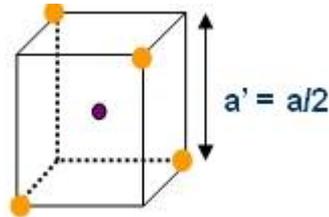
- Nombre de motifs par maille :

$$S^{2-} : 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ et } Zn^{2+} : 4 \times 1 = 4$$

soit 4 motifs ZnS/maille

- Condition géométrique de Stabilité :

Considérons un cube d'arête $a' = a/2$:



La tangence suivant la diagonale du cube permet d'écrire :

$$a'\sqrt{3}/2 = r^+ + r^- = a'\sqrt{3}/4 \quad (14)$$

Les anions peuvent à la limite se toucher selon la face du cube : $2r^- \leq a'\sqrt{2}$ (15)

Les relations (14) et (15) conduisent à :

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3/2} - 1 \quad (16)$$

La limite supérieure étant celle de la coordinence 6, la condition de stabilité pour la coordinence 4 - 4 :

$$0,225 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0,414 \quad (17)$$

- Exemples de structures type ZnS blende :

Tableau 6 : Exemples de structures de type ZnS (blende)

Sulfures	Tellures	Sélénures	Hydrures	oxydes	
BeS	BeTe	BeSe	TiH	ZnO	
MnS	ZnTe	MnSe	ZrH		
ZnS	CdTe	ZnSe			
CdS	HgTe	HgSe			

III.2.4 Structure de type ZnS (Wurtzite)

- Description :

Les ions S^{2-} forment un réseau hexagonal compact (HC) dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par les ions Zn^{2+} , la distance Zn-Zn étant maximale.

- Représentation :

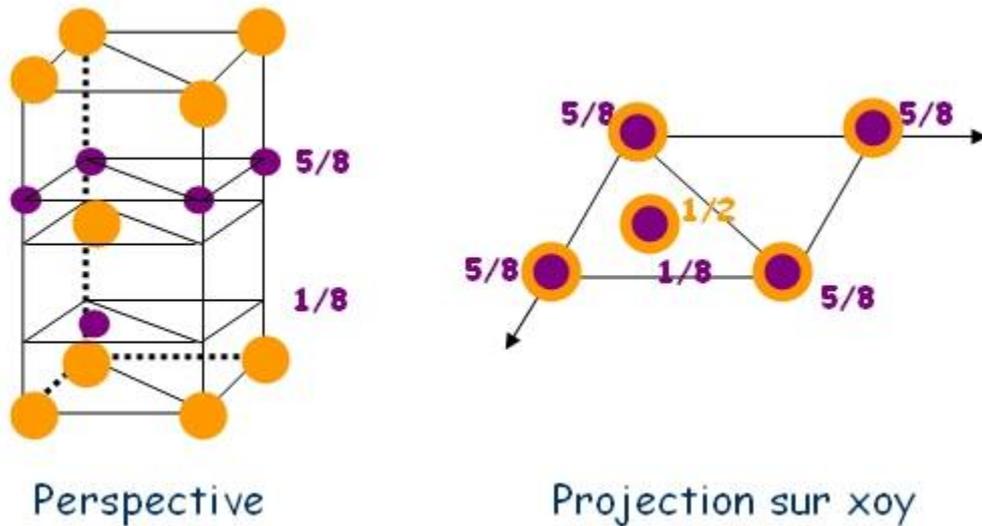


Fig 16 : Description de la maille Type ZnS (Wurtzite)

- Coordinence : 4 : 4 (tétraédrique).
- Nombre de motifs par maille :

$$S^{2-} : 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6 \text{ et } Zn^{2+} : 3 \times 1 + 6 \times \frac{1}{3} + 1 = 6$$

6 motifs ZnS/maille

Donc 2 motifs ZnS/pseudo-maille.

III.2.5 Structure de type NiAs

- Description :

Les atomes d'Arсениc (As) forment un HC dans lequel les atomes de nickel (Ni) occupent tous les sites octaédriques.

- Représentation :

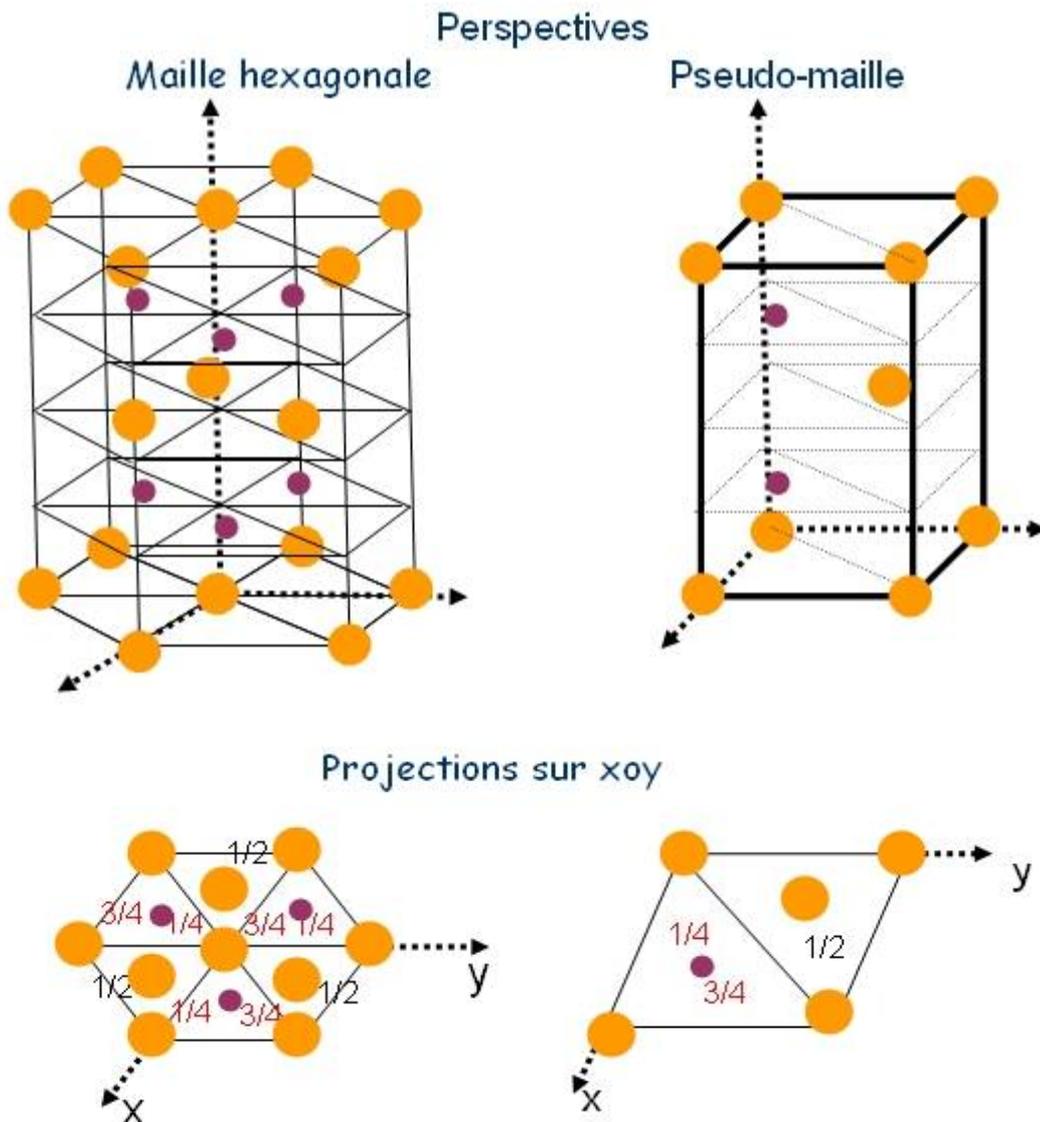


Fig 17 : Description de la maille Type NiAs

- Coordonnées réduites :

$$\text{As} : (0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 1/2)$$

$$\text{Ni} : (2/3, 1/3, 1/4) ; (2/3, 1/3, 3/4)$$

- Coordination : 6 : 6

Les polyèdres de coordination ne sont pas les mêmes. C'est un octaèdre pour Ni et un prisme à bases triangulaires pour As.

- Nombre de motifs par maille :

$$\text{As} : 12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6 \text{ et Ni} : 6 \times 1 = 6$$

$$6 \text{ motifs NiAs / maille}$$

Donc 2 motifs NiAs/pseudo-maille.

III.3 Structures ioniques de type AB_2

III.3.1 Structure de type Fluorine CaF_2

- Description :

Les ions Ca^{2+} forment un réseau CFC dans lequel les ions F^- occupent tous les sites tétraédriques.

