

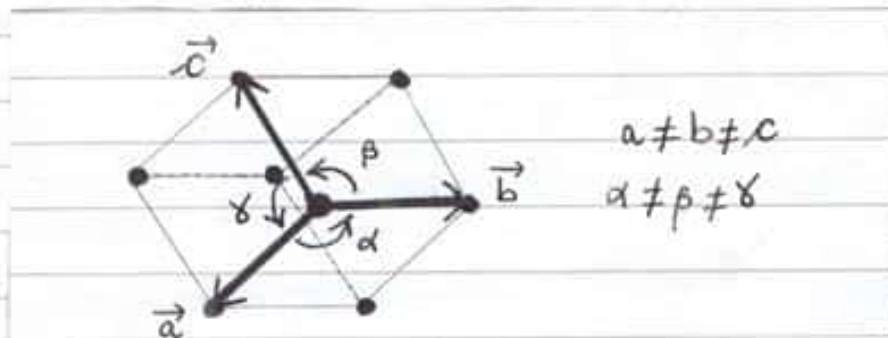
1. Définitions.

1.1. Réseau.

C'est une infinité de point se déduisant par des translations qui sont des combinaisons linéaires:

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

$\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont trois vecteurs non coplanaires et u , v et w des entiers positifs ou négatifs.



1.2. Nœud.

Tout point d'un réseau est appelé nœud.

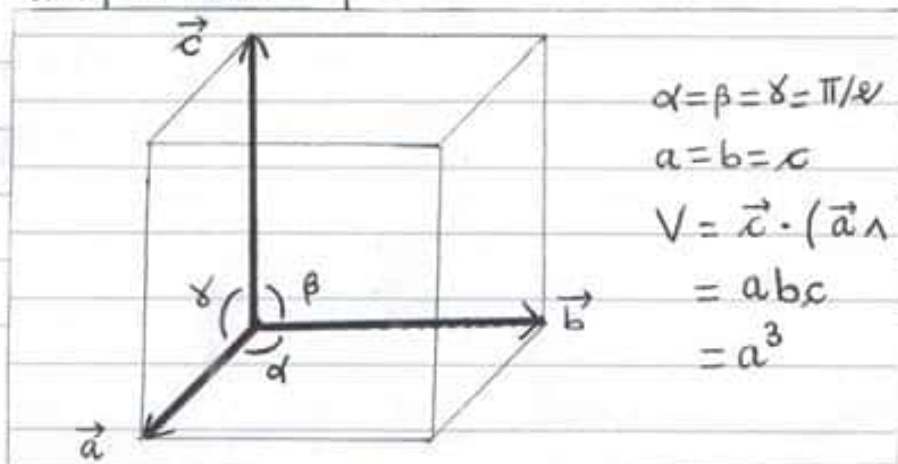
1.3. Maille élémentaire.

Par répétition d'une maille élémentaire on retrouve les nœuds du réseau.

C/C: Volume d'une maille,

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}).$$

Exemple: maille cubique.



1.4. Motif.

C'est le contenu d'une maille.

Sa répétition périodique spatiale doit permettre de reconstruire l'ensemble du réseau.

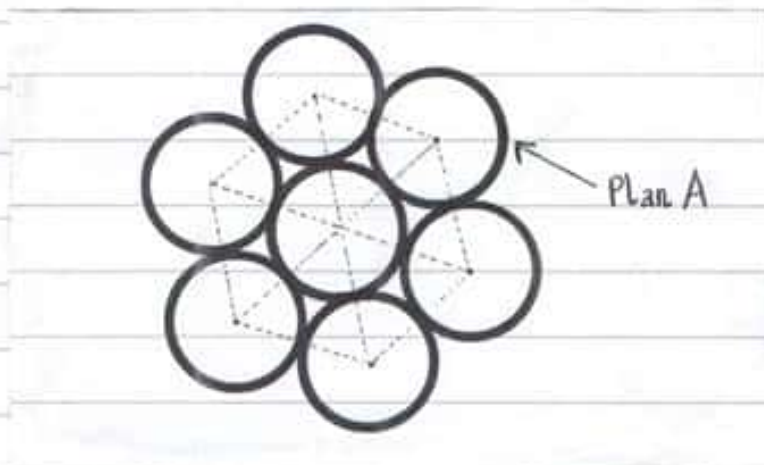
2. Hypothèses — Conséquences.

2.1. Hypothèses.

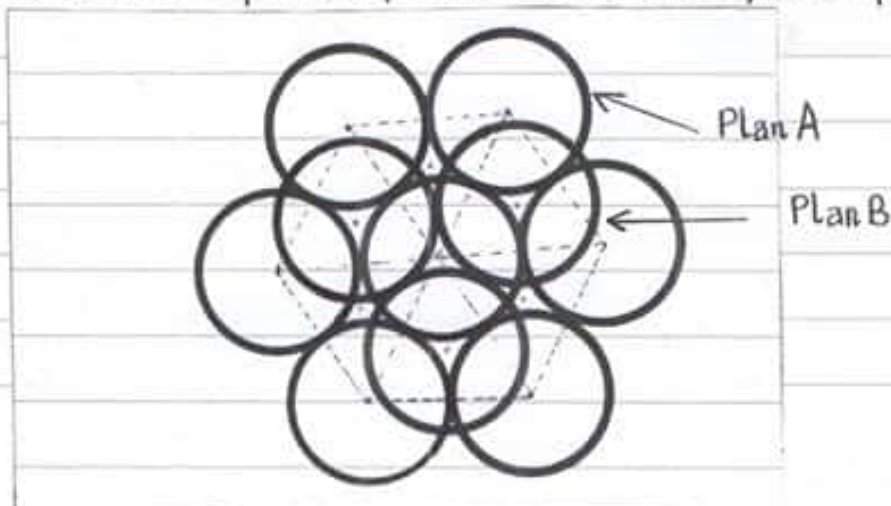
On assimilera les cation métalliques, les ions à des sphères dures (impénétrables), tangentes les unes des autres de façon à minimiser le volume occupé.

2.2. Conséquences.

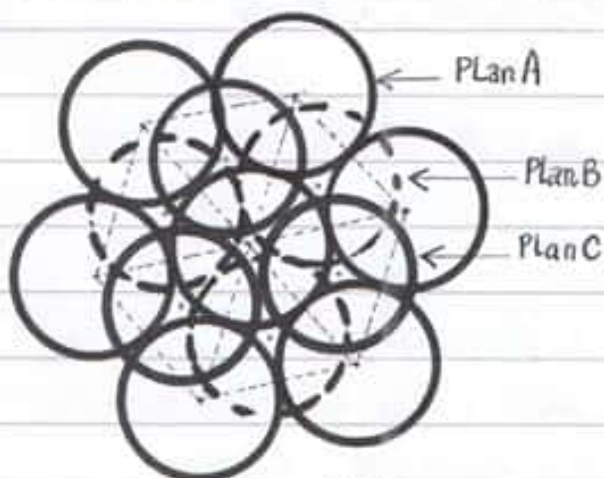
→ Chaque sphère d'un même plan sera entourée de 6 autres sphères.
C'est le plan A.



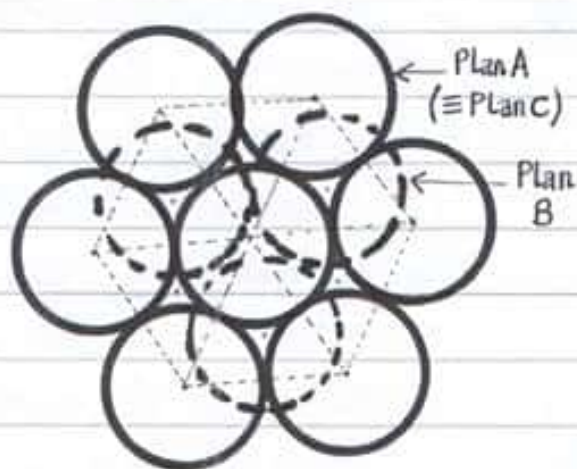
→ Les 7 sphères du plan A engendrent 6 creux des deux cotés. À l'évidence les sphères du deuxième plan occupent la moitié des 6 creux, c'est le plan B.



→ Le positionnement du troisième plan se fait de deux, et uniques, manières comme indique les figures ci-dessous,



Empilement type ABC...



Empilement type AB...

