

Chimie Générale

SP

Thème 1 &

Cristallographie

~ Cristallographie ~

- C'est une science qui étudie la formation, la forme et les caractéristiques géométriques des cristaux.

Matière

Solide

- État ordonné
- Molécules en contact
- Forte interaction
- Plus de mv't



Liquide

- État désordonné
- Molécules proches
- Peuvent bouger les unes % aux autres



Gaz

- Désordonné
- Particules très éloignées
- Très agitées
- Libre
- Peu d'interaction



~ Les Solides ~

Solides cristallins

C'est un matériau à l'état solide dont les composants chimiques sont disposés selon un schéma ordonné tridimensionnel.

Exemples : Cu, quartz, NaCl, H₂O solide ...

Solides amorphes

C'est un liquide refroidi très rapidement et sa structure atomique est désordonnée.

Isotropes (les mêmes propriétés dans toutes les directions)
♦ diamant

Anisotropes (les propriétés varient en fonction de la direction).
♦ graphite

Solides Cristallins

Les cristaux moléculaires

- Formés par des empilements réguliers de molécules.
- La cohésion assurée par les liaisons intermoléculaires.

Exemples : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Diode } I_2 \\ \text{Dioxyde de carbone } CO_2 \\ \text{Eau } H_2O \end{array} \right.$

Les cristaux macromoléculaires

Cristaux ioniques

Cohésion assurée par une interaction électrostatique entre des cations et des anions.

Exemples : $\left\{ \begin{array}{l} NaCl \\ CsCl \\ CaF_2 \end{array} \right.$

Cristaux covalents

Cohésion assurée par des liaisons covalentes et/ou des liaisons de Van der Waals.

Exemples : Carbone à l'état graphite et diamant, Si, Ge

Cristaux métalliques

Formés par des éléments du bloc s et du bloc d

Exemples : $\left\{ \begin{array}{l} Na \\ Fe \\ Cu \end{array} \right.$

Cristal

Ionique
(Matériaux fragiles)

(constitués par les atomes du même type)
Covalent
(Matériaux durs)
faibles différences d'électronégativité

Métallique
(Matériaux durs)

Moléculaire

Nature des Liaisons

Liaisons ioniques :
attractions électrostatiques entre anions et cations.

Liaisons covalentes :
Mise en commun de doublets électroniques localisés.

Liaisons métalliques :
Mise en commun d'électrons délocalisés

Liaisons intermoléculaires :
Attraction dipôle permanent ou instantané.
(liaison de Van der Waals)

Exemples

NaCl, CsCl, RbBr, ...

Diamant, Si, InSb, ...

Métaux, alliages, Na, Cu, Ti, ...

H₂O, I₂, Br₂

Température de fusion

Élevée

Très Élevée

Moyenne à élevée

Faible (< 0°C)

Conductibilité électrique

Faible
(Isolants)

- Isolants (diamant)
- Semiconducteurs (Si, Ge)
- Conducteurs unidirectionnels (graphite)

Élevée (Bons conducteurs)

Faible
(Isolants)

Propriétés optiques

Transparent

Transparent

Ont un pouvoir réflecteur

Transparent.

~ **Cristal** : Il est défini comme étant un solide dans lequel une entité atomique se répète périodiquement dans les 3 directions de l'espace, engendrant ainsi un réseau.

~ **Motif** : C'est le plus petit ensemble chimique (atome, molécule, ion) qui se répète périodiquement dans le cristal.

~ **Réseau** : Assemblage infini des mailles.

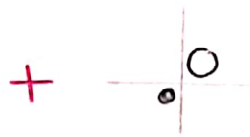


~ **Maille** : C'est le plus petit volume à partir duquel on peut reconstruire tout le cristal.

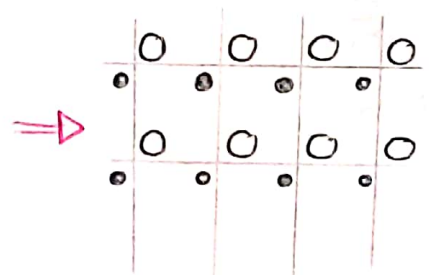
~ **Noeud** : Points régulièrement disposés constituant la structure du cristal.



Réseau



Motif

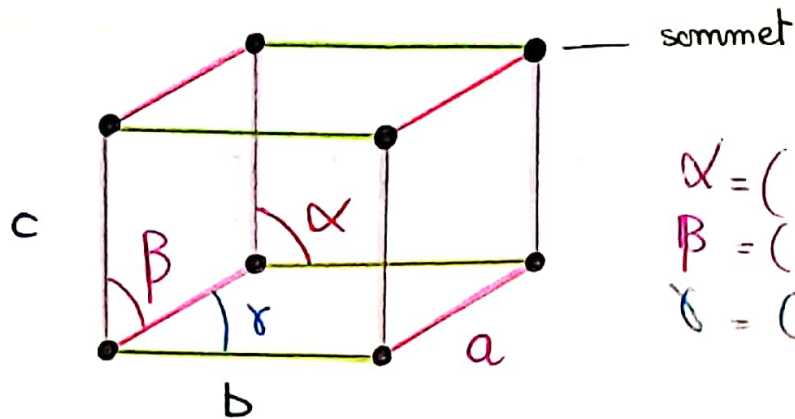


Structure cristalline

Une structure cristalline est la donnée d'un réseau et d'un motif.

~ Maille : En général, c'est un parallélépipède.