- Représentation :

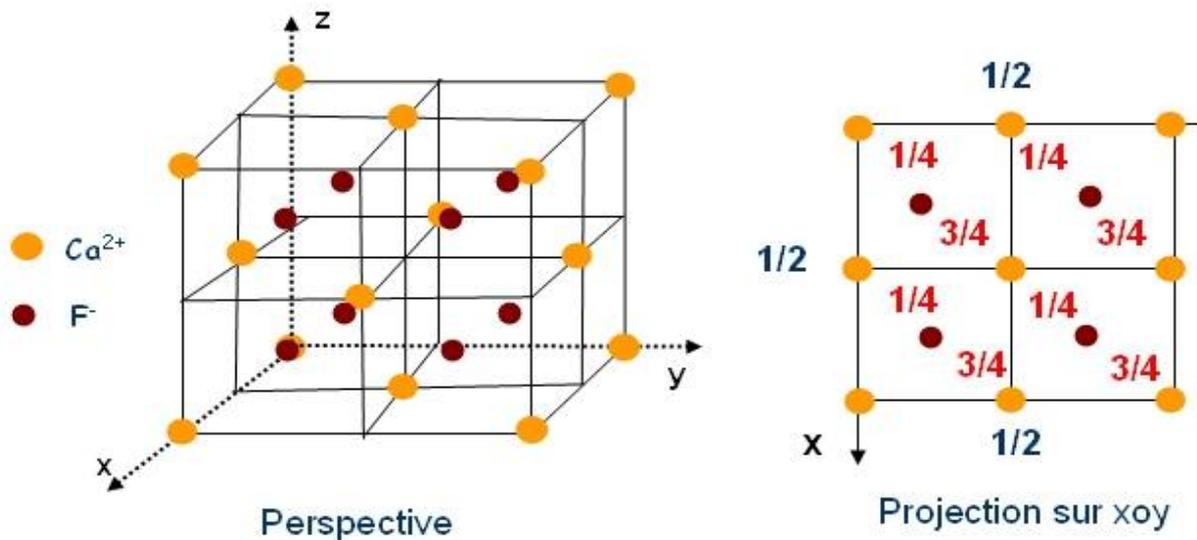


Fig 18 : Description de la maille Type CaF_2

- Coordination : 8 : 4

Ca^{2+} : 8, cubique et F^- : 4, tétraédrique.

- Nombre de motifs :

$$\text{Ca}^{2+} : 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ et } \text{F}^- : 8 \times 1 = 8$$

4 motifs CaF_2 /maille

Remarque :

Dans certains composés de formule AB_2 , le réseau CFC est formé par les anions et les cations occupent les sites tétraédriques, on parle de structure antifuorine (Li_2O , K_2O ...).

III.3.2 Structure de type Rutile TiO_2

- Description :

Les ions Ti^{4+} forment un réseau quadratique centré (avec $c < a$) et les ions O^{2-} forment un octaèdre déformé autour des ions Ti^{4+} .

- Représentation :

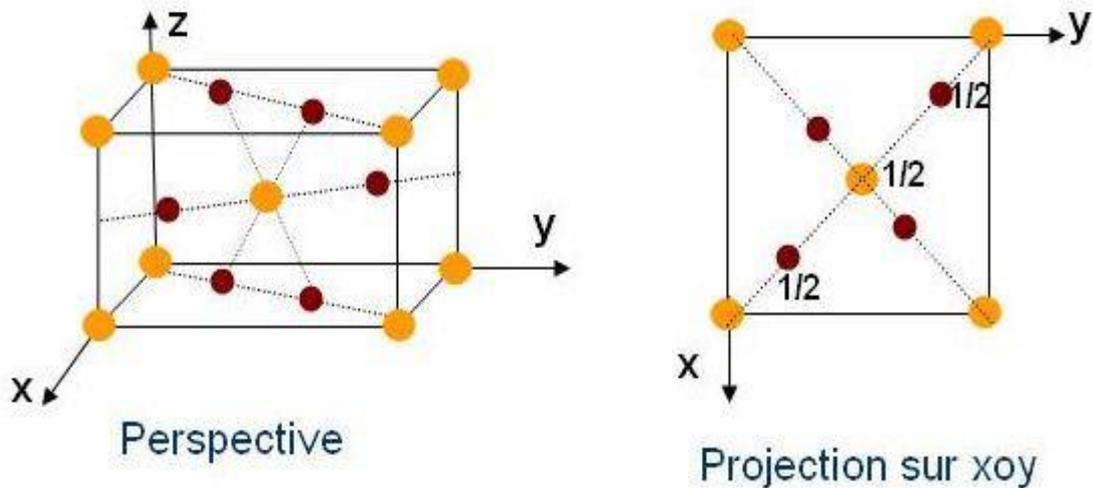


Fig 19 : Description de la maille Type TiO_2

- Coordonnées réduites :

$$\text{Ti}^{4+} : (0, 0, 0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}).$$

$$\text{O}^{2-} : (u, u, 0) ; (-u, -u, 0) ; (\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}) \text{ avec } u = 0,29$$

- Coordonnance : 6 : 3

Ti^{4+} : 6, octaèdre déformé et O^{2-} : 3, triangle presque équilatéral.

- Nombre de motifs par maille :

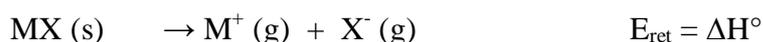
$$\text{Ti}^{4+} : 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ et } \text{O}^{2-} : 4 \times \frac{1}{2} + 2 = 4$$

2 motifs TiO_2 /maille.

III.4 Energie réticulaire d'un solide ionique

III.4.1 Définition

L'énergie réticulaire E_{ret} d'un solide ionique est l'enthalpie molaire standard ΔH° de la réaction de dissociation du solide en ions gazeux :



Les réactions de dissociation étant endothermiques, E_{ret} est positif ($E_{\text{ret}} > 0$).

Cette énergie réticulaire peut être déterminée par diverses méthodes en particulier:

- La méthode du cycle de Born-Haber.

Il existe aussi une autre méthode dite d'énergie potentielle électrostatique.

III.4.2 Détermination par la méthode de Born-Haber

L'énergie réticulaire E_{ret} peut être déterminée en utilisant un cycle thermodynamique, le cycle de Born-Haber.

On va traiter le cas de chlorure de sodium, NaCl comme exemple à partir duquel on peut déterminer l'énergie réticulaire de n'importe quel solide ionique.

En admettant les notations suivantes :

ΔH_f^0 : Enthalpie standard de formation de NaCl

ΔH_{sub}^0 : Enthalpie standard de sublimation de Na

$E_{\text{Cl-Cl}}$: Energie de la liaison Cl-Cl

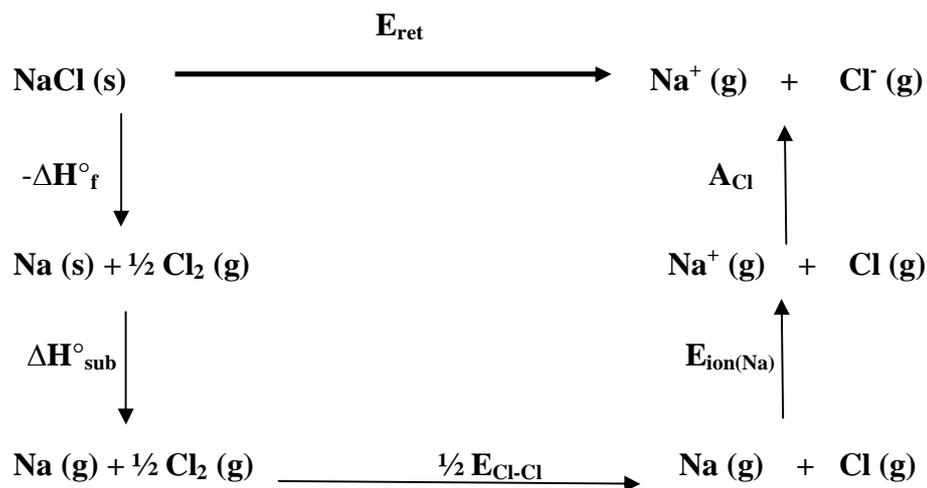
E_{ion} : Energie d'ionisation de Na en Na^+

A_{Cl} : Affinité électronique de Cl

Dans le cas du chlorure de sodium, les valeurs des énergies correspondantes sont récapitulées dans le tableau suivant (unité en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ΔH_f^0	ΔH_{sub}^0	$E_{\text{Cl-Cl}}$	E_{ion}	A_{Cl}
- 411	109	240	496	-348

Soit le cycle thermodynamique suivant:



D'où: $E_{\text{ret}} = -\Delta H_f^0(\text{NaCl}) + \Delta H_{\text{sub}}^0(\text{Na}) + \frac{1}{2} E_{\text{Cl-Cl}} + E_{\text{ion}}(\text{Na}) + A_{\text{Cl}}$

Soit : $E_{\text{ret}} = 788 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Tableau 7: Energie réticulaire de quelques solides ioniques
(Valeurs expérimentales en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

CsCl	CsBr	CsI	TiCl	TiI
676	654	620	751	709

NaF	NaCl	KCl	CaO	FeO	AgCl
926	786	717	3401	3865	915

CHAPITRE IV : Structures covalentes

IV.1 Introduction

Les cristaux covalents sont des cristaux macromoléculaires dans lesquels les nœuds du réseau sont occupés par des atomes ou des groupements d'atomes. Il n'y a plus ici de molécules définies.