3. Structures métalliques.

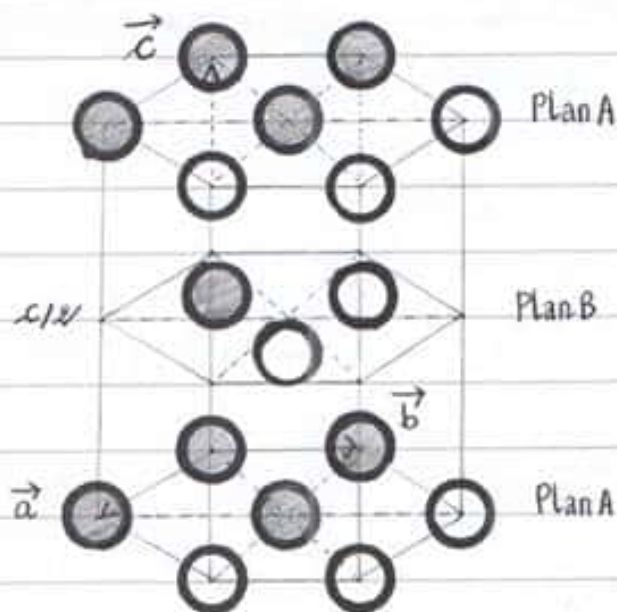
3.1. Assemblage compact (Structure compact)

3.1.1. Structure hexagonale compacte (HC)

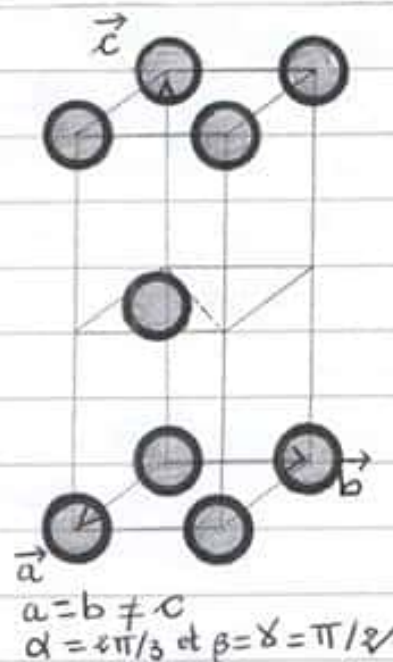
→ obtention.

L'HC est une structure type AB.

→ Représentation de la maille complète, et de la maille élémentaire,



Maille complète.



Maille élémentaire

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$$

→ Le motif.

→ Pour la maille complète: $n = 12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 \times 1 = 6$

→ Pour la maille élémentaire: $n' = 8 \times 1/8 + 1 \times 1 = 2$

C/C: $n = 3 n'$

Résultat attendu puisque une maille complète HC contient 3 mailles élémentaires HC.

→ Coordinance:

« C'est le nombre d'atomes voisins les plus proches ».

Pour un atome central du plan A on compte 6 voisins dans le même plan A et 3 en haut, du plan B et 3 en bas, d'un autre plan B.

C/C: La coordinance dans la structure HC est 12.

→ Compacité:

« C'est le rapport du volume des atomes de la maille divisé par le volume de la maille ».

→ Volume des atomes de la maille élémentaire,

$$V_a = n' \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)$$

avec R le rayon d'un atome.

Or pour l'HC, $a = 2R$ donc,

$$V_a = n' \left(\frac{4}{3} \pi (a/2)^3 \right)$$

→ volume de la maille élémentaire,

$$V_m = \vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b})$$

$$= c \times ab \sin(\alpha)$$

$$= c a^2 \sqrt{3}/2$$

avec,

$$c = 2a\sqrt{2/3}$$

Donc,

$$V_m = a^3 \sqrt{2}$$

$$\rightarrow C/C: C = 2 \left(\frac{4}{3} \pi a^3/8 \right) / a^3 \sqrt{2} = \pi/3\sqrt{2} = 0,74 = 74\%$$

C/C: 74% du volume d'une structure HC est occupé par les atomes. La structure HC est compacte.

Remarque: Démonstration de $C = 2a\sqrt{3}/3$.

D'après les projections à-contre

On a:

$$(c/2)^2 + MN^2 = a^2$$

et,

$$\cos(\pi/6) = \frac{a/2}{MN} = \sqrt{3}/2$$

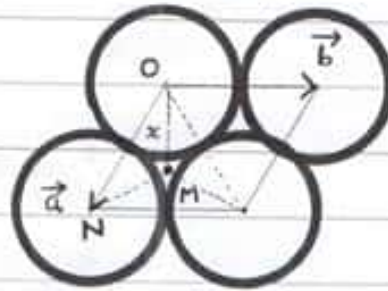
$$MN = a/\sqrt{3}$$

Donc,

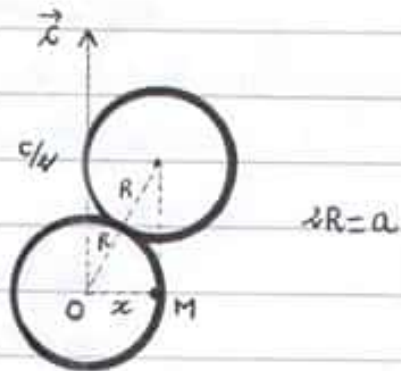
$$\begin{aligned} (c/2)^2 &= a^2 - a^2/3 \\ &= 2a^2/3 \end{aligned}$$

Finalement,

$$C = 2a\sqrt{2/3}$$



(projection sur $(0, \vec{a}, \vec{b})$)



(Projection sur $(0, m, c)$)

→ La masse volumique,

Par définition,

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\text{Masse des atomes de la maille}}{\text{Volume de la maille}} \\ &= \frac{n' M / N_A}{V_m} \quad (\text{en kg} \cdot \text{m}^{-3}) \end{aligned}$$

C/C:

$$\rho_{HC} = \frac{n' M}{a^3 N_A \sqrt{3}}$$

M est la masse molaire du métal et N_A est le nombre d'Avogadro,

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

→ Exemple,

Le zinc métallique cristallise dans une structure HC. On donne les résultats expérimentaux suivants.

a (pm)	c (pm)	M (g·mol ⁻¹)
266,5	499,7	65,38

→ Calcul de c_{th} ,

$$c_{th} = 2a\sqrt{2/3} \approx 435,8 \text{ pm}$$

C/C: La structure réelle du zinc est étirée selon $\vec{c}$.

→ Calcul de ρ_{th} ,

$$\rho_{th} = nM/a^3\sqrt{3} \approx 8114,7 \text{ kg·m}^{-3}$$

→ Calcul de ρ_{exp} ,

$$\rho_{exp} = nM/(ca^2\sqrt{3}/2) \approx 7067 \text{ kg·m}^{-3}$$

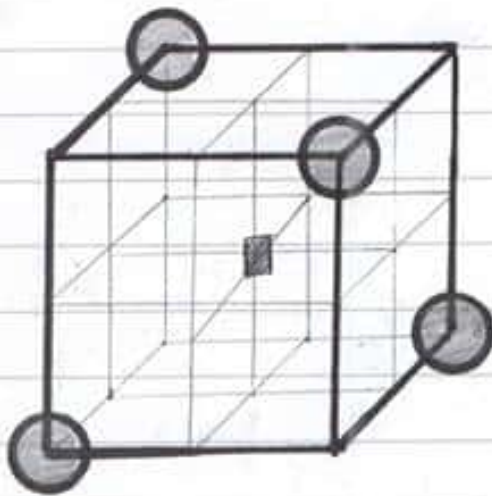
C/C:

$$\rho_{th} > \rho_{exp}$$

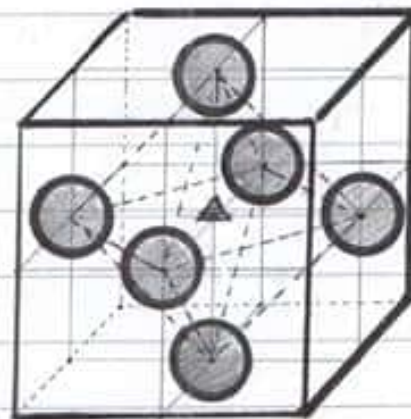
ce qu'est compatible avec la conclusion sur $c_{th} < c_{exp}$.

Remarque: sites tétraédriques, noté [4], et sites octaédriques, noté [6].