6 faces
8 sommets
12 arêtes



$$\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$$

$$\beta = (\vec{a}, \vec{c})$$

$$\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$$

~ Volume d'une maille ~

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

~ Nombre de groupements f

Z : Le nombre des nœuds appartenant en propre à la maille.

masse volumique du cristal

$$Z = \frac{P N_A V_{\text{maille}}}{M_{\text{gf}}}$$

nombre d'Avogadro

masse molaire du groupement formulaire

~ Multiplicité d'une maille ~

m : c'est le nombre de nœuds du réseau appartenant en propre à la maille.

$$m = m_i + \frac{m_s}{8} + \frac{m_a}{4} + \frac{m_f}{2}$$

nombre de nœuds situés à l'intérieur de la maille

nombre de nœuds situés sur les arêtes

nombre de nœuds situés aux centres des faces

~ Masse volumique du cristal ~

$$\rho = \frac{\text{masse des motifs}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{m M_{\text{motif}}}{N_A V_{\text{maille}}}$$

→ multiplié

~ Compacité ~ $\in]0,1[$

$$C = \frac{\text{Volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{4 Z \pi R^3}{3 V_{\text{maille}}}$$

Rayon de l'atome

~ Coordinence ~

- C'est le nombre de plus proches voisins que possède le motif.

Rangée réticulaire :

* C'est toute droite passant par 2 nœuds du réseau.

- Méthode pour indexer une rangée réticulaire :

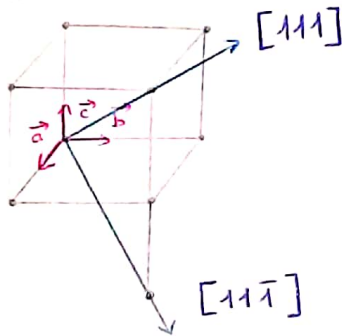
Pour déterminer les indices $[uvw]$:

1) Tracer dans la maille un vecteur parallèle à la rangée et passant par l'origine.

2) Projeter le vecteur sur les axes et exprimer ses composantes dans la base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$.

3) Ramener ces composantes à des valeurs entières les plus petites possibles.

Exemple :



Plans réticulaires :

* 3 nœuds non situés sur la même rangée définissent un plan réticulaire (cristallin).

- Méthode pour indexer un plan réticulaire

Pour déterminer les indices de MILLER (hkl)

1) Déterminer les coordonnées des points d'un plan avec les 3 axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ → p, q, r

2) Prendre l'inverse des 3 nombres p, q, r

3) Ramener les valeurs à des entiers les plus petits

$$h = \frac{n}{p}$$

$$k = \frac{n}{q}$$

$$l = \frac{n}{r}$$

~ Distance inter-réticulaire

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Cristaux Métalliques

* On cherche ici la meilleure façon d'empiler des sphères rigides et de même rayon R les unes sur les autres avec la plus grande compacité possible (Mettre le plus possible de boules dans un volume donné).

→ Les atomes métalliques sont assimilés à des sphères dures de rayon R .

Types des empilements :

* **Empilement compact :**

- Réseau hexagonal compact (HC)
- Réseau cubique à faces centrées (CFC)

* **Empilement pseudo-compact :**

- Réseau cubique centré (CC)

Types des sites :

* Sites octaédriques

* Sites tétraédriques

Types des alliages :

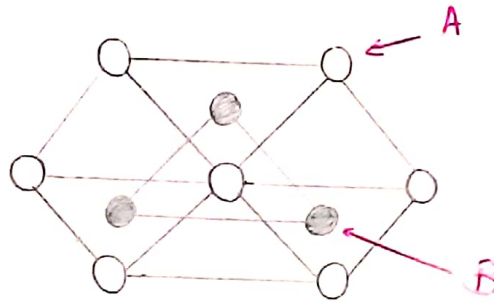
* Alliage de substitution

* Alliage d'insertion sans et avec déformation.

Empilement hexagonal compact (HC)

* C'est un empilement de type **ABA**

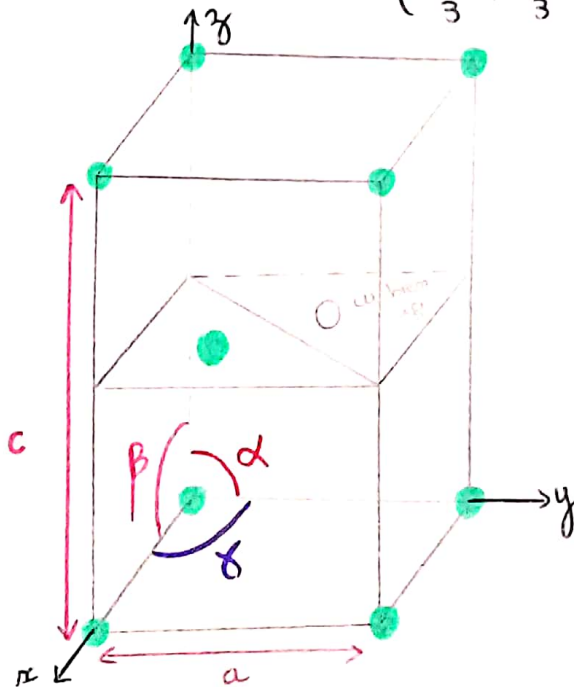
- On considère une couche A de 6 sphères en contact
- On lui superpose une autre couche B dans les trous de la couche A
- On superpose de nouveau la couche A.



La sphère foncée est au centre d'un hexagone de côté $2R$ constitué par les 6 boules qui la touchent.

* **Maille** : Maille prismatique à base losange.