Il existe trois types de cristaux macromoléculaires covalents:

- les macromolécules linéaires ou unidimensionnelles comme par exemple: le soufre « mou », PdCl_2 , CuCl_2 , CuBr_2 , Les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons de Van der Waals ou par des liaisons hydrogène.
- les macromolécules bidimensionnelles ou planes avec des structures en feuillets, par exemple le graphite.
- les macromolécules tridimensionnelles, se développant dans les trois directions de l'espace comme par exemple: le diamant, le silicium, le germanium... .

Le carbone présente deux variétés allotropiques: le graphite et le diamant.

IV.2 Exemple de structure bidimensionnelle: le graphite

La variété graphite cristallise dans une structure lamellaire (Figure 20), constituée par des feuillets régulièrement espacés. Dans ces feuillets les atomes de carbone sont hybridés sp^2 . Ils sont disposés aux sommets d'hexagones réguliers de côté 1.42 \AA .

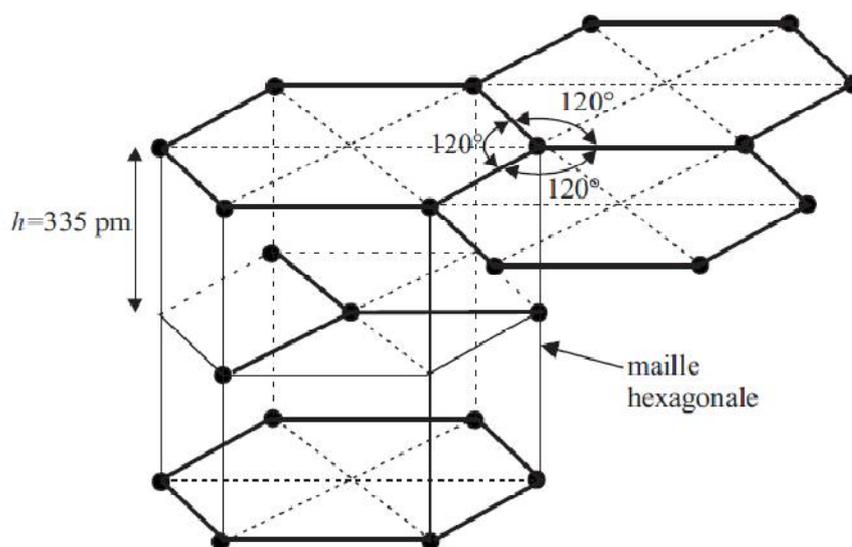


Fig 20 : Description de la structure du graphite

IV.3 Structure du diamant

Dans cette structure nous trouvons des atomes de carbone. Chacun d'eux est entouré de manière tétraédrique par quatre autres atomes de carbone qui engagent avec l'atome de référence quatre liaisons C – C de covalence, analogues à celles que nous trouvons dans les composés organiques saturés comme les alcanes. Il convient d'ailleurs de noter la grande analogie structurale qui existe entre le diamant et les molécules hydrocarbonées.

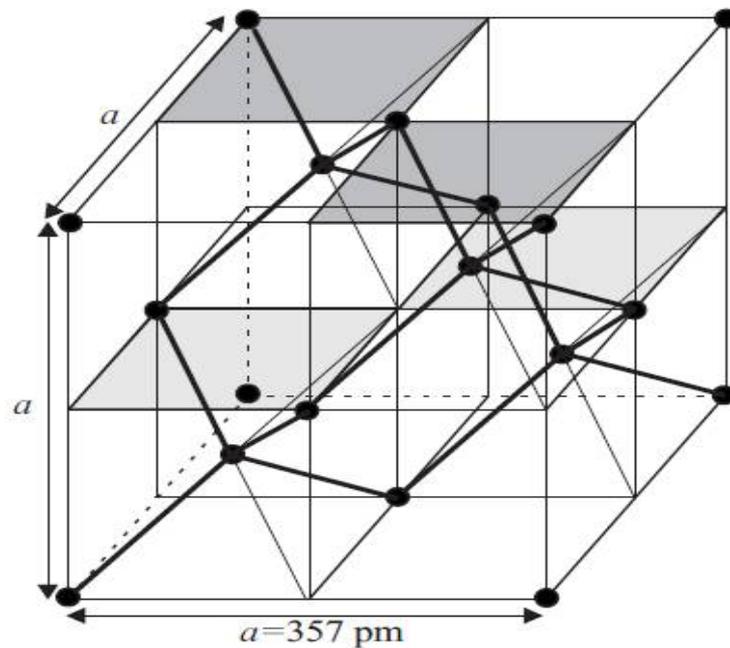


Fig 21 : Description de la structure du diamant

Le diamant présente une grande dureté. Il est doté par ailleurs d'un éclat exceptionnel dû à la valeur élevée de son indice de réfraction, liée à la nature de l'interaction covalente entre les atomes.

CHAPITRE V : Structures moléculaires

V.1 Introduction

Une des conséquences du partage des électrons par deux ou plusieurs noyaux atomiques est la position préférentielle des électrons au voisinage d'une partie de la molécule. Par conséquent, la molécule acquiert une charge positive à une de ses extrémités et une charge négative à l'autre extrémité, résultant en un dipôle électrique.

Ces dipôles permettent des interactions entre les molécules et la formation de liaisons secondaires. Il est possible de créer une grande variété de molécules, certaines peuvent être solides à température ambiante.

Si les molécules sont suffisamment grandes, elles sont liées ensemble par de nombreuses interactions de dipôles.

La faible force de liaison signifie que certains solides auront une température de fusion très basse et la limite supérieure pour des molécules solides est d'approximativement 100°C.

La meilleure façon pour apprécier la manière dont ces solides sont formés est à travers un groupe de molécules connues sous le nom d'alcane linéaires. Ceux-ci sont basés sur une chaîne linéaire d'hydrates de carbone, avec comme formule générale C_nH_{2n+2} , où n est un nombre entier positif. La plus simple d'entre elles est le méthane (CH_4), qui a $n = 1$ (Figure 21).

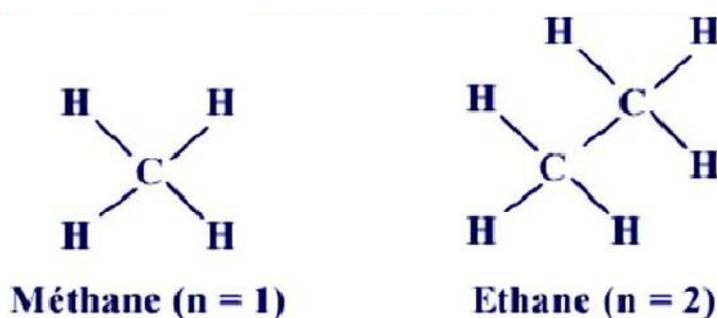


Fig 21 : Les deux premiers membres de la famille des alcanes

Si on enlève un hydrogène de chacune de 2 molécules de méthane et qu'on relie ces molécules par une liaison carbone-carbone, on obtient l'éthane (**Figure 21**). On peut continuer ce processus et obtenir de très larges molécules. Lorsque le nombre de groupements - CH_2 - devient très important, il y a très peu de changement dans les propriétés de ces matériaux, qui sont connus sous le nom de polyéthylène. Ce nom est dérivé du mot poly- (signifiant beaucoup) et de l'unité structurale sur laquelle il est basé, le méthylène. Un

matériau ayant ce type de structure est connu sous le nom de polymère, puisqu'il consiste en la répétition nombreuse d'unités appelées « mères ».