Le site [4] et [6] sont représentés sur les figures ci-dessous,



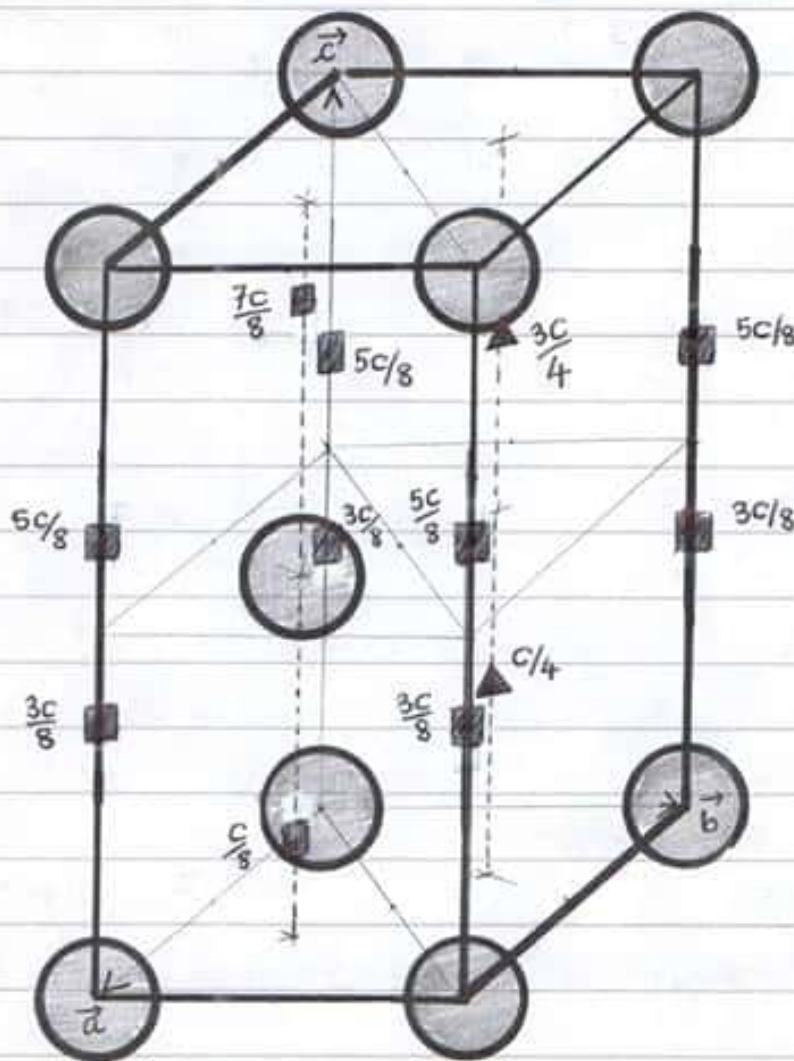
■ site [4]



▲ site [6]

→ Sites [4] et sites [6] dans la structure HC.

7/20



■ site [4]

▲ site [6]

○ : atome métallique.

C/C: On compte,

$$n[4] = 8 \times 1/4 + 2 \times 1 = 4 \text{ par maille élémentaire.}$$

$$n[6] = 2 \times 1 = 2 \text{ par maille élémentaire.}$$

Remarque:

Les sites sont d'espaces vide utile pour obtenir des alliages par exemple.

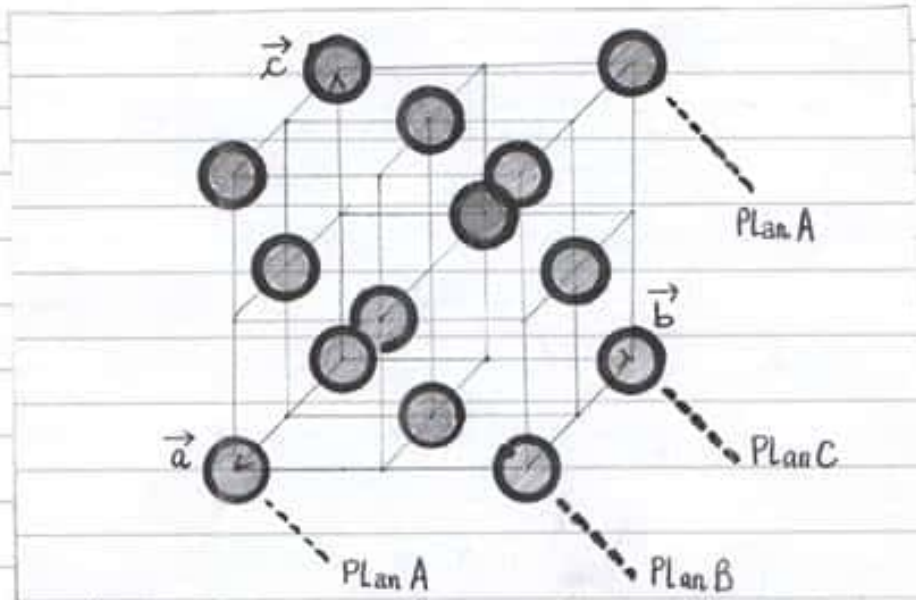
3.1.2. Structure cubique à faces centrées (CFC)

8/20

→ Obtention,

Le CFC est un empilement type ABC.

→ Maille élémentaire,

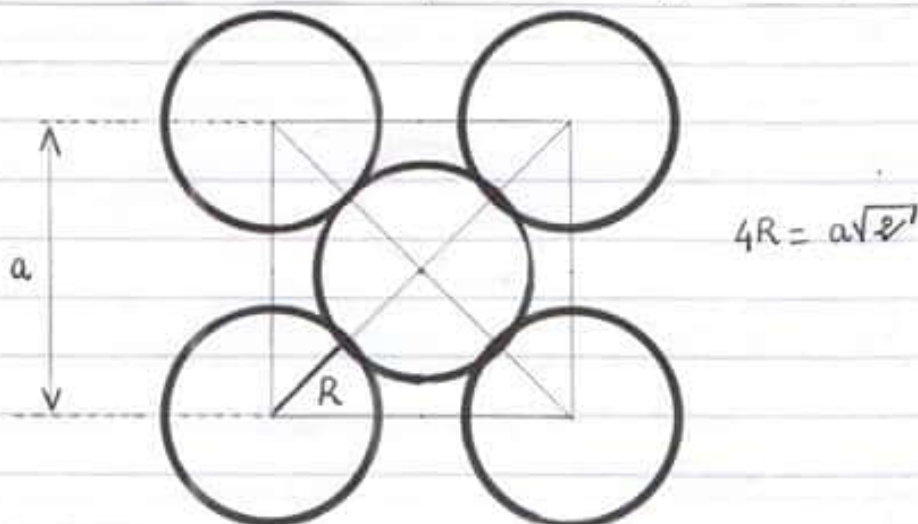


$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$$

Remarque:

Les atomes d'un CFC sont tangents selon la diagonale d'une face,



→ Le motif,

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

→ La coordiance,

L'empilement du CFC est de type ABC donc même coordiance que le HC.
c'est 12 atomes voisins les plus proches.

→ La compacité,

$$C = \frac{\text{Volume des atomes dans la maille}}{\text{Volume de la maille}}$$

$$= \frac{4 \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)}{a^3} = \frac{4 \left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^3 \right)}{a^3}$$

$$= \pi / 3\sqrt{2} = 0,74 = 74\%$$

O/C: Le CFC présente la même compacité que l'HC.

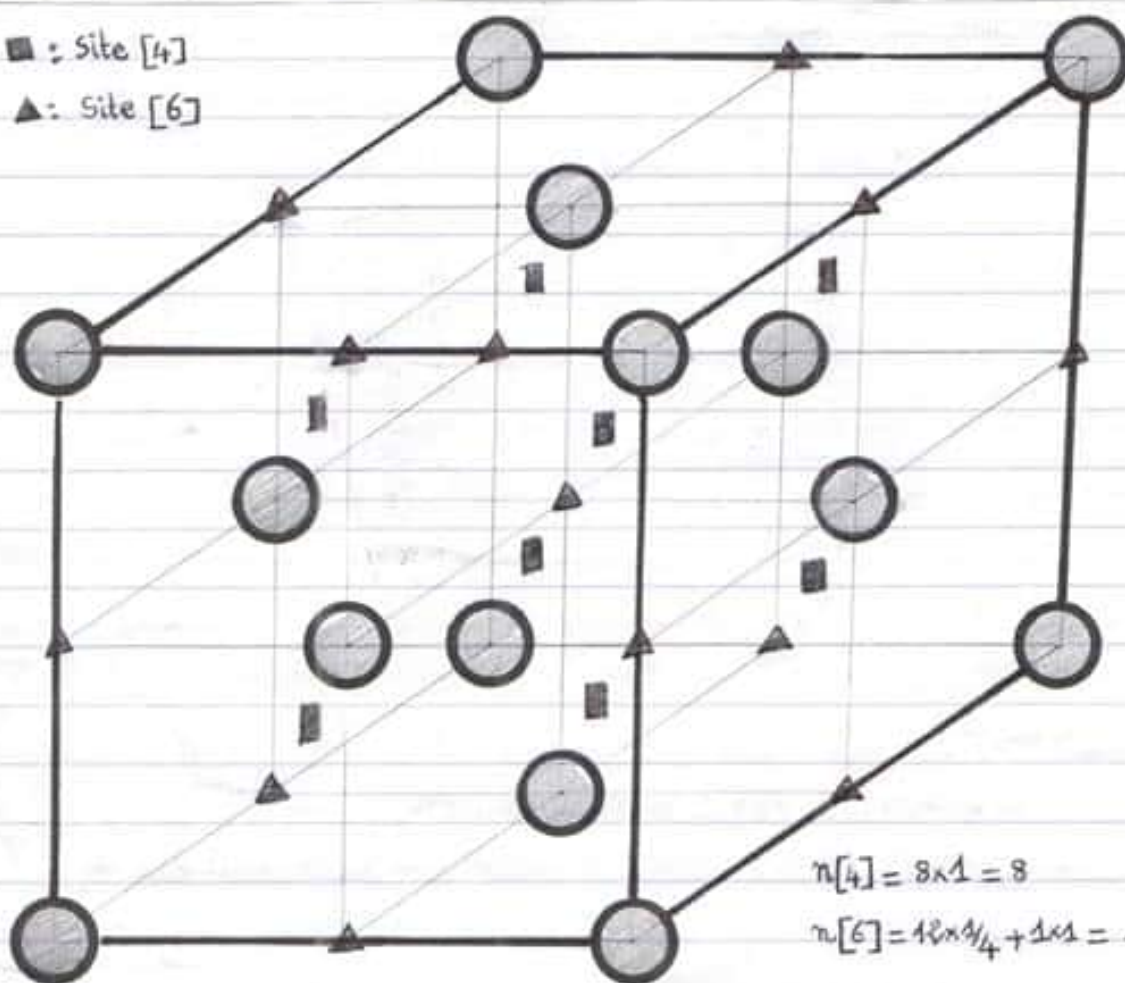
→ Exemple: L'argent cristallise dans une structure CFC avec $a = 408,6 \text{ pm}$. Calculons la masse volumique de l'argent. $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\rho_{\text{Ag}} = nM / N_A a^3 \approx 10510 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