- La maille élémentaire contient **8 atomes aux sommets** et **un atome à l'intérieur**.
- Les coordonnées réduites (xyz) de l'atome à l'intérieur de la maille sont : $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ ou $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$



Paramètres :

$$\begin{cases} a \\ c = \sqrt{\frac{3}{2}} a \\ \alpha = \beta = 90^\circ \\ \gamma = 120^\circ \end{cases}$$

* Multiplacite' ϵ (Nombre d'atome)

$$Z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(1 \times \frac{1}{1}\right) = 2 \text{ atomes par maille}$$

* Condition de tangence ϵ

- Dans ce type, les atomes se touchent selon l'axe paramètre a de la maille.

$$a = 2R$$

* Compacite' ϵ

$$C = \frac{\text{Volume occupé}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{4R^2 \sqrt{\frac{8}{3}} \cdot 2R \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}} \rightarrow C = 0,74$$

* Mass volumique ϵ

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_A}$$

masse molaire de l'atome

Volume de la maille

Nombre d'Avogadro

* Coordinance ϵ

- Un atome est entouré par 12 atomes identiques à une distance a : 6 dans le même plan, 3 dans le plan inférieur et 3 dans le plan supérieur.

$$\rightarrow \text{Coordinance} = 12$$

Unités

M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\rho = \frac{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \rightarrow \rho \text{ en } \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

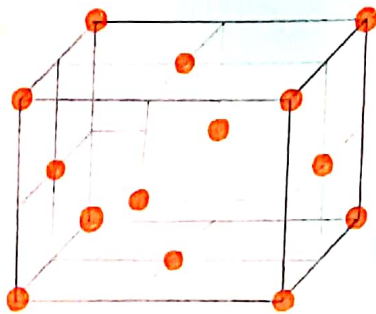
⚠ Il faut toujours exprimer le volume de la maille en cm^3

$$1 \text{ \AA}^3 = 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Empilement cubique à faces centrées (CFC)

* Maille :

- Les atomes occupent les 8 sommets centres des faces



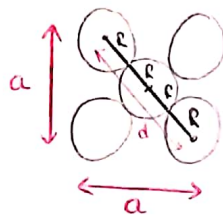
* Multiplicité :

$$Z = (8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 4 \text{ atomes par maille}$$

* Condition de tangence :

- Les atomes se touchent selon la diagonale d'une face

$$a\sqrt{2} = 4R$$



$$d = a\sqrt{2}$$

* Masse volumique :

$$\rho = \frac{4M}{a^3 \cdot N_A}$$

* Compacité :

$$C = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{(2\sqrt{2}R)^3} \rightarrow C = 0,74$$

→ Le vide présente 26% du volume de la maille.
l'empilement est dit compact.

* Coordinance :

- L'atome est entouré par 12 atomes identiques à une distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$

$$\rightarrow \text{Coordinance} = 12$$

- C'est un empilement de type ABC

couche A

↓
couche B dans les trous de A

↓
couche C dans les trous de B



- Les coordonnées réduites (xyz) pour identifier les positions des atomes sont :

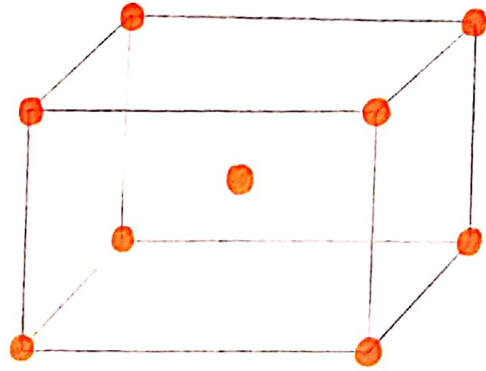
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

(le reste par translation)

Empilement cubique centré (CC)

* Maille :

- les atomes occupent les 8 sommets et le centre de la maille.



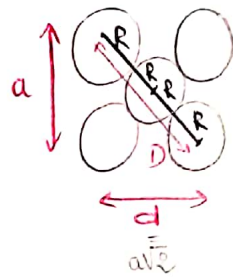
* Multiplicité :

$$Z = \left(1 \times \frac{1}{1} \right) + \left(8 \times \frac{1}{8} \right) = 2 \text{ atomes par maille}$$

* Condition de tangence :

- les atomes se touchent selon la grande diagonale du cube :

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



$$D = a\sqrt{3}$$

* Masse volumique :

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

* Compacité :

$$C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} \rightarrow C = 0,68$$

→ Le vide présente dans ce cas 32% de volume de la maille : l'empilement est dit pseudo-compact.

* Coordinance :

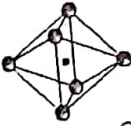
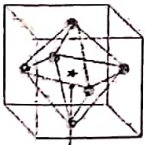
- Un atome est entouré par 8 atomes identiques à une distance $\frac{a\sqrt{3}}{2}$

$$\rightarrow \text{Coordinance} = 8$$

Sites octaédriques

- Les sites octaédriques sont des cavités situées au centre d'un octaèdre régulier défini par 6 atomes en contact

Site octaédrique

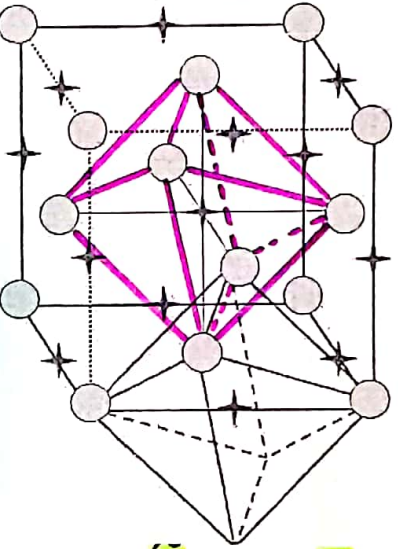
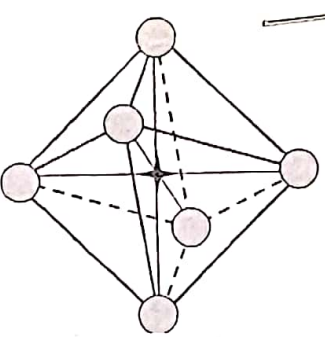


الموقع الأوكتايدري
6 ذرات في...

B. Sites octaédriques :

> Position et nombre :

Réseau CFC



Site octaédrique $\equiv$
centre d'un octaèdre
situé à égale distance de
6 atomes

Position: 1 au centre du cube + 1 au milieu de chaque arête
Nombre: $1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ sites octaédriques/maille CFC.

NB: Dans une structure compacte, il y a autant de sites octaédriques que d'atomes.