V.2 Exemples de structures moléculaires

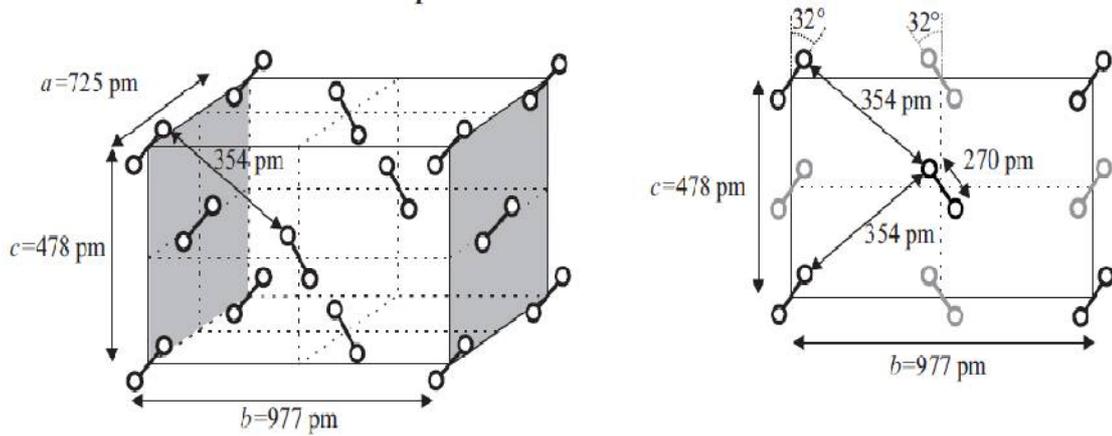


Fig 22 : Description de la structure du diiode

La carboglace (CO₂)

Les molécules CO₂ sont disposées selon quatre directions distinctes :

- (1) parallèles à l'arête OO'
- (2) parallèles à l'arête BB'
- (3) parallèles à l'arête CC'
- (4) parallèles à l'arête AA'

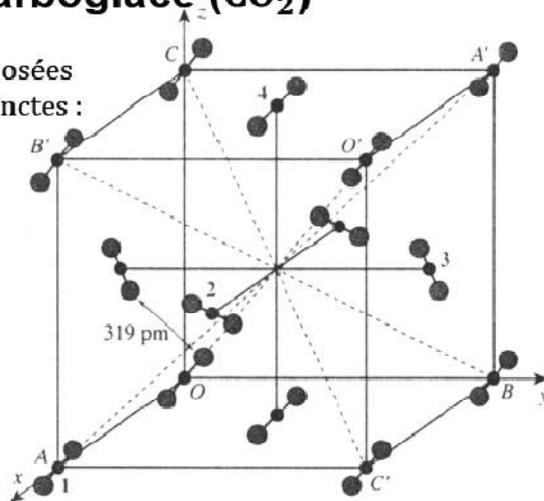


Fig 22 : Description de la structure de la carboglace (CO₂)

CHAPITRE VI : Les défauts dans les cristaux

VI.1 Introduction

Les cristaux parfaits formés par la répétition périodique d'une maille élémentaire sont des cristaux idéaux. Les cristaux réels ont des structures qui diffèrent, au moins localement, de cet arrangement périodique car ils sont le siège de défauts de différentes natures. Ces défauts peuvent être sans dimension (défauts ponctuels), à une dimension (dislocations), à deux dimensions (joints de grains, fautes d'empilement, macles) ou à trois dimensions (précipités, inclusions). Certaines propriétés des matériaux dépendent essentiellement de la structure et très peu des défauts (module d'Young, coefficient de dilatation linéique, propriétés magnétiques et ferroélectriques). D'autres, en revanche, sont fortement influencées par la nature et la concentration des défauts qu'ils contiennent (comportement sous contrainte, phénomène de diffusion et traitement thermique, conductibilité électrique, etc.).

Tableau 8: Différents types de défauts dans les cristaux

Dimension	Type	Concentration ou dimension caractéristique	Influence
0	lacunes	concentration : 10^{-4} M à température de fusion 10^{-15} M à température ambiante	diffusion à l'état solide
	défauts interstitiels	concentration : 10^{-10} M à température de fusion 10^{-30} M à température ambiante	
	atomes étrangers		propriétés mécaniques ; conductibilité électrique des isolants et des semi-conducteurs
	défauts de Frenkel et de Schottky	concentration : 10^{-15} M à température ambiante	conductibilité électrique des cristaux ioniques
1	dislocations	densité : 10^6 à 10^{12} cm.cm ⁻³ (métaux) 10^4 cm.cm ⁻³ (cristaux ioniques)	propriétés mécaniques ; ductilité ; ténacité
2	mâcles ; joints de grains défauts d'empilement	taille des grains : de 1mm à 1cm	ductilité ; propriétés mécaniques
3	précipités inclusions	dimensions : de 5nm à 100mm	propriétés mécaniques ; traitements thermiques ; propriétés magnétiques

Le tableau 8 décrit ces différents types de défauts, en donnant leur concentration ou dimension moyenne et leur influence sur les propriétés des matériaux.

VI.2 Les défauts ponctuels (Dimension 0)

Ce sont des défauts sans dimension qui ont une taille de l'ordre de la distance interatomique. Il existe trois types de défauts ponctuels : les lacunes, les interstitiels et les atomes en substitution, comme cela est décrit sur le schéma suivant. La présence de défauts ponctuels entraîne une distorsion locale du réseau cristallin et engendre un champ de contrainte élastique dans un volume du cristal supérieur à celui du défaut lui-même.

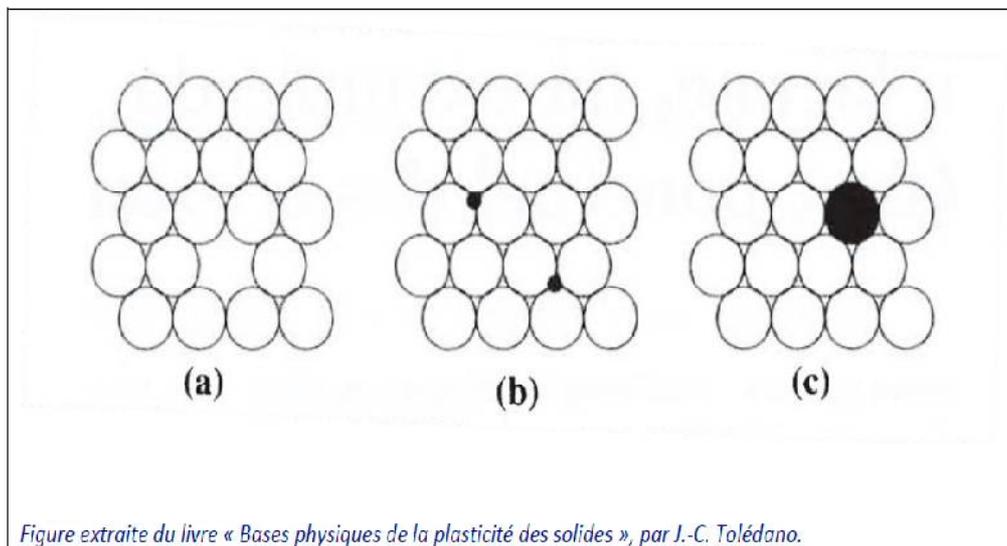


Fig 23 : Exemples de défauts ponctuels simples

(a) Lacune, (b) Atome en position interstitielle, (c) Atome en position substitutionnelle

A- Les Lacunes

Ce défaut correspond à un site atomique inoccupé dans la structure [Figure 23a]. Les lacunes jouent un rôle fondamental dans la diffusion à l'état solide qui engendre des déplacements d'atomes sur de longues distances et est à la base des traitements thermiques.

B- Les Interstitiels

Ce sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin [Figure 23b]. Si l'atome en insertion est lui-même un atome du réseau cristallin, on parle

d'auto-interstitiel. Les défauts interstitiels jouent un grand rôle dans la constitution des alliages.

C- Atome en Substitution

C'est un atome étranger qui se place à un nœud du réseau cristallin [Figure 23c]. Ce type de défauts joue également un rôle important dans la constitution des alliages.

VI.3 Défauts de Frenkel et de Schottky

Dans les cristaux ioniques, la création de défauts doit préserver la neutralité électrique du matériau. Il y a donc toujours deux défauts associés. On distingue les défauts de Schottky associant deux lacunes et les défauts de Frenkel associant une lacune et un interstitiel.