→ Sites [4] et [6] dans un CFC,

■ : Site [4]

▲ : Site [6]

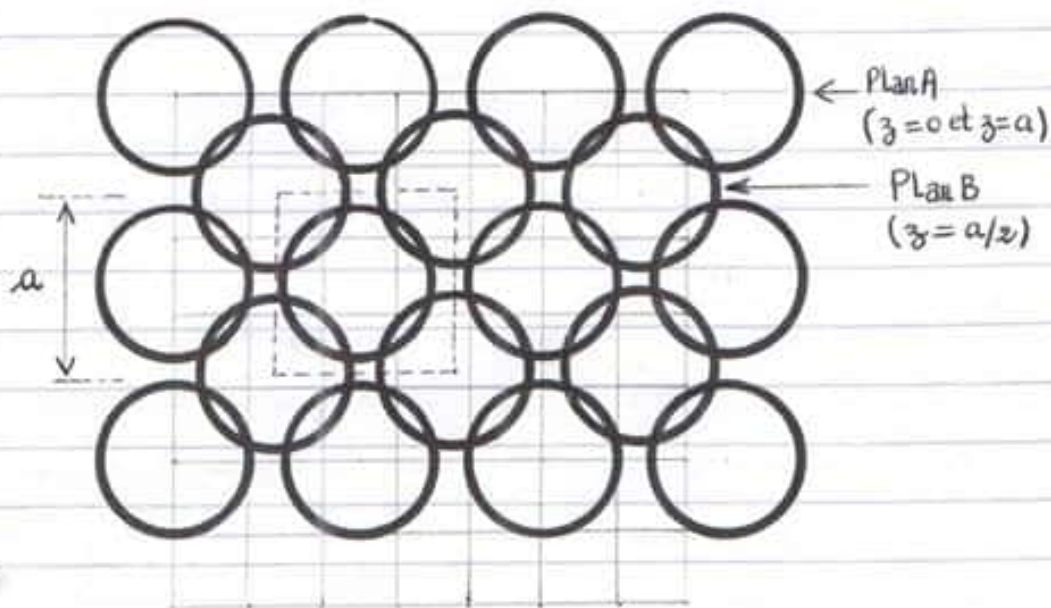


$$n[4] = 8 \times 1 = 8$$

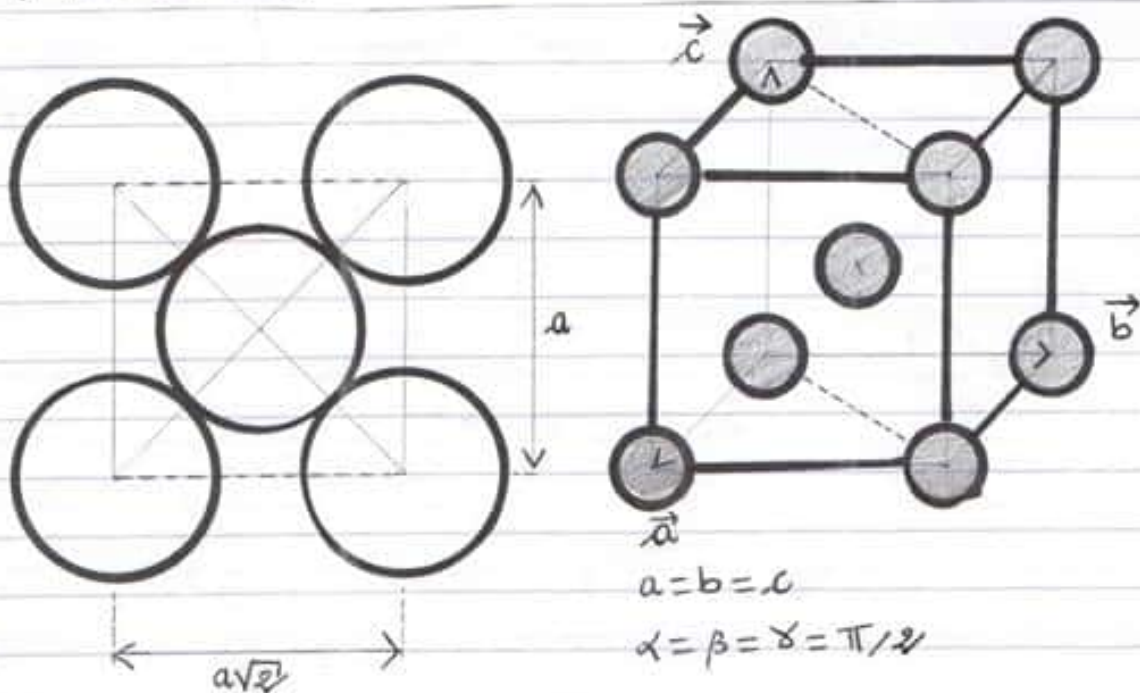
$$n[6] = 12 \times \frac{1}{4} + 1 \times 1 = 4$$

3.2. Assemblage pseudo-compact (Cubique centré (CC)).

→ obtention,



→ Maille élémentaire,



C/C: Les atomes sont tangent selon la diagonale principale donc $4R = a\sqrt{3}$.

→ Motif,

$$n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2 \text{ atomes par maille.}$$

→ Coordinance: L'atome au centre est entouré de 8 atomes voisins donc, 8.

→ L2 compacité,

$$C = \frac{\text{Volume des atomes dans la maille}}{\text{Volume de la maille.}}$$

$$= \frac{2 \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)}{a^3} = \frac{2 \left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3 \right)}{a^3}$$

$$= \pi\sqrt{3}/8 = 0,68 = 68\%$$

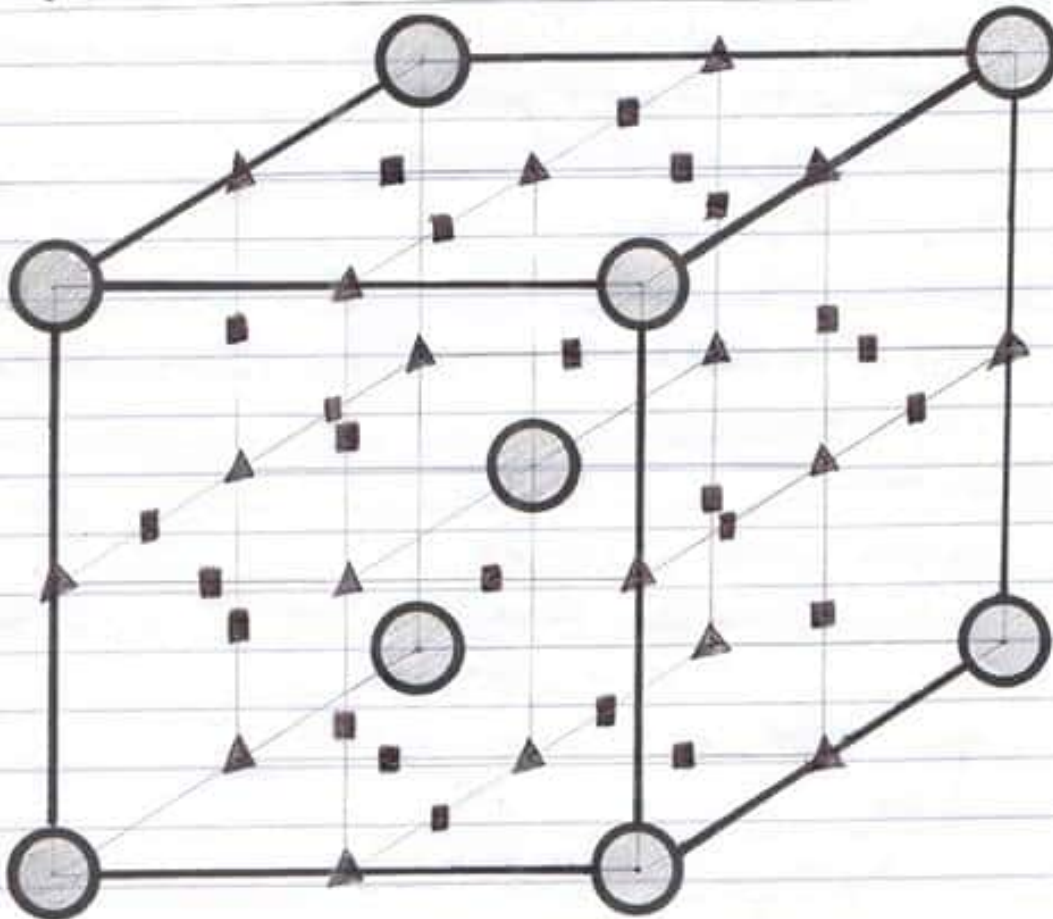
C/C: Les atomes dans le CC occupent 68% du volume de la maille. Le CC est une structure pseudo-compact.