25

* Réseau HCE

- La maille élémentaire contient 2 sites octaédriques dont les coordonnées réduites sont :

$$\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4} \right)$$

$$\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4} \right)$$

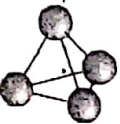
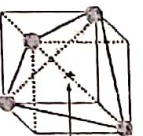
- La maille triplée contient donc 6 sites.
- L'habitabilité du site est : $R_o = 0,414R$

Habitabilité

- c'est la valeur maximale du rayon R_o d'une sphère que l'on peut placer au centre de la cavité sans déformer la structure

Sites tétraédriques

- sont situés aux centres des tétraèdres formés par un sommet du cube et les 3 centres des faces adjacentes à ce sommet.



Il y a 8 sites T dans un empilement CFC.

Les sites tétraédriques sont en fait les centres de 8 petits cubes de côté $\frac{a}{2}$.

Coordonnées réduites des sites T d'une maille (CFC)

$$\begin{aligned} &\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right) && \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \right) \\ &\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right) && \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \right) \\ &\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right) && \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right) \\ &\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right) && \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \right) \end{aligned}$$

Taille du site

$$\begin{cases} R_T + R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \\ 4R = a\sqrt{2} \end{cases}$$



$$R_T = R \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right) = 0,225R$$

Les Alliages

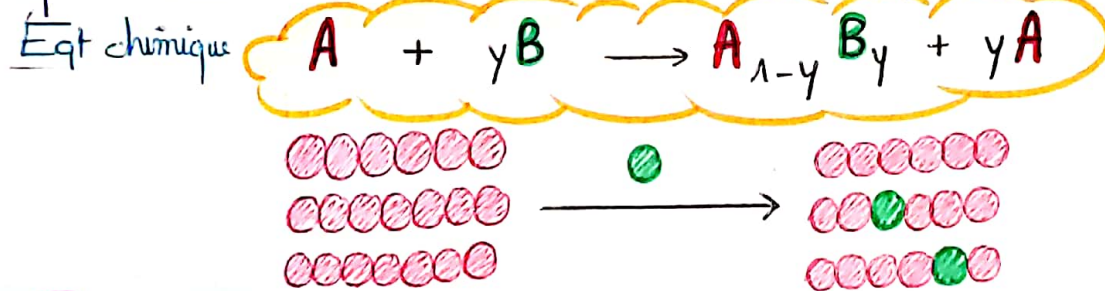
alliage
= Solution solide

- **Alliage métallique** : Combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments chimiques (métalliques ou non) appelés hétéroéléments.

→ on distingue 2 types d'alliages → Alliages d'insertion
Alliages de substitution

Alliage de Substitution

* On obtient ce type d'alliage à partir d'un métal (A) en remplaçant un ou plusieurs atomes du métal d'origine par des atomes d'un autre métal (B).



Conditions :

A et B :
Même type de liaison chimique
Même structure cristallographique
Électronégativité voisine
Taille voisine → Règle des 15%

$$\frac{2|\pi_A - \pi_B|}{\pi_A + \pi_B} < 15\%$$

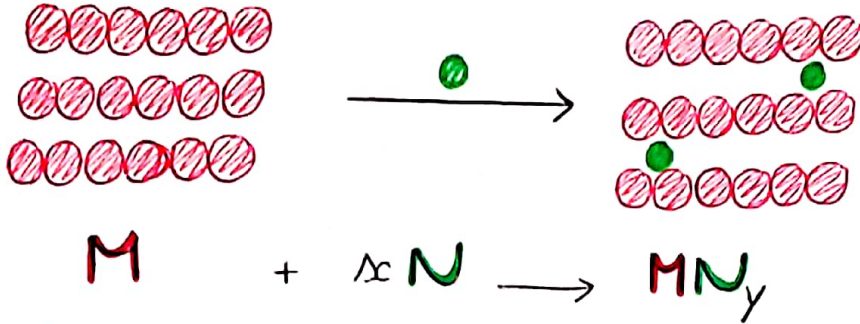
* Masse volumique :

L'alliage est constituée de 2 constituants A et B de fraction molaire x_A et x_B

$$\rho = \frac{Z(x_A \times M_A + x_B \times M_B)}{v \times N_A}$$

~ Alliage d'insertion ~

* Un alliage d'insertion se forme par introduction, dans les sites interstitiels de la structure cristalline d'un métal, d'atomes d'un autre élément chimique.



Conditions

- Les atomes de 2^{ème} élément doivent être beaucoup plus petits que ceux du métal : $R_N < R_M$
- La taille de l'atome à insérer doit être inférieure à la taille du site.

* Mass volumique :

$$\rho = \frac{Z(\alpha_A \times M_A + \alpha_B \times M_B)}{V \cdot N_A \cdot (1 - \alpha_B)}$$

$\underbrace{\alpha_A}_{\alpha_A}$

Cristaux Ioniques

- * C'est un empilement d'ions positifs (cations) et ions négatifs (anions) formant un ou plusieurs groupements formulaires noté $M_x X_y$.
- * Les anions sont assimilés à des sphères de rayon r^- .
- * Les cations sont assimilés à des sphères de rayon r^+ .
- * En général : $r^- > r^+$
- * Un cation préfère être entouré d'anions et réciproquement.
- * Les cations occupent les sites cristallographiques et forment un sous-réseau secondaire.
- * Les anions (plus volumineux) occupent un sous-réseau directeur.

~ Définitions ~

- Coordination : C'est le nombre d'ions de signes opposés qui entourent l'ion considéré.