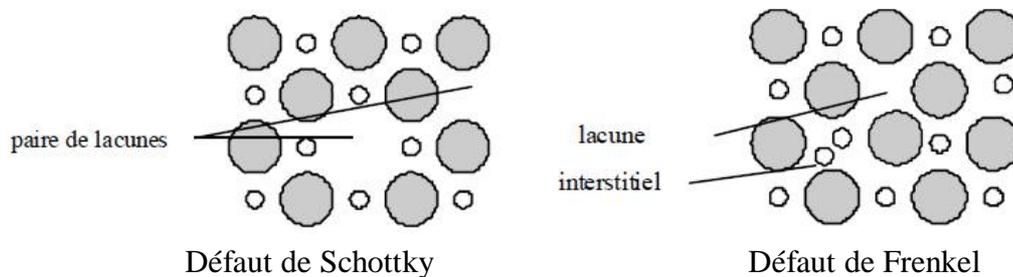


Fig 24 : Les défauts de Schottky et de Frenkel

VI.4 Les défauts linéaires ou dislocations (Dimension 1)

Ils résultent de la déformation du matériau : traction, contraction, torsion conduisent à des déformations plastiques qui se traduisent par des lignes de dislocations. On le comprend avec le modèle simple dans un réseau cubique simple :

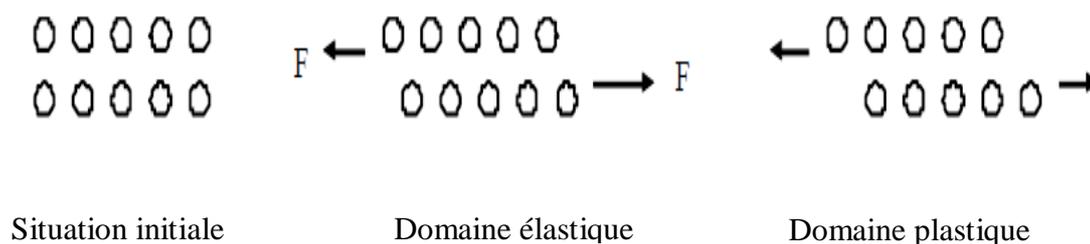


Fig 24 : Les défauts linéaires

Les atomes finissent par se déplacer de façon permanente les uns par rapport aux autres. Cela peut se voir sur l'échantillon sous la forme de bandes, appelées bandes de Luders à la limite élastique puis sous la forme de marches durant la déformation plastique.

VI.5 Les défauts surfaciques (Dimension 2)

Ils correspondent le plus souvent à la séparation entre deux milieux. Cela peut correspondre à la surface de séparation entre deux milieux ordonnés. On met en évidence les joints de grains.

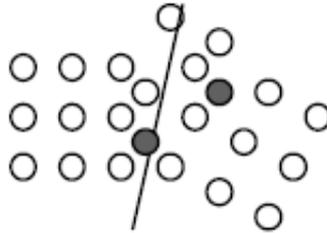


Fig 25 : Défauts surfaciques

Les grains ont des tailles variables mais pour un traitement donné du grain austénitique, la norme détermine un indice de grosseur de grain G qui prend des valeurs entières tel que :
 $N = 8 \times 2^G$ où n est le nombre de grains par mm^2 qui est déterminé en général à partir de la connaissance du grandissement de l'image de l'échantillon observé.

On note que la taille du grain est liée à la contrainte maximum du matériau. C'est la loi de Hall-Petch $\sigma_m = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ où d est le diamètre moyen du grain.

On a aussi des zones de maillage où par déformation plastique se forment des répartitions symétriques des atomes.

Le maillage est caractéristique des systèmes compacts CFC (cubique à faces centrées) et HC (hexagonal compact).

Dans la figure 26.b, une faute d'empilement avec un plan de macle, qui est un plan de symétrie du cristal, est mise en évidence. Cela peut être remarqué en comparant la figure 26.b avec la figure 26.a qui correspond à un cristal parfait.

L'enchaînement des palans verticalement est ABCABCABC....pour un cristal parfait, il devient avec la présence d'un plan de macle ABCABCBACBAC.....(le plan A horizontal est un plan de macle).

Tableau récapitulatif

Nature des solides selon les liaisons chimiques entre leurs constituants

	cristal métallique	cristal ionique	cristal covalent	cristal moléculaire	polymère (structure non cristalline)
constituants	cations et électrons	cations et anions	atomes	molécules	molécules
liaisons	métalliques	coulombiennes	covalentes	intramoléculaires : covalentes intermoléculaires : V der Waals ou H	intramoléculaires : covalentes intermoléculaires : Van der Waals + enchevêtrement
exemples	Cu, Na, Al	NaCl, Na ₂ SO ₄	C, Si	I ₂	polyéthylène, Caoutchouc
température de fusion	souvent élevée	élevée	très élevée	basse	moyenne
propriétés mécaniques	dur mais malléable	dur mais cassant	dur	friable	plastique
$\frac{1}{V} \left(\frac{V}{T} \right)_p$	élevé	faible	faible	élevé	faible
conductivité électrique	élevée	médiocre	faible	nulle	nulle
propriétés magnétiques	paramagnét.	diamagnét.	diamagnétique	diamagnétique	diamagnétique
solubilité dans : eau (polaire) CCl ₄ (apolaire)	insoluble insoluble	soluble insoluble	insoluble insoluble	insoluble souvent soluble	insoluble insoluble

Structures cristallines des corps simples

	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; background-color: #cccccc;"></div> liaisons métalliques <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; background-color: white;"></div> liaisons covalentes <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; background-color: #cccccc;"></div> liaisons moléculaires </div>																	
1	1 H hc															18 He hc		
2	3 Li cc	4 Be hc											13 B rhomb	14 C diam	15 N (N ₂)	16 O (O ₂)	17 F	10 Ne cfc
3	11 Na cc	12 Mg hc	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al cfc	14 Si diam	15 P	16 S	17 Cl (Cl ₂)	18 Ar cfc
4	19 K cc	20 Ca cfc	21 Sc hc	22 Ti hc	23 V cc	24 Cr cc	25 Mn cub	26 Fe cc	27 Co hc	28 Ni cfc	29 Cu cfc	30 Zn hc	31 Ga	32 Ge diam	33 As rhomb	34 Se	35 Br (Br ₂)	36 Kr cfc
5	37 Rb cc	38 Sr cfc	39 Y hc	40 Zr hc	41 Nb cc	42 Mo cc	43 Tc hc	44 Ru hc	45 Rh cfc	46 Pd cfc	47 Ag cfc	48 Cd hc	49 In tetr	50 Sn diam	51 Sb rhomb	52 Te	53 I (I ₂)	54 Xe cfc
	← métaux			pas d'indications: structure complexe, ou inconnue (F)										non-métaux →				

Exercices corrigés

Exercice N°1 : (Structures métalliques)

L'uranium présente trois variétés allotropiques entre la température ambiante et sa température de fusion 1130°C. La phase α apparaît pour $T < 668^\circ\text{C}$. La phase β existe entre 668 et 775°C. La phase γ est de structure cubique centrée pour $775^\circ\text{C} < T < 1132^\circ\text{C}$. On demande de préciser quelques caractéristiques de la phase γ .

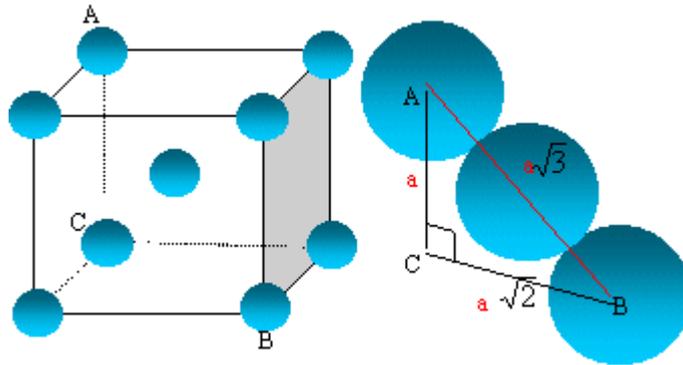
1. Dessiner une maille conventionnelle du réseau cristallin associé à cette phase.
2. Quelle est la relation qui lie le côté a de la maille et le rayon atomique de l'uranium ?
Calculer le nombre d'atomes par maille, la coordinence et la compacité.
3. Calculer la masse volumique de l'uranium.

Données : $M = 238 \text{ g/mol}$; $a = 350 \text{ pm}$; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Corrigé de l'exercice N°1

1- Description de la maille :

Maille cubique centrée



2- La tangence s'effectue suivant la grande diagonale du cube :

Donc : $a\sqrt{3} = 4R$

D'où $R = 0,433 \text{ pm}$

Les 8 atomes situés aux sommets du cube sont communs à 8 mailles et comptent pour $1/8 = 0,125$.

Celui du centre, commun à une seule maille, compte pour une unité.

Nombre d'atomes d'uranium appartenant à la maille : $8 \cdot 0,125 + 1 = 2$.

La coordinence est le nombre de plus proches voisins d'une sphère quelconque, ces voisins étant tangents à la sphère envisagée. Chaque atome d'uranium est au centre d'un cube, entouré de 8 autres atomes : **coordinence = 8**.

La compacité C, comprise entre 0 et 1, mesure le taux d'occupation de l'espace par les atomes ou les ions assimilés à des sphères.

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

Volume occupé : $2 \cdot (4/3\pi R^3)$; volume de la maille : a^3 ;

$C = 8/3\pi (R/a)^3 = 8/3\pi \cdot 3,14 \cdot 0,433^3 = \mathbf{0,68}$, structure peu compacte.

3- la masse volumique μ (kg m^{-3}) est la masse d'une maille (kg) divisée par le volume de la maille (m^3)

Masse d'une maille :

c'est la masse de deux atomes d'uranium = $2 \cdot \text{masse molaire (kg)} / \text{nombre d'avogadro}$

soit $2 \cdot 238 \cdot 10^{-3} / 6,023 \cdot 10^{23} = 7,9 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$

Volume d'une maille : $a^3 = (350 \cdot 10^{-12})^3 = 4,29 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$.