→ Exemple: Le sodium (Na) cristallise dans une structure type CC avec $\rho = 964 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et $M = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cherchons $R(\text{Na})$.

Où, $\rho = \frac{nM}{N_A a^3}$ et $a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$ alors $R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$.

Donc, $R = \left(\frac{\sqrt{3}}{4} \right) \left(\frac{nM}{N_A \rho} \right)^{1/3} = 186 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 186 \text{ pm}.$

→ Sites [4] et [6] dans le CC,



■ site [4] et ▲ site [6]

$n([4]) = (4 \times 6) \times \frac{1}{2} = 12$ site [4] par maille.

$n([6]) = 6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} = 6$ sites [6] par maille.

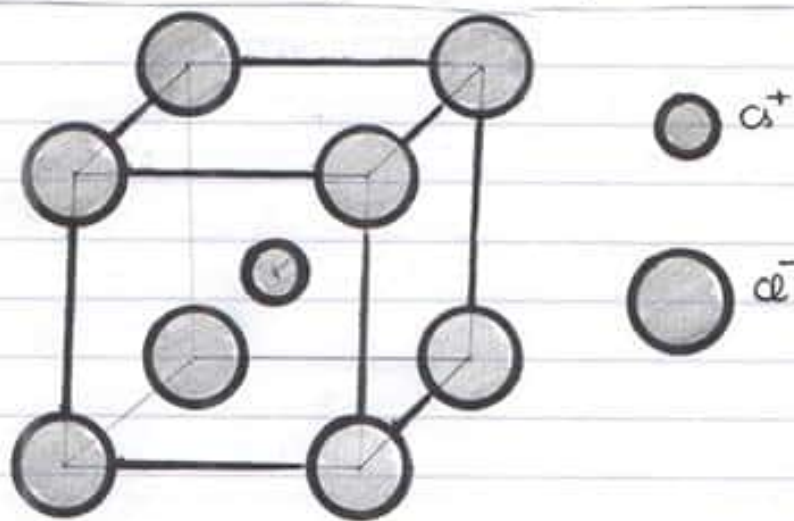
4. Structures ioniques.

18/20

4.1. Structure type CsCl.

→ Obtention,

Cs⁺ occupe le centre d'un cube simple et les Cl⁻ occupent ses sommets.



→ Motif,

$$n(\text{Cl}^-) = 8 \times 1/8 = 1 \text{ Cl}^- \text{ par maille.}$$

$$n(\text{Cs}^+) = 1 \times 1 = 1 \text{ Cs}^+ \text{ par maille.}$$

C/C : 1 CsCl par maille.

→ Coordinence (cation - anion),

chaque Cs⁺ est entouré de 8 Cl⁻ et de même pour Cl⁻, donc la coordinence est : 8-8.

→ Stabilité,

$$\rightarrow \text{limite supérieur, } r^+ / r^- < 1$$

$$\rightarrow \text{limite inférieur avec, } 2(r^+ + r^-) = a\sqrt{3} \text{ et } 2r^- \leq a. \text{ Donc, } r^+ / r^- \geq \sqrt{3} - 1$$

$$\text{C/C: } \sqrt{3} - 1 \leq r^+ / r^- < 1$$

→ Compacité,

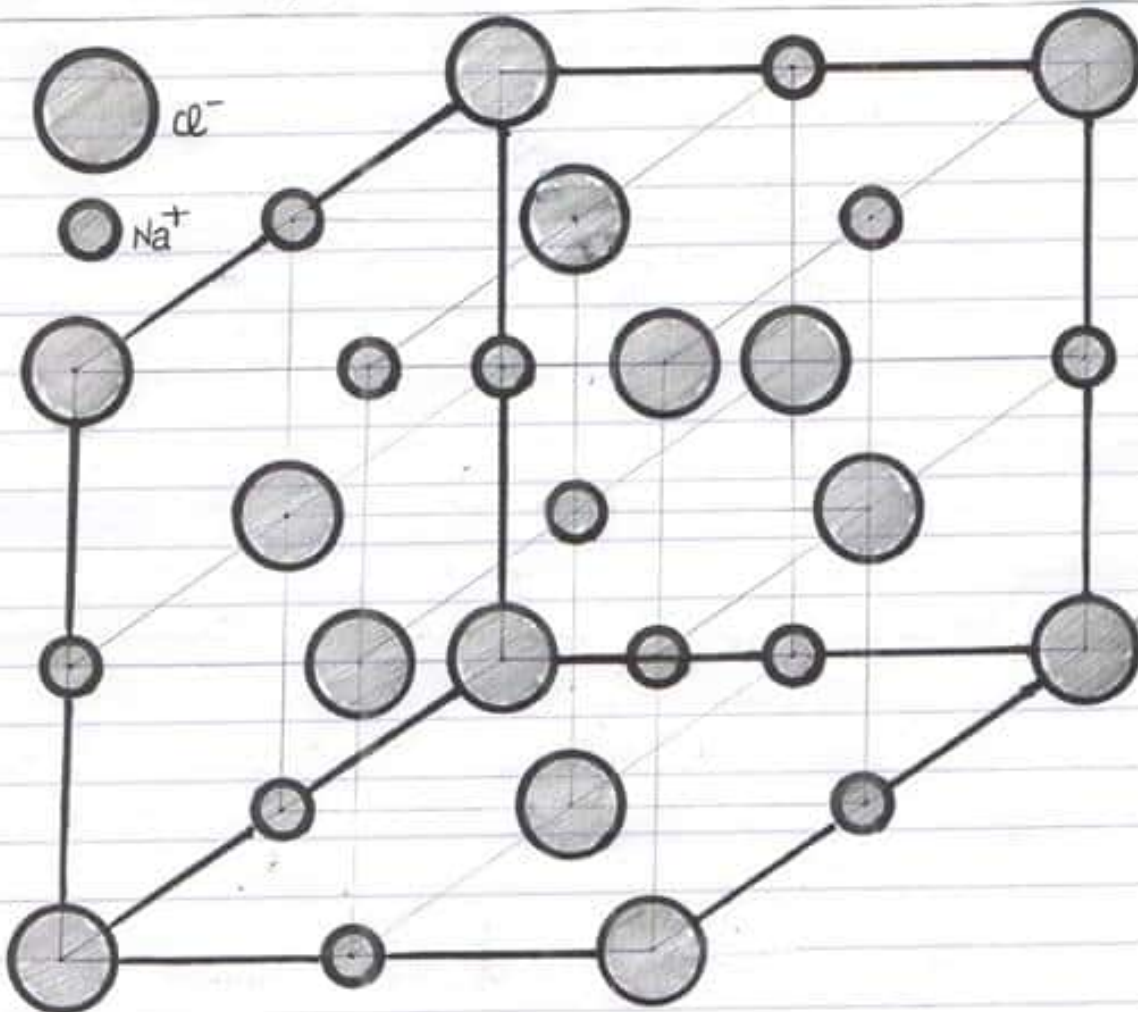
$$C = \left(\frac{4}{3} \pi ((r^+)^3 + (r^-)^3) \right) / a^3 \\ = 0,68$$

4.2. Structure type NaCl,

→ Obtention,

Les Cl^- occupent un CFC et les Na^+ la totalité des sites [6].