- Masse volumique :

$$\rho = \frac{m_{gb} M_{M_x X_y}}{N_A V_{maille}} = \frac{m_{\text{cations}} M_M + m_{\text{anions}} M_X}{N_A V_{maille}}$$

- Compacité :

$$C = \frac{m_{\text{cations}} \times \frac{4}{3} \pi (r^+)^3 + m_{\text{anions}} \times \frac{4}{3} \pi (r^-)^3}{V_{maille}}$$

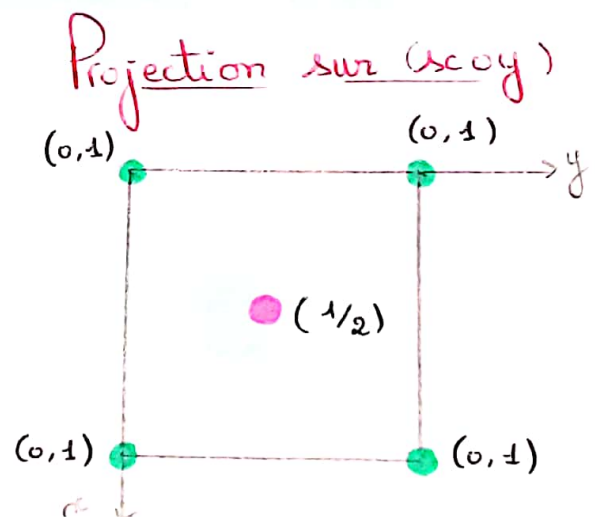
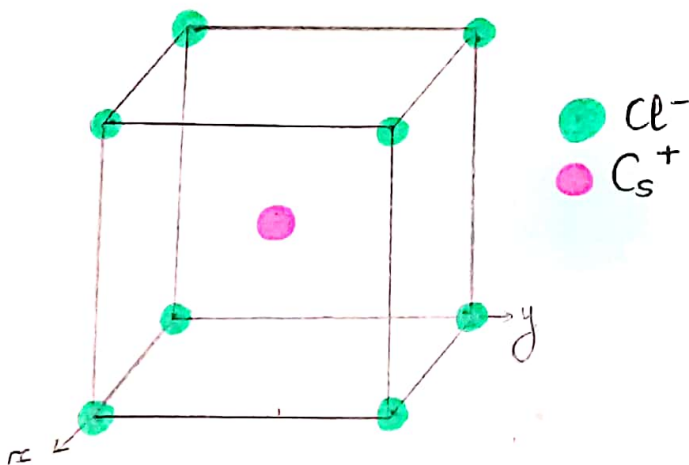
~ Les composés MX ~

- Structure type CsCl (Chlorure de Césium)

* Maille :

- * Les ions Cl^- forment un réseau cubique simple P.
- * Les ions Cs^+ occupent le seul site de la maille.

→ la maille contient un ion Cl^- et un ion Cs^+
donc un seul motif CsCl par maille.



* Condition de stabilité :

- Il faut qu'il y a une tangence entre les cations et les anions selon la grande diagonale du cube :

$$2r^+ + 2r^- = a\sqrt{3}$$

et aussi la tangence limite entre les anions le long de l'arête de la maille :

$$2r^- < a$$

* Coordinnence :

$$Cs^+ / Cl^- = Cl^- / Cs^+ = [8]$$

$$Cs^+ / Cs^+ = Cl^- / Cl^- = [6]$$

* Compacité :

$$C = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi (r^+)^3 + 1 \times \frac{4}{3} \pi (r^-)^3}{a^3}$$

$$0,732 < \frac{r^+}{r^-} < 1$$

* Masse volumique :

$$\rho = \frac{1 \times M_{CsCl}}{N_A \times a^3}$$



$$\rho = 3990 \text{ Kg.m}^{-3}$$

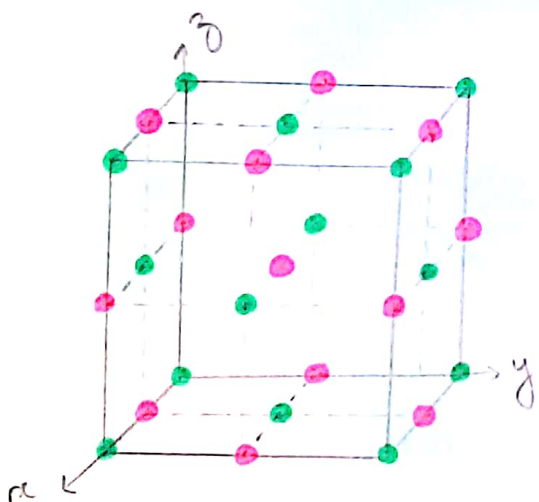
- Structure type NaCl (Chlorure de Sodium)

* Maille :

* Les ions Cl^- forment un réseau cubique à faces centrées (CFC).

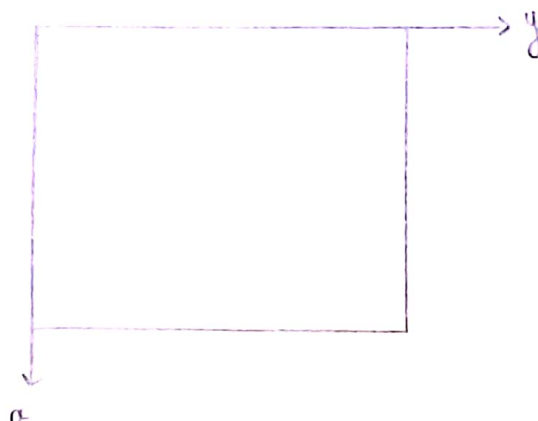
* Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques.

→ La maille de NaCl contient 4 ions Cl^- et 4 ions Na^+
donc 4 motifs NaCl par maille.