$\mu = 7,9 \cdot 10^{-25} / 4,29 \cdot 10^{-29} = \mathbf{1,8 \cdot 10^4 \text{ kg m}^{-3}}$.

Exercice N°2: Structure d'un alliage or-nickel

L'or métallique cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (CFC). Les atomes d'or sont assimilés à des sphères rigides de rayon $R = 144,2 \text{ pm}$. Par ailleurs, l'or peut former de nombreux alliages, par insertion ou par substitution.

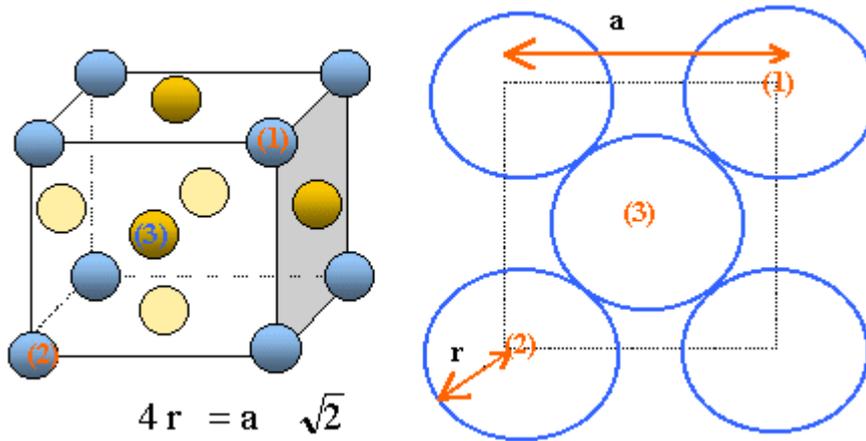
1. Représenter sur un schéma clair la maille élémentaire de l'or.
 - Etablir la relation entre le rayon R et le paramètre a de la maille CFC. Calculer a .
2. Les plus grands sites d'insertion dans une maille CFC sont les sites octaédriques. Sur le schéma de la maille élémentaire, représenter les centres des sites octaédriques. Établir la condition pour qu'un atome étranger, de rayon R_0 , puisse occuper un site octaédrique.
3. L'or blanc des joailliers est un alliage d'or et de nickel. Le nickel a un rayon métallique $R' = 124,6 \text{ pm}$.
 - Montrer que le nickel ne peut pas former d'alliage d'insertion avec l'or.
 - Un alliage Au-Ni a une maille CFC, dans laquelle un atome d'or par maille est

substitué par un atome de nickel. La masse volumique de cet alliage est $17,63 \text{ g.cm}^{-3}$.
 Déterminer le nouveau paramètre a' de cette maille.

- Masses molaires atomiques : Au : $197,0 \text{ g.mol}^{-1}$ Ni : $58,3 \text{ g.mol}^{-1}$

Corrigé de l'exercice N°2

2- Description

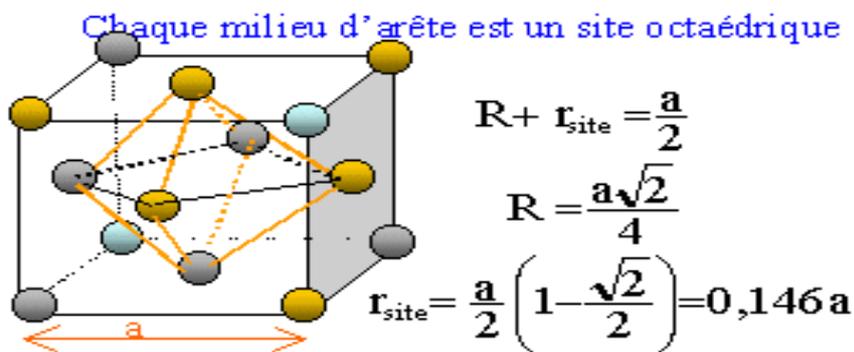


Il y a contact des sphères suivant la diagonale d'une face du cube.

$a = 4 * 144,2 / 1,414 = \underline{407,9 \text{ pm}}$.

2-Sites octaédriques :

Ils sont d'une part positionnés au milieu des arêtes de la maille et d'autre part il en existe un au centre de la maille.



Le nickel a un rayon métallique $R' = 124,6 \text{ pm}$.

Or $r_{\text{site}} = 0,146 * a = 0,146 * 407,9 = \underline{59,6 \text{ pm}}$.

3-Alliage Au-Ni a une maille CFC :

Le nickel ne peut pas former d'alliage d'insertion avec l'or car $R' > r_{\text{site}}$.

Un atome d'or par maille est substitué par un atome de nickel.

Chaque maille compte en propre :

- Chaque atome d'or situé au centre d'une face, donc commun à deux mailles compte pour $\frac{1}{2}$: il y a 6 faces soit $6 \cdot 0,5 = 3$ atomes d'or
- Chaque atome situé à un sommet, donc commun à huit mailles compte pour $\frac{1}{8}$: il y a huit sommets donc $7 \frac{7}{8}$ atome d'or et $\frac{1}{8}$ atome de nickel

Par maille : $3 + \frac{7}{8} = 3,875$ atomes d'or et $0,125$ atome de nickel

Masse d'un atome d'or :

Masse molaire de l'or / nombre d'Avogadro = $197 \cdot 10^{-3} / 6,02 \cdot 10^{23} = 3,27 \cdot 10^{-25}$ kg.

Masse d'un atome de nickel : $58,3 \cdot 10^{-3} / 6,02 \cdot 10^{23} = 9,68 \cdot 10^{-26}$ kg.

Masse des atomes propres à une maille :

$$3,875 \cdot 3,27 \cdot 10^{-25} + 0,125 \cdot 9,68 \cdot 10^{-26} = 1,28 \cdot 10^{-24} \text{ kg.}$$

Volume de la maille $a^3 \text{ m}^3$.

La masse volumique de cet alliage est $17\,630 \text{ kg m}^{-3}$

$$17\,630 = \text{masse (kg)} / \text{volume (m}^3) = 1,28 \cdot 10^{-24} / a^3$$

$$a^3 = 1,28 \cdot 10^{-24} / 17\,630 = 7,26 \cdot 10^{-29} ; \quad a' = 4,17 \cdot 10^{-10} \text{ m} = \underline{\underline{417 \text{ pm}}}$$

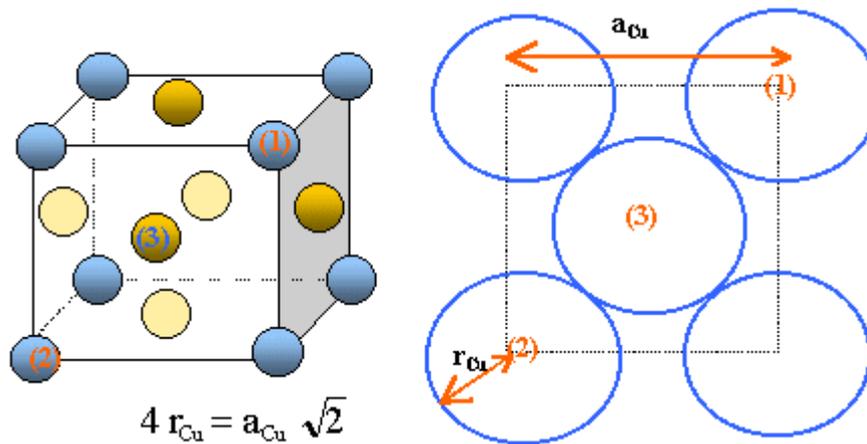
Exercice N° 3 : Alliage cuivre – argent:

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées, et sa masse volumique a pour valeur 8920 kg.m^{-3} .

1. Représenter la maille et indiquer les atomes tangents.
2. Calculer le rayon atomique du cuivre.
3. On considère l'alliage cuivre-argent, dont la structure est également cubique à faces centrées, des atomes d'argent remplaçant les atomes de cuivre aux huit sommets dans le motif initial. A quel type d'alliage a-t-on affaire ?
 - Calculer la nouvelle valeur a' de l'arête de la maille, sachant que le rayon atomique de l'atome d'argent est de 144 pm .
 - Déterminer la masse volumique de cet alliage ainsi que son titre massique en argent.

Données: masses molaires : Cu : $63,5 \text{ g.mol}^{-1}$ et Ag : 108 g.mol^{-1}

Corrigé de l'exercice N°3



Masse volumique = 8920 kg.m^{-3} = masse (kg) des 4 atomes de cuivre propres à la maille / volume de la maille (m^3).

masse des 4 atomes de cuivre : $4 * 63,5 \cdot 10^{-3} / 6,02 \cdot 10^{23} = 4,22 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$.

volume de la maille a^3 ; $8920 = 4,22 \cdot 10^{-25} / a^3$; $a^3 = 4,22 \cdot 10^{-25} / 8920 = 4,73 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$

$a = 3,61 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 361,6 \text{ pm}$.