13/20



→ Motif,

$$n(\text{Cl}^-) = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ Cl}^- \text{ par maille.}$$

$$n(\text{Na}^+) = 12 \times 1/4 + 1 \times 1 = 4 \text{ Na}^+ \text{ par maille.}$$

$$\text{C/C: } 4 \text{ NaCl par maille.}$$

→ Coordination cation-anion,

D'après ce qui précède et puisqu'on peut permuter les deux ions alors, 6-6

→ Stabilité

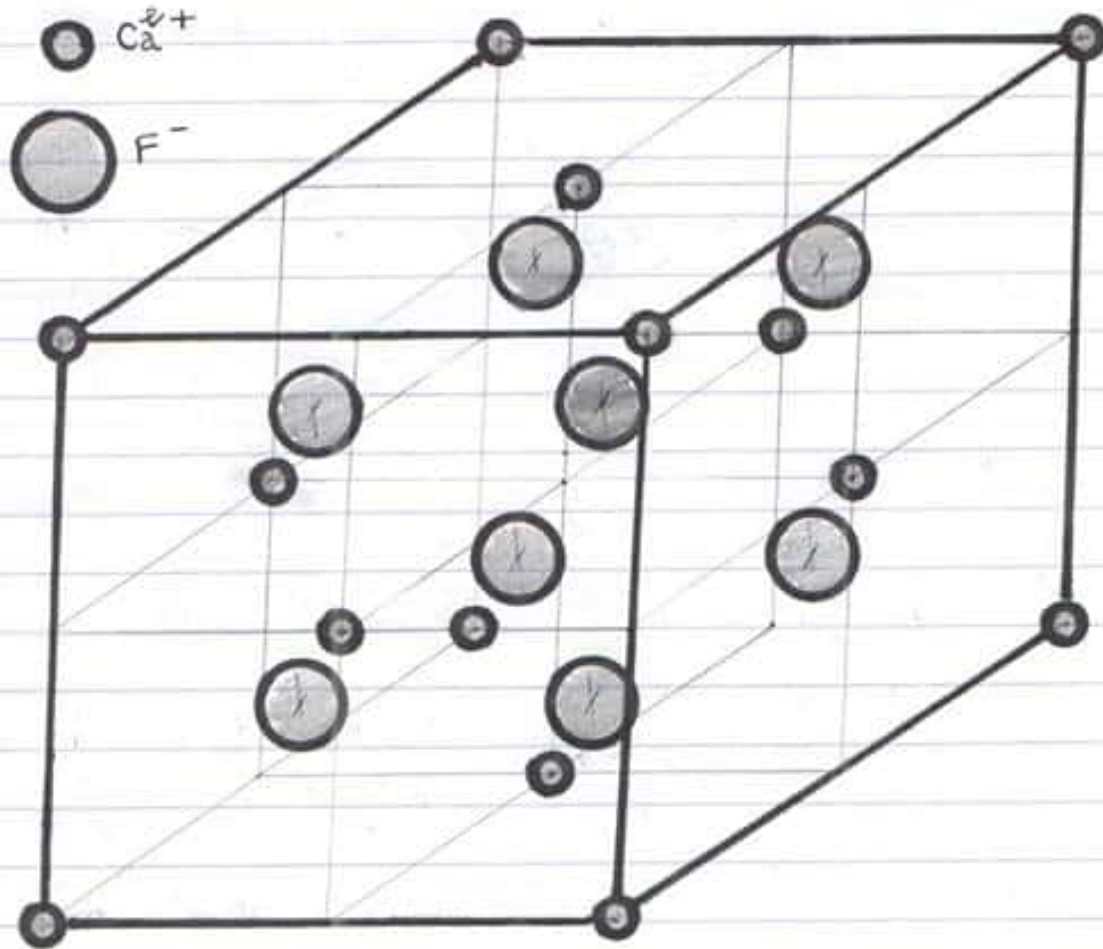
$$\rightarrow \text{Limite supérieur, } r^+/r^- \leq \sqrt{3} - 1$$

$$\rightarrow \text{Limite inférieur avec, } 4(r^+ + r^-) = a \text{ et } 4r^- \leq a\sqrt{2} \text{ donc, } \sqrt{2} - 1 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq \sqrt{3} - 1.$$

4.3. Structure type fluorine (CaF_2),

→ Obtention,

Ca^{2+} occupent un CFC et les F^- la totalité des sites [4],



→ Coordination (cations — anions),

D'après ce qui précède un F^- est entouré de 4 Ca^{2+} et un Ca^{2+} est entouré de 8 F^- donc, 4-8.

→ Motif,

$$n(\text{Ca}^{2+}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ Ca}^{2+} \text{ par maille.}$$

$$n(\text{F}^-) = 8 \times 1 = 8 \text{ F}^- \text{ par maille.}$$

$$\text{C/C: } 4 \text{ CaF}_2 \text{ par maille.}$$

→ Stabilité,

$$\rightarrow \text{Limite supérieur, } r^+/r^- \leq \sqrt{2} - 1$$

$$\rightarrow \text{Limite inférieur avec } (r^+ + r^-) = a\sqrt{3}/4 \text{ et } 2r^- \leq a\sqrt{2}/2$$

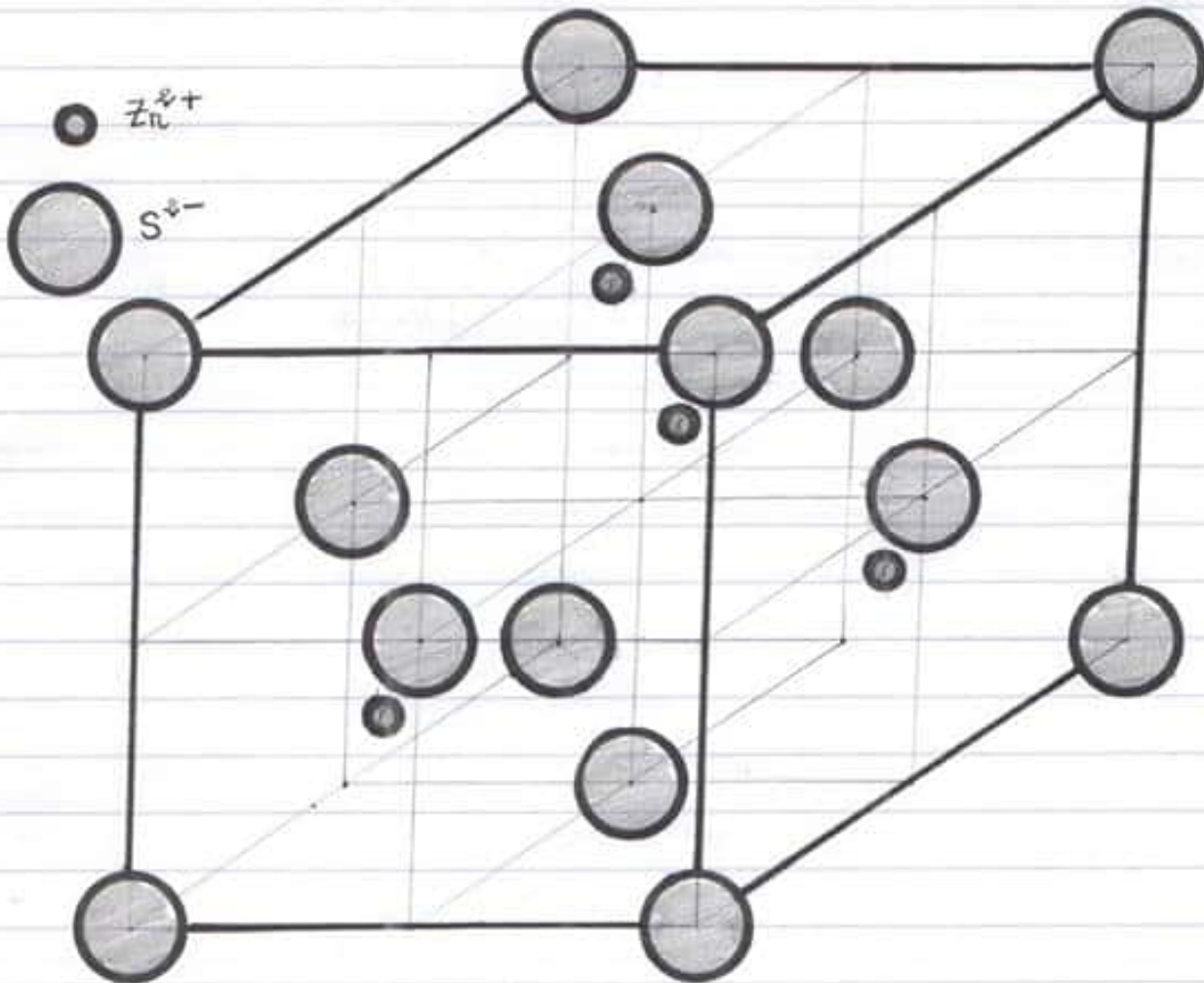
$$\text{C/O: } \sqrt{3}/2 - 1 \leq r^+/r^- \leq \sqrt{2} - 1$$