● Cl^-
● Na^+

Projection sur (xoy) :



Coordonnées réduites

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

$$Na^+ : (\frac{1}{2}, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, 0), (0, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

* Coordinnence :

$$\text{Na}^+/\text{Cl}^- = \text{Cl}^-/\text{Na}^+ = [6]$$

$$\text{Na}^+/\text{Na}^+ = \text{Cl}^-/\text{Cl}^- = [12]$$

* Condition de stabilité :

- la tangence anion/cation selon les arêtes : $2r^+ + 2r^- = a$
- la tangence limite entre les anions le long de la diagonale d'une face : $4r^- \leq a\sqrt{2}$

* Compacité :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (r^+)^3 + 4 \times \frac{4}{3} \pi (r^-)^3}{a^3}$$

$$\rightarrow C = 0,637 \quad (\text{pour } a = 556 \text{ pm})$$

* Masse volumique :

$$\rho = \frac{4 \times M_{\text{NaCl}}}{N_A \times a^3}$$

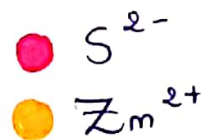
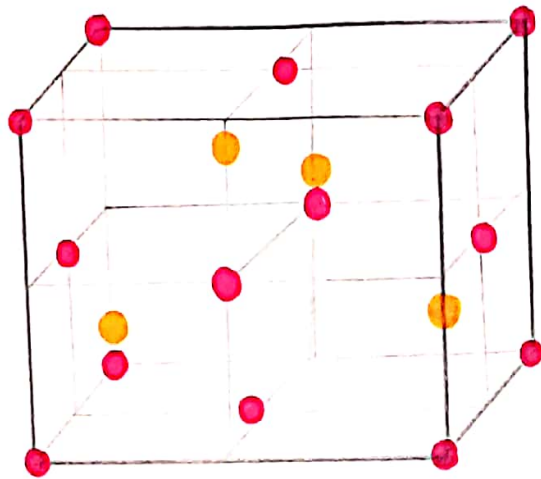
$$\underbrace{0,414}_{\sqrt{2}-1} < \frac{r^+}{r^-} < \underbrace{0,732}_{\sqrt{3}-1}$$

- Structure type ZnS (Blende)

* Maille :

- * Les ions S^{2-} forment un réseau CFC.
- * Les ions Zn^{2+} occupent les sites tétraédriques de la maille de façon alternée (la moitié)

→ La maille contient 4 ions S^{2-} et 4 ions Zn^{2+}
 donc 4 motifs ZnS par maille.



* Condition de stabilité :

- la tangence anion/cation selon la grande diagonale du cube
 d'arête $\frac{a}{2}$: $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

- la tangence limite des anions le long de la diagonale
 d'une face : $4r^- < a\sqrt{2}$

* Compacité :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (r^+)^3 + 4 \times \frac{4}{3} \pi (r^-)^3}{a^3}$$

* Masse volumique :

$$\rho = \frac{4 \times M_{ZnS}}{N_A \times a^3}$$

$$0,225 < \frac{r^+}{r^-} < 0,414$$

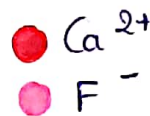
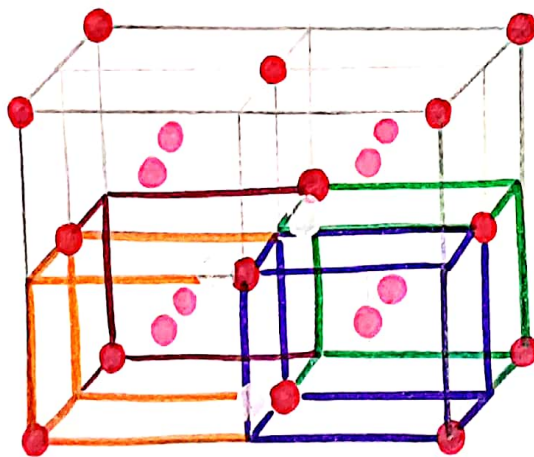
$\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right)$

~ Les composés MX_2 ~

- Structure type CaF_2 (Fluorine)

* Maille :

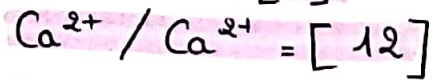
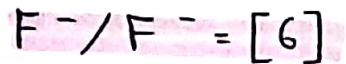
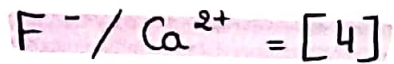
- * Les ions Ca^{2+} forment un réseau CFC (sont situés aux sommets et aux centres des faces d'un cube d'arête " a ").
 - * Les ions F^- occupent tous les sites tétraédriques (occupent les centres des 8 petits cubes d'arête " $\frac{a}{2}$ ").
- la maille contient 4 cations Ca^{2+} et 8 anions F^- donc 4 motifs CaF_2 par maille.



* Condition de stabilité :

- * Si $\frac{r^+}{r^-} \geq 0,432 \rightarrow$ c'est le type fluorine avec une coordination cationique [8]
- * Si $0,414 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0,432 \rightarrow$ c'est le type rutile (TiO_2) qui donne le nombre de coordination cationique est [6]
- * Si $\frac{r^+}{r^-} < 0,414 \rightarrow$ c'est le type quartz (SiO_2) qui donne le nombre de coordination cationique est [4]

* Coordination :



* Compacité :

$$C = 4 \times \frac{4\pi}{3a^3} \left[(r^{+})^3 + 2(r^{-})^3 \right]$$

* Masse volumique :

$$\rho = \frac{Z \times M_{\text{Motifs}}}{N_A \times V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times M_{\text{CaF}_2}}{N_A \times a^3}$$

Les cristaux métalliques

Empilement Compact

Empilement pseudo-compact

Structure

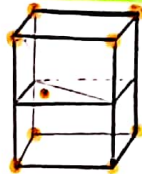
Hexagonal
Compact **HC**

Cubique
à
faces
centrées **CFC**

Cubique
centré **CC**

Maille

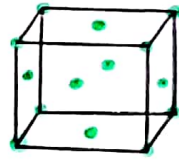
La maille contient
8 atomes aux sommets
et un atome à
l'intérieur.



$$\begin{cases} a=b=2R \\ c=1,63a \\ \alpha=\beta=90^\circ \\ \gamma=120^\circ \end{cases}$$

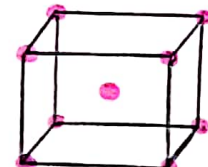
Prisme à base losange

Les atomes occupent
les 8 sommets de la
maille et les
centres des faces.



$$\begin{cases} a=b=c \\ =2R\sqrt{2} \\ \alpha=\beta \\ =\gamma=90^\circ \end{cases}$$