Or $r_{\text{Cu}} = 1,414 a / 4 = 1,414 * 361,6 / 4 = \underline{\underline{127,8 \text{ pm}}}$.

L'alliage cuivre-argent est un alliage de substitution.

Les atomes de cuivre et d'argent sont tangents suivant la diagonale d'une face du cube de côté a' .

$2 r_{\text{Cu}} + 2 r_{\text{Ag}} = 1,414 a'$; $a' = 2 / 1,414 (r_{\text{Cu}} + r_{\text{Ag}})$

$a' = 2 / 1,414 (127,8 + 144) = \underline{\underline{384,4 \text{ pm}}}$.

Masse volumique de cet alliage :

Le motif élémentaire compte en propre 3 atomes de cuivre et un atome d'argent.

Masse des atomes : $(3 * 63,5 \cdot 10^{-3} + 0,108) / 6,02 \cdot 10^{23} = 4,96 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$.

Volume de la maille : $a'^3 = (3,844 \cdot 10^{-10})^3 = 5,68 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$.

Masse volumique = masse / volume = $4,96 \cdot 10^{-25} / 5,68 \cdot 10^{-29} = \underline{\underline{8732 \text{ kg m}^{-3}}}$.

Titre massique en argent :

Masse d'un atome d'argent / masse des atomes de la maille

$0,108 / (6,02 \cdot 10^{23} * 4,96 \cdot 10^{-25}) = 0,361 \underline{\underline{(36,1 \%)}}$.

Structures ioniques

Exercice N°4 : Structure de l'oxyde de titanate de baryum

Les règles de construction des cristaux sont souvent énoncées comme suit dans le cas majoritaire où les anions sont les ions les plus gros.

règle 1 : Le cristal est électriquement neutre.

règle 2 : a- Les anions de rayons R forment un réseau (dit réseau hôte), dans lequel les cations de rayon r , occupent les sites interstitiels.

Les cations sont entourés d'anions, la distance cation-anion la plus courte est déterminée par la somme des rayons ioniques (les ions de signes opposés sont considérés comme des sphères dures en contact). Le cation est entouré du plus grand nombre d'anions pouvant géométriquement se trouver à son contact (coordinence maximale).

règle 3 : Dans une structure donnée le rapport de la charge sur la coordinence est la même en valeur absolue pour le cation et pour l'anion.

l'oxyde de baryum BaO possède la structure du chlorure de sodium ; les ions oxydes constituent une structure cubique à faces centrées, dont les ions baryum occupent tous les sites octaédriques. Nous allons montrer que l'oxyde de baryum ne respecte pas l'une des règles ci-dessus.

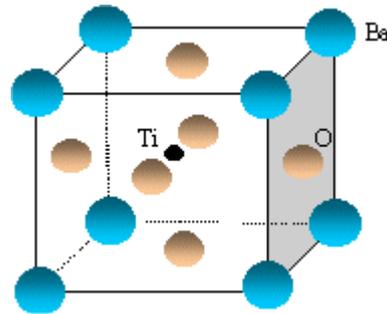
données : $r = 134,4$ pm (ion baryum) et $R = 140$ pm (ion oxyde) ; $M_O = 16$; $Ba = 137$ g/mol ; $Z_{(oxygène)} = 8$; $Z_{(baryum)} = 56$; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

1. Quelles sont les charges respectives des ions les plus stables du baryum et de l'oxygène ? Justifier. Le composé BaO respecte-t-il la règle 1 ?
2. Par quelle méthode expérimentale détermine-t-on la structure des cristaux ? Nommer la technique.
3. Représenter la maille élémentaire de la structure du composé BaO . Donner la relation littérale entre la valeur de l'arête a et celles des rayons ioniques des ions. On détermine expérimentalement $a = 553$ pm plus ou moins 5 pm. La règle 2a est-elle respectée ? calculer la masse volumique de BaO .
4. Montrer que la plus grande sphère que l'on peut insérer dans un interstice octaédrique à un rayon r_0 tel que $r_0/R = 0,414$. On admettra que le rayon de la plus grande sphère que l'on peut insérer dans un autre site est :
 - Interstice tétraédrique : r_T tel que $r_T/R = 0,23$ - Interstice cubique : r_C tel que $r_C/R = 0,73$
 - Rapeller la coordinence du cation dans chacun des trois types d'interstices. Compte tenu des

valeurs des rayons r et R quel est le type d'interstice qui satisfait à la règle 2b dans le cas de l'oxyde de baryum ? La règle 2b est-elle respectée ?

5. A l'aide de la représentation de la maille élémentaire, dire si la règle 3 est respectée.

6. Le titanate de baryum a pour formule $Ba_xTi_yO_z$. A l'aide du schéma de la maille élémentaire représentée ci-dessous, identifier la formule chimique du titanate de baryum.



Corrigé de l'exercice N°4 :

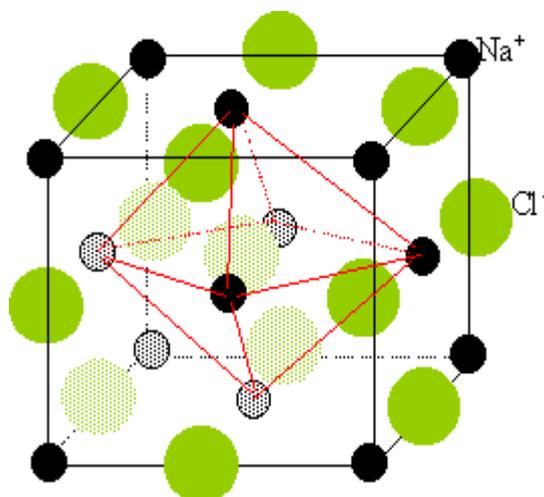
1-L'élément baryum ($Z=56$) appartient à la famille des alcalino-terreux ; il donne facilement l'ion Ba^{2+} ; ce dernier à la structure électronique externe du gaz rare le plus proche, le xénon Xe.

L'élément oxygène possède 6 électrons externes ; il donne facilement l'ion oxyde O^{2-} ; ce dernier a la structure électronique externe du gaz noble le plus proche, le néon Ne.

L'oxyde de baryum respecte la règle n°1.

2-Les structures des cristaux sont obtenues par **diffraction aux rayons X des monocristaux**.

3-La structure est identique à celle du chlorure de sodium : cubique à faces centrées.



Les ions O^{2-} constituent une structure cubique à faces centrées dont les ions Ba^{2+} occupent tous les sites octaédriques et réciproquement.

Le contact se fait le long d'une arête : $a = 2(R+r)$

Application numérique : $a=2(140+134,4)= 548,8 \text{ pm}$

Cette valeur est comprise entre 553-5 et 553+5 : **la règle 2a est respectée.**

Les anions O^{2-} occupent les sommets du cube (dont communs à 8 mailles, comptant pour 1/8) et aux centre des faces (donc communs à 2 mailles comptant pour 1/2).

Les ions baryum sont situés au centre du cube (commun à une maille) et au milieu des cotés (donc communs à 4 mailles comptant pour un quart).

Une maille contient en propre $1+6*0,25 = 4$ ions Ba^{2+} et $8*0,125 + 12*0,25 = 4$ ions O^{2-} .

masse d'une maille :

$$4(M_{\text{oxygène}} + M_{\text{baryum}}) \cdot 10^{-3} / N_A = 4(16+137)10^{-3}/6,023 \cdot 10^{23} = 1,016 \cdot 10^{-24} \text{ kg.}$$

$$\text{volume d'une maille : } a^3 = (556 \cdot 10^{-12})^3 = 1,72 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3.$$

$$\text{Masse volumique : } 1,016 \cdot 10^{-24} / 1,72 \cdot 10^{-28} = \underline{\underline{5,9 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}}}.$$

4- Rayon r_0 d'interstice octaédrique



Le long d'une arête a du cube il ya a deux atomes et une cavité octaédrique : $a=2R+2r_0$

et la tangence se fait le long de la diagonale d'une face : $2R= 1,414 a$

$$\text{d'où } r_0 = \frac{1}{2}a - R = (1,414 - 1)a$$

Dans un interstice octaédrique, la coordinence est 6 : les six atomes situés aux sommets de l'octaèdre entourent le site.

Dans un interstice tétraédrique, la coordinence est 4 : les quatre atomes situés aux sommets du tétraèdre entourent le site.

Dans un site cubique la coordinence est 8 : les huit atomes situés aux sommets du cube entourent le site.

Dans le cas de l'oxyde de baryum $r/R=0,96 > 0,73$ donc à priori les trois structures sont possibles : la coordinence maximale et la règle 2c ne sont pas respectées.