4.4. Structure ZnS blende.

15/20

→ Obtention,

S^{2-} occupent un CFC et Zn^{2+} la moitié des sites [4],



→ Motif,

$$n(S^{2-}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 S^{2-} \text{ par maille.}$$

$$n(Zn^{2+}) = 4 \times 1 = 4 Zn^{2+} \text{ par maille.}$$

$$C/C: 4 ZnS \text{ par maille.}$$

→ Coordinence cation-anion,

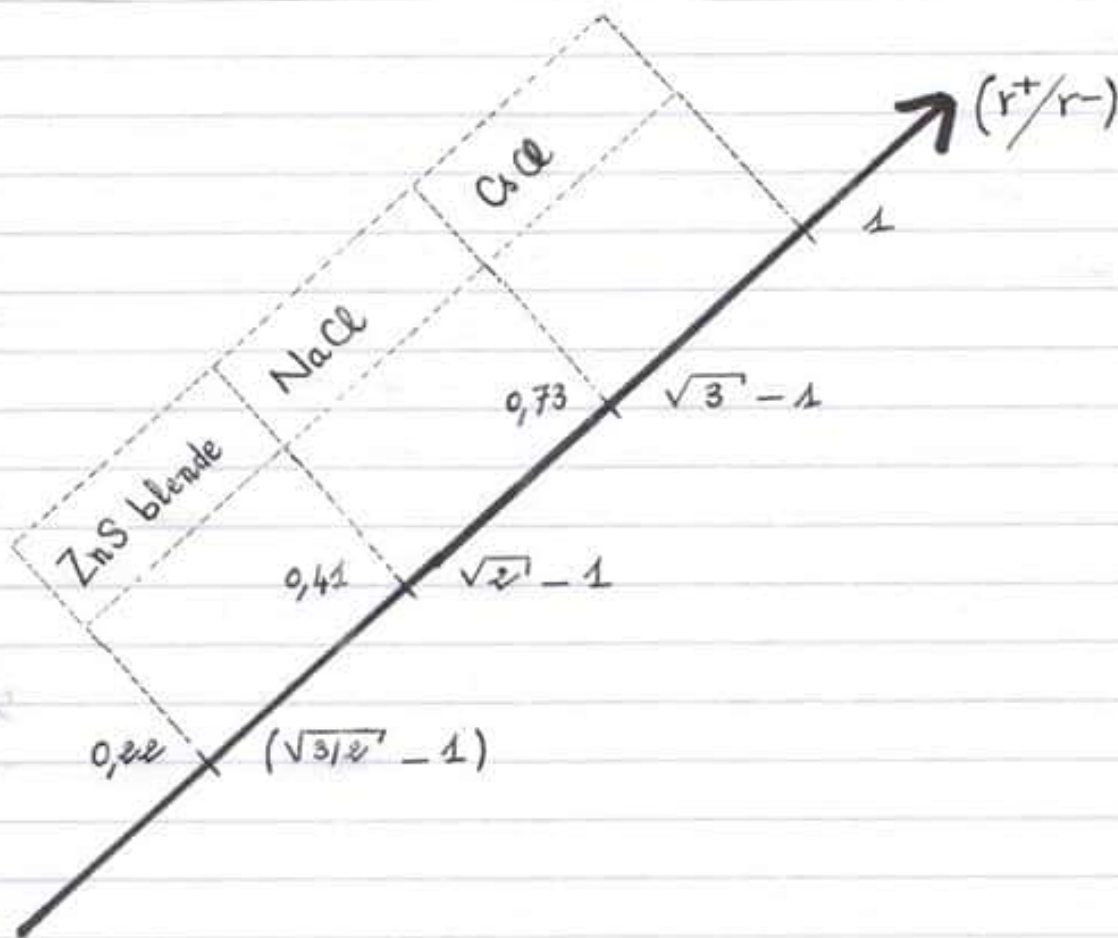
Chaque Zn^{2+} est entouré de 4 S^{2-} et chaque S^{2-} est entouré de 4 Zn^{2+} donc, 4-4.

→ Stabilité,

Même stabilité que pour la fluorine,

$$\sqrt{3/2} - 1 \leq r^+/r^- \leq \sqrt{2} - 1$$

Résumé de la stabilité pour les structures ioniques,



Stockage d'hydrogène,

FeTi cristallise dans une structure ionique type CsCl d'arrêt $a = 2,98 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

L'hydrogène occupe les site [6] formés par 2 Fe et 4 Ti.

Représenter la maille adéquate, en déduire la formule du composé ainsi former.

CORRIGÉ,

$n[6] = 3$ par maille donc $n(\text{H}) = 3$ par maille.

$n(\text{Fe}) = 1$ par maille

$n(\text{Ti}) = 1$ par maille.

C/O: FeTiH_3

5. Structure covalente.

5.1. Liaison covalente.

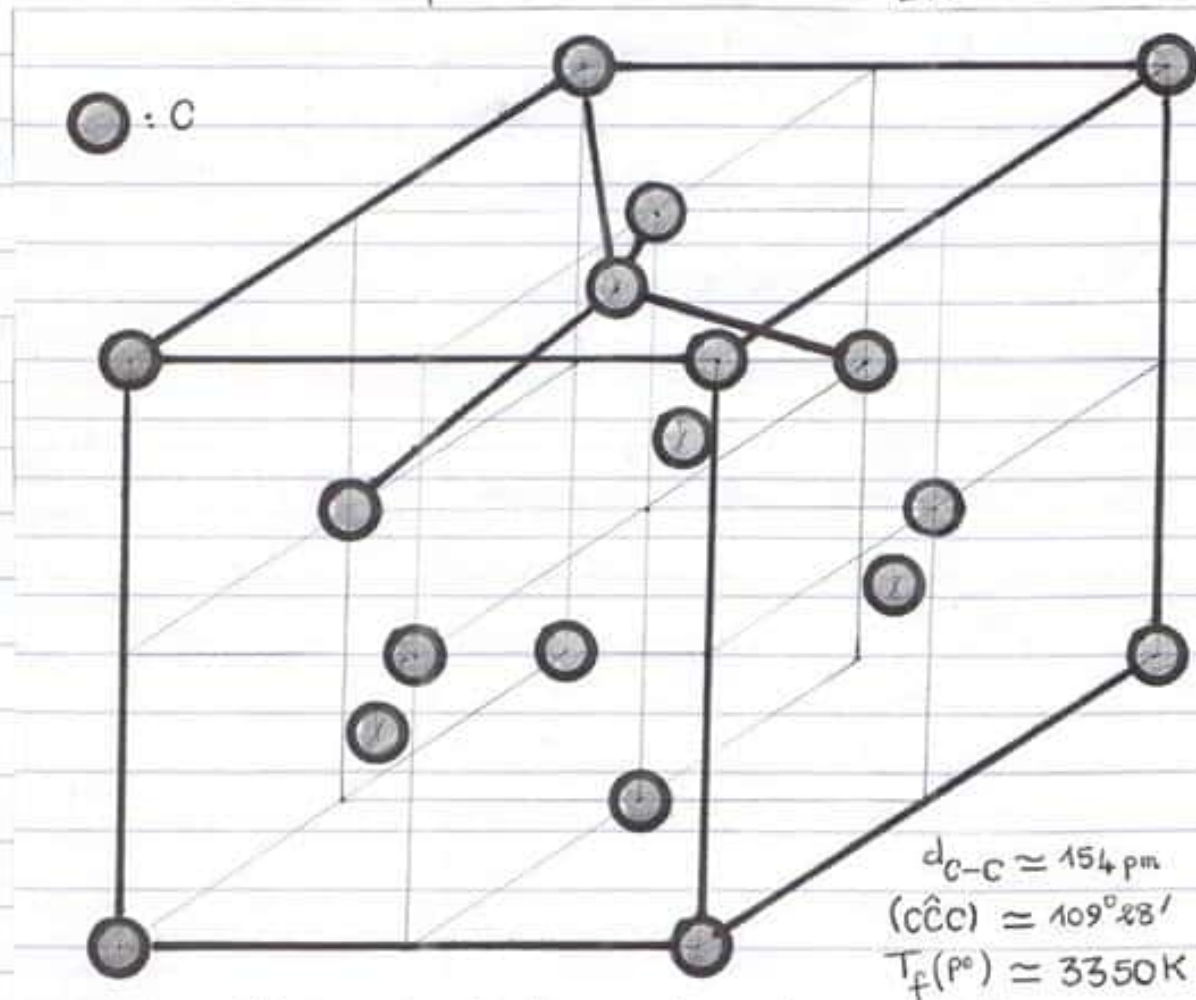
« Une liaison A—B est dite covalente si $|x_A - x_B| < 2$, avec $x(i)$ l'électronégativité de (i) ».

C/C: Si $A \equiv B$, $\Delta x = 0 < 2$.

5.2. Structure carbone diamant

→ Obtention,

Le Carbone occupe un CFC et la moitié des sites [4].



→ Motif, $n(C) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times 1 = 8$ atomes par maille.

→ Coordination, 4.

→ Compacité, $C = \left(\frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} \right)$ avec $2R = a\sqrt{3}/4$ donc, $C = \pi\sqrt{3}/16 = 0,34 = 34\%$.

C/C:

Le carbone diamant est non compact.

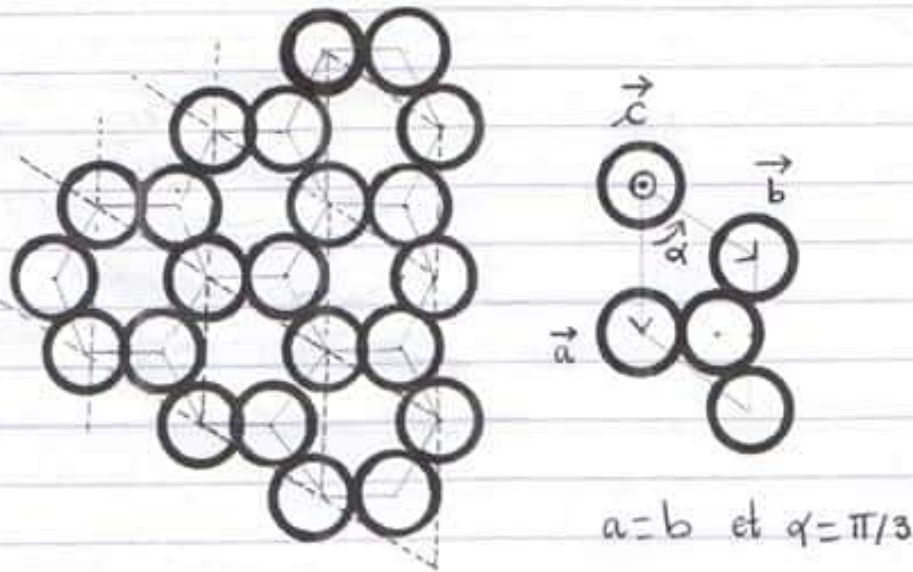
5.3. Structure carbone graphite.