Les atomes occupent
les 8 sommets et le
centre de la maille.



$$\begin{cases} \alpha=\beta=\gamma \\ =90^\circ \\ a=b=c=\frac{4}{\sqrt{3}}R \end{cases}$$

Multiplcité
(Nombre de motifs)

$$Z = (8 \times \frac{1}{8}) + (1 \times \frac{1}{1}) = 2$$

$$Z = (8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 4$$

$$Z = (8 \times \frac{1}{8}) + (1 \times \frac{1}{1}) = 2$$

Compacité

$$C = 0,74$$

$$C = 0,74$$

$$C = 0,68$$

Coordinnence

12
Un atome est entouré
par 12 atomes identiques
à une distance a :
6 dans le même plan
3 dans le plan inférieur
3 dans le plan supérieur

12
L'atome est entouré par
12 atomes identiques
à une distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$

8
L'atome est entouré par
8 atomes identiques à
une distance $\frac{a\sqrt{3}}{2}$

Masse
volumique

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

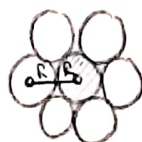
$$\rho = \frac{4M}{a^3 \cdot N_A}$$

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

Condition
de tangence

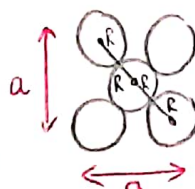
Les atomes se
touchent selon
le paramètre a de
la maille :

$$a = 2R$$



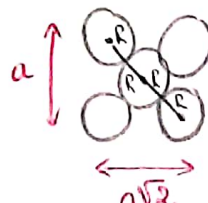
Les atomes se touchent
selon la diagonale
d'une face :

$$a\sqrt{2} = 4R$$



Les atomes se touchent
selon la grande diagonale
du cube :

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



Les cristaux ioniques

	Type MX			Type MX ₂
Structure	CsCl	NaCl	Blende ZnS	CaF ₂
Description	- Les Cl⁻ forment un réseau cubique simple. - les Cs⁺ occupent le centre de la maille.	- Les Cl⁻ forment un CFC. - Les Na⁺ occupent les 4 sites octaédriques	- Les S²⁻ forment un CFC. - Les Zn²⁺ occupent la moitié des sites T d'une façon alternée	- Les Ca²⁺ forment un CFC - Les F⁻ occupent tous les sites (T). - Les F⁻ occupent les sommets, les centres des faces, les milieux des arêtes et le centre du cube. - Les Ca²⁺ occupent la moitié des sites cubiques de façon alternée
Paramètre de la maille	$a_{CsCl} = \frac{2}{\sqrt{3}}(R+r)$	$a_{NaCl} = 2(R+r)$	$2(R+r) = \frac{a\sqrt{3}}{2}$	$2(R+r) = \frac{a\sqrt{3}}{2}$
Compacité	$\frac{1 \times \frac{4}{3}\pi R^3 + 1 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{V_{maille}}$	$\frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3 + 4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{V_{maille}}$	$\frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3 + 4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{V_{maille}}$	
Condition limite	$a_{CsCl} > 2R$	$a\sqrt{2} \geq 4R$	$a\sqrt{2} \geq 4R$	
$\frac{r}{R}$	$\geq 0,732$	$\geq 0,414$	$\geq 0,225$	
Nombre de motif par maille	1	4	4	4
Coordinnence	anion/anion	Cs ⁺ /Cs ⁺ = Cl ⁻ /Cl ⁻	Na ⁺ /Na ⁺	S ²⁻ /S ²⁻
	cation/cation	= [6]	Cl ⁻ /Cl ⁻ = [12]	Zn ²⁺ /Zn ²⁺ = [12]
	anion/cation	Cs ⁺ /Cl ⁻	Na ⁺ /Cl ⁻	Zn ²⁺ /S ²⁻
	cation/anion	Cl ⁻ /Cs ⁺ = [8]	Cl ⁻ /Na ⁺ = [6]	S ²⁻ /Zn ²⁺ = [4]
				F ⁻ /F ⁻ = [6] Ca ²⁺ /Ca ²⁺ = [12] F ⁻ /Ca ²⁺ = [4] Ca ²⁺ /F ⁻ = [8]

Les cristaux covalents

* On appelle liaison covalente la liaison assurée par la mise en commun d'un doublet d'électrons entre 2 atomes.

I - Carbone diamant :

* Le diamant constitue la variété cubique du carbone.

- Description : Les atomes de carbone occupent un réseau CFC auquel se rajoute l'occupation de la moitié des sites (T) d'une façon alternée.

- Nombre de motifs : $m_{\text{atm}}(\text{C}) = 4 + 4 = 8$

- Paramètre de la maille : $a = \frac{8 r_c}{\sqrt{3}}$

- Compacité : $C = \frac{\pi \sqrt{3}}{16} = 0,34 = \frac{m_{\text{atm}}(\text{C}) \times \frac{4}{3} \pi r_c^3}{a^3}$

- Masse volumique : $\rho = \frac{m_{\text{atm}}(\text{C}) \times M_c}{N_A \cdot a^3}$

- Coordinnence : $C/C = [4]$

⚠ Le réseau diamant est CFC mais non compact à cause de l'occupation des sites (T) par C.

II - Le graphite :

* Le graphite constitue la variété hexagonale du carbone.

- Maille élémentaire : Hexagonale non compacte

- Description : Un prisme droit à base losange de paramètres a_h et c_h

- Paramètres : $a_h = a\sqrt{3}$ et $c_h = c$

$$m_{\text{atm}}(\text{C}) = 4 = 8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} + 1$$

- Volume : $V = 6\sqrt{3} \pi_c^2 \times c$

- Coordinnence : $c/C = [3]$

- Compacité : $C = \frac{8\pi\sqrt{3} \pi_c}{27 c} = 0,17$ pour $c = 0,67 \text{ mm}$



Thermodynamique Chimique

I - Notions générales :

1) Définition d'un système :

C'est une partie de l'univers dont on réalise l'étude. La surface limitante du système est appelée frontière. Tout ce qui ne fait pas partie du système est appelé milieu extérieur ou environnement.