Les deux réseaux cubiques faces centrées sont identiques pour Ba et O. Ils sont décalés de $\frac{1}{2}a$ dans les trois directions : donc la coordinence est 6. Le titane est totalement inclus dans la maille et il compte pour 1.

Les ions baryum situés aux sommets du cube compte pour $8 \times 0,125 = 1$.

Les ions O^{2-} situés aux centres des faces comptent pour : $6 \times \frac{1}{2} = 3$

d'où la formule du titanate de baryum : **BaTiO₃**.

Exercice N°5 : (Structures covalentes)

Données numériques

Constante d'Avogadro : $N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masse molaire atomique du Carbone C : $12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Distances interatomiques : C-C (diamant) $1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

C-C (graphite) $1,41 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Distance entre les plans du graphite : $3,36 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Le carbone est connu sous deux variétés allotropiques : le diamant et le graphite.

- 1- Décrire la structure du diamant et faire un schéma de la maille. Quel est l'état d'hybridation du carbone dans ce cas ?
- 2- Calculer la masse volumique (en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et le volume molaire du diamant (en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).
- 3- Décrire la structure du graphite et faire un schéma de cette structure. Quel est, dans ce cas, l'état d'hybridation du carbone ?
- 4- Calculer la masse volumique (en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et le volume molaire du graphite (en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Corrigé de l'exercice N°5 :

- 1- La structure du diamant est une structure cubique à faces centrées avec occupation de la moitié des sites tétraédriques (voir figure 21).

Le carbone est hybridé sp^3 dans le diamant.

- 2- La maille renferme 8 atomes de carbone (8 aux sommets comptant pour $\frac{1}{8}$ chacun, 6 aux sommets des faces comptant pour $\frac{1}{2}$ chacun et 4 à l'intérieur du cube).

Soient :

a : la longueur de l'arête du cube et d : la distance C-C

Nous avons : $d = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ ou $a = \frac{4d}{\sqrt{3}}$

Par suite la masse volumique du diamant est :

$$\mu = \frac{8M}{N a^3} = \frac{8M3\sqrt{3}}{64Nd^3} \text{ on obtient donc : } \mu = \mathbf{3,546 \text{ g.cm}^3}$$

Une mole occupe donc un volume $u = M / \mu$

Le volume molaire du diamant est donc :

$$\mathbf{u_0 = 3,387.10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}}$$

- 3- Le graphite possède une structure en feuillets. Dans chaque feuillet, les atomes de carbone ont une disposition hexagonale. Les feuillets successifs sont décalés (figure 20).

Le carbone est hybridé sp^2 dans le graphite.

- 4- Dans une maille de graphite, il y a 4 atomes de carbone (12 aux sommets comptant chacun pour 1/6, 3 aux milieux des arêtes comptant pour 1/3 et 1 à l'intérieur de la maille).

Si on appelle c la distance entre deux plans du graphite et d la distance C-C, le volume de la maille est :

$$V = 3\sqrt{3} a^2 d ; \text{ la masse volumique est donc : } \mu = \frac{4M}{3\sqrt{3} a^2 d N}$$

la masse volumique du graphite est donc :

$$\mu = \mathbf{2,30 \text{ g.cm}^3}$$

Le volume molaire du graphite est alors :

$$\mathbf{u_0 = 5,227.10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}}$$

Exercice N°6 :

« GAZ » NOBLES À L'ÉTAT SOLIDE

Les éléments de la colonne 18 sont des gaz inertes monoatomiques à température ambiante, d'où le nom de « gaz nobles » donné aux éléments de cette famille. Il faut les porter à des températures très basses (voir tableau) pour obtenir des cristaux.

On obtient alors des structures cubiques faces centrées compactes, comme pour les métaux... pourtant, de par leurs propriétés physiques et chimiques, ce sont bien des cristaux moléculaires.

Le néon, l'argon, le krypton et le xénon cristallisent selon un réseau cubique à faces centrées.

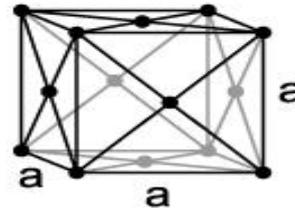
- 1) Représenter une maille cubique à faces centrées et calculer la compacité.
- 2) Calculer la masse volumique à l'état solide pour chacun des «gaz » nobles.
- 3) Quelles sont les valeurs des rayons atomiques ?
- 4) Pourquoi classe-t-on ces cristaux parmi les cristaux «moléculaires » ? Quel type de force unit les atomes ? Pourquoi l'empilement est-il compact ?
- 5) Calculer l'énergie d'une liaison entre deux atomes d'argon sachant que l'énergie de sublimation de l'argon vaut approximativement 7 kJ·mol.
- 6) Justifier l'évolution des températures de fusion quand on passe du néon au xénon.

Données :

Gaz noble	néon	argon	krypton	xénon
Numéro atomique	10	18	36	54
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	20,2	39,9	83,8	131,3
Paramètre de maille (pm)	452	543	559	618
Température de fusion (K)	24,5	83,9	116	161

Corrigé de l'exercice N°6

1- Maille cubique à faces centrées de paramètre :



La population (l'atomicité ou la multiplicité) est de :

$$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes par maille.}$$

Soit le rayon atomique, la compacité est le volume occupé par les atomes modélisés par des sphères de rayon par rapport au volume total de la maille :

$$\gamma = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

Le contact entre les sphères se faisant le long d'une diagonale de face, $2r = \frac{a\sqrt{2}}{2}$. On remplace donc a par $2\sqrt{2} r$ dans la relation précédente :

$$\gamma = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{(2\sqrt{2}r)^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74 = 74\%$$

2- La masse volumique est :

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = (4 \cdot M) / (N_a a^3)$$

où M est la masse molaire du gaz considéré, N_a : nombre d'Avogadro

Applications numériques :

Gaz noble	néon	argon	krypton	xénon
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	20,2	39,9	83,8	131,3
Paramètre de maille (pm)	452	543	559	618
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,45	1,66	3,19	3,70

On utilise la relation de maille rappelée dans le 1) : $r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$

Applications numériques :

Gaz noble	néon	argon	krypton	xénon
Paramètre de maille (pm)	452	543	559	618
Rayon atomique (pm)	160	192	198	218

4) Les gaz nobles, appartenant à la colonne 18 du tableau périodique, ont la configuration Electronique ns^2np^6 : ils ne donnent pas lieu à des liaisons de covalence.

Les forces d'interaction entre les atomes sont donc uniquement des forces **de van der Waals**, de type dipôles instantanés – dipôles induits, c'est à dire des **forces de London**.

Si on admet qu'un atome à couche de valence complète est une « molécule monoatomique » alors le cristal peut être considéré comme un empilement de molécules individualisées, comme le diiode, la carboglace ... liées par des forces de van der Waals. C'est pourquoi ces cristaux sont classés dans les **cristaux moléculaires**

5) Pour extraire un atome du solide et le faire passer en phase gazeuse, il faut rompre les forces de van der Waals (London) qui le lient principalement à ses voisins les plus immédiats. Or la coordinence est de $c = 12$. Il faut donc casser 12 liaisons pour extraire un atome.

Pour extraire une mole d'atomes, il faut donc casser $12 / 2 = 6$ moles de liaisons (**on divise par deux afin de ne pas compter deux fois la liaison entre deux atomes contigus**)

Donc : $E_{\text{sub}} = 6 E_l$

$$E_l = \frac{E_{\text{sub}}}{6} = 1,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On trouve l'ordre de grandeur typique pour les liaisons de type de Van der Waals.

5) Les forces de London sont d'autant plus intenses que les atomes sont polarisables. Quand on passe du néon au xénon, on descend dans la colonne 18 : les atomes deviennent de plus en plus gros, les électrons externes sont de moins en moins fortement liés au noyau, le nuage électronique est de plus en plus déformable : la **polarisabilité** augmente.

Donc les forces de London sont de plus en plus intenses, d'où l'augmentation de la température de fusion observée.

Bibliographie générale

Références et lectures complémentaires :

Jean-Jacques Rousseau , Alain Gibaud, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Dunod 2007.

Alain Trinquier, La liaison chimique Le solide cristallisé Chimie Minérale, Ellipses 1989.

J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie, du minerai au matériau, Masson, Paris, 1998, pp. 289-291

M.F. Ashby, Choix des matériaux en conception mécanique, Dunod, Paris (2000), 482 p

Y-M. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, Physical Ceramics, John Wiley & Sons, New York (1997), 522 p

G.E. Dieter, Jr., Mechanical Metallurgy, Mc Graw-Hill, New York (1961), 615 p

J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie, du minerai au matériau, Masson, Paris (1998), 1107 p.

Cours de cristallographie, Direction des Etudes, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide Dunod.