18/20

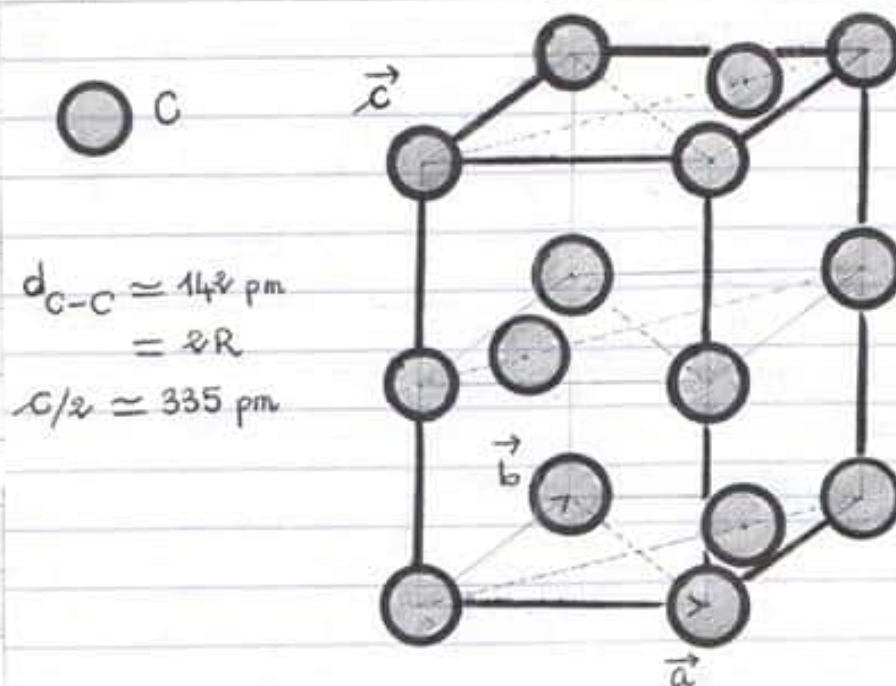
→ Obtention,

Cette structure est constituée de feuillets. Chaque atome de carbone dans un feuillet est au sommet d'un hexagone régulier. Les feuillets se superposent tous les trois feuillets.

La représentation d'un feuillet est,



La représentation d'une maille élémentaire est,



→ Motif, $n(C) = 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} + 1 \times 1 = 4 \text{ C par maille.}$

→ Coordinence, d'après en feuil et on a 3 les plus proches voisins.

→ Compacité,

$$V_m = \vec{O} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}) = ca^2 \sin(\pi/3) = ca^2 \sqrt{3}/2$$

$$C = 4 \times \frac{4}{3} \pi R^3 / (ca^2 \sqrt{3}/2)$$

$$\text{Or, } \sin(\pi/3) = \sqrt{3}/2 = 3R/a, \quad a = 2R\sqrt{3}$$

$$\text{Donc, } C = 0,17 = 17\%$$

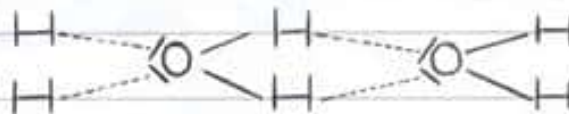
C/C: Le carbone graphite est très peu compact.

6. Structure moléculaire.

6.1. Liaison hydrogène

« C'est une liaison entre un hydrogène et un hétéro-atome possédant au moins un doublet libre ».

Exemple, liaisons hydrogène dans l'eau.



6.2. Structure moléculaire de la glace III,

→ Obtention,

Les atomes d'oxygènes forment un CFC et la moitié des sites [4]

(L'oxygène forme une structure type diamant)

Les atomes d'hydrogènes s'alignent entre les atomes d'oxygènes les plus proches.

Dans la maille de la glace III on ne représente que une seule molécule

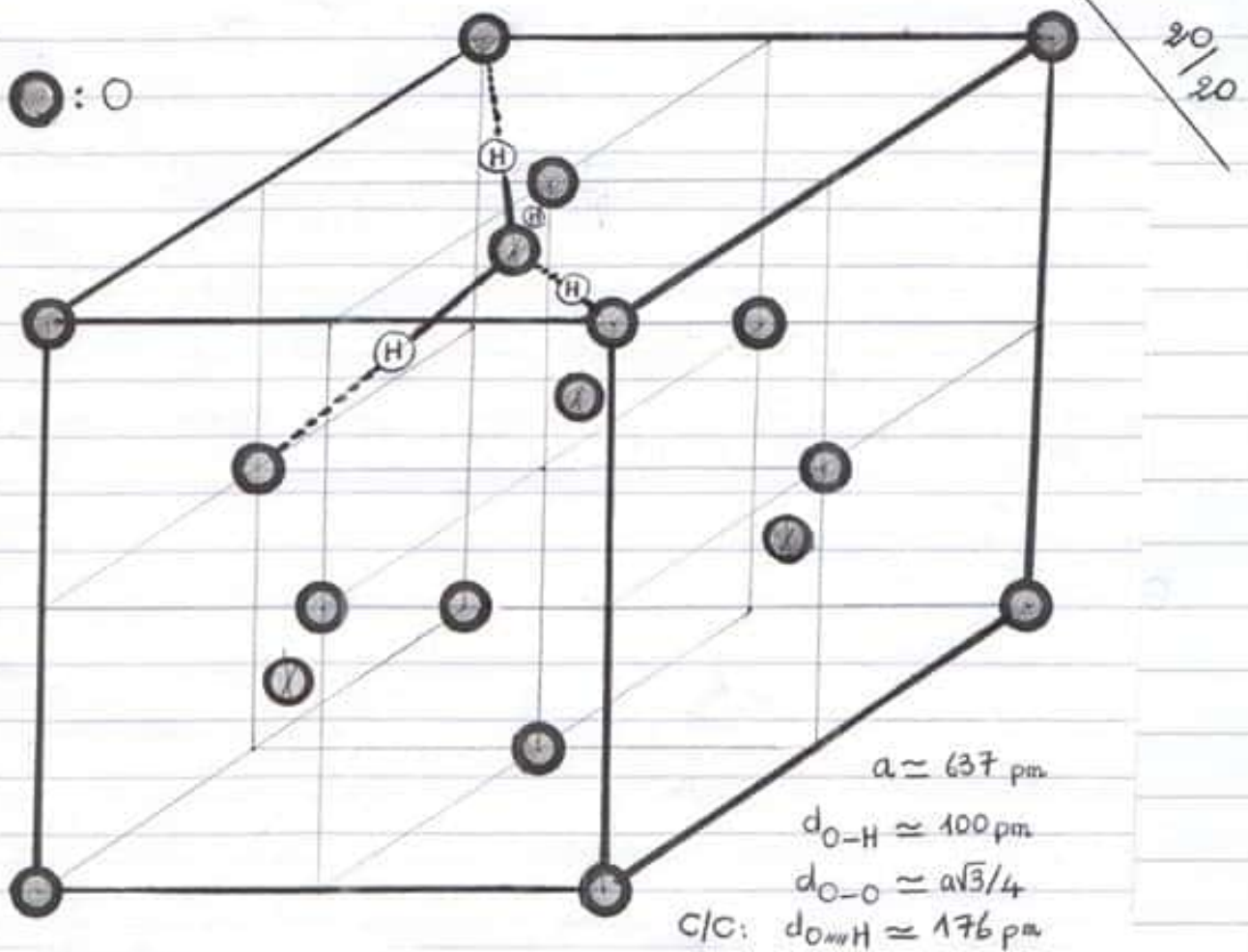
H_2O (Voir la page suivante)

→

$$n(O) = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4 \times 1 = 8,0 \text{ par maille.}$$

$$n(H) = 4 \times 4 = 16, \text{ H par maille}$$

$$C/C: 8H_2O \text{ par maille.}$$



→ Masse volumique,

$$\rho = nM / N_A a^3 \approx 925 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

→ Énergie d'une liaison hydrogène,

On donne,

$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{glace III}) \approx 51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Donc 51 kJ est nécessaire pour vaporiser 1 mole de H_2O (III) solide, et donc nécessaire pour rompre 2 moles de liaisons hydrogène. Donc,

$$\begin{aligned}
 E_{\text{L}^\circ \text{H}} &= \Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{III}) / 2 \\
 &\approx 25,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$