2) État d'un système :

a - Variables d'état : Ce sont les variables qui permettent une description macroscopique de l'état du système : le volume V , la pression P , la température T , la quantité de matière n .

* Pression : en Pascal (Pa) avec $1 \text{ bar} = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$

* Température : en Kelvin (K) avec $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$

* Volume : en m^3

* Quantité de matière : en mol

* Masse : en Kg

b - Variables extensives - Variables intensives :

* Variables extensives : Ce sont des variables qui varient avec l'extension du système.

* Variables intensives : Ce sont des variables qui restent constantes au cours de l'extension du système (ne dépendent pas de la quantité de matière).

3) Différents types de systèmes :

a) Système fermé : C'est un système qui n'échange pas de matière avec le milieu extérieur, les échanges thermiques et de travail sont permis.

b) Système isolé : C'est un système dont la paroi empêche tout échange thermique, dynamique et de matière avec le milieu extérieur.

c) Système ouvert : C'est un système qui permet tous les types d'échanges.

4) Système en équilibre, Système en transformation :

a) Système en équilibre :

On dit qu'un système est en équilibre thermodynamique si ses variables d'état ont des valeurs bien définies et constantes au cours du temps.

b) Système en évolution ou en transformation :

Une transformation est le passage d'un système d'un état d'équilibre initial vers un état d'équilibre final.

(1) transformation (2)

P_1, T_1, V_1

P_2, T_2, V_2

- On distingue 2 types de transformations :

* Transformations irréversibles : Ce sont des transformations rapides, brutales se déroulant hors équilibre.

* Transformations réversibles : Ce sont des transformations lentes, formées d'une succession d'états d'équilibre. Elles exigent que le système passe par une infinité d'états intermédiaires très proches de l'équilibre.

* Convention de signe : Une énergie perdue par le système vers le milieu extérieur est comptée négativement. Une énergie fournie du milieu extérieur est comptée positivement.

5) Notion de phase :

- Si les grandeurs intensives d'un système ont la même valeur en tout point du système, il est dit homogène et constitué d'une seule phase.

- Lorsqu'un système comporte plusieurs phases, il est dit hétérogène.

* Un mélange gazeux forme toujours une phase gazeuse.

* Chaque liquide forme une seule phase liquide sauf en cas de miscibilité.

* Chaque solide forme une seule phase solide sauf en cas d'alliage ou solution solide.

II - Notion de Chaleur, travail et énergie interne :

1) Chaleur :

La chaleur est une énergie sous forme thermique.
Elle est notée Q . La chaleur s'écoule toujours du système chaud vers le système froid.

- On distingue 2 types de chaleurs :

a) Chaleur liée à une variation de température suite à un chauffage ou refroidissement :

- Elle est exprimée par :

$$Q = \int m \cdot c \cdot dT$$

m : masse en Kg
 m : nombre de moles

$$Q = \int m \cdot c \cdot dT$$

c : la capacité calorifique molaire en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ est l'énergie mise en jeu par une mole de matière pour que la température varie d'un degré.

- D'une façon générale, au cours d'une transformation la chaleur s'exprime :

$$Q = \int_{(1)}^{(2)} m \cdot c \cdot dT \quad \text{Si } c = f(T) \Rightarrow Q = m \int_{(1)}^{(2)} f(T) \cdot dT$$

- On distingue aussi entre :

* Capacité calorifique molaire à volume constant notée c_v utilisée au cours d'une transformation isochore (à volume constant).

* Capacité calorifique molaire à pression constante notée c_p utilisée au cours d'une transformation isobare ($P = \text{cte}$).

b) Chaleur liée à un changement d'état de la matière à $T = \text{cte}$:

- Elle est exprimée par :

$$Q = m \cdot L$$

L : Chaleur latente de changement d'état en $J \cdot mol^{-1}$

- L correspond à l'énergie mise en jeu par une mole de matière pour qu'elle change d'état :

solide $\rightarrow$ liquide : Fusion (L_{fus})
solide $\rightarrow$ gaz : Sublimation (L_{sub})
liquide $\rightarrow$ gaz : vaporisation (L_{vap})

N.B : La chaleur est une grandeur qui n'est pas fonction d'état.

2) Travail :

- Le travail est une forme mécanique de l'énergie exprimée en Joule et notée W .
- Le travail n'est pas une fonction d'état (il dépend du chemin suivi).
- Le travail volumique résulte de la variation du volume du système.

$$\int W = \int \delta W = \int P \delta x = \int P dV$$

- Au cours d'une transformation quelconque :

$$W = - \int_{(1)}^{(2)} P dV$$

* Si transformation isochore $\rightarrow W = 0$

* Si transformation isobare $\rightarrow W = -P(V_2 - V_1)$

3) Énergie interne :

- L'énergie interne d'un système est son contenu en énergie. C'est la somme de l'énergie cinétique liée au mouvement des particules et de l'énergie potentielle liée aux interactions (attractives ou répulsives) entre ces particules. Elle est notée U .

N.B. : l'énergie interne est une fonction d'état.

III - Les gaz parfaits :

- Un gaz parfait est caractérisé par l'absence des interactions entre ses particules ($E_p = 0$). Son énergie interne est égale à la somme des énergies cinétiques de toutes ses particules.

1) Loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

P : Pression (Pa)

V : Volume (m^3)

n : nombre de moles

T : Température (K)

R : Constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{ssi } P(\text{atm}), V(\text{L}), T(\text{K})$$

Exemples d'application de la loi des gaz parfaits :

- * Transformation isotherme ($T = \text{cte}$) : $P_1 V_1 = P_2 V_2$ Loi de Mariotte.
- * Transformation isobare ($P = \text{cte}$) :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

- * Transformation isochore ($V = \text{cte}$) : $\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$ Loi de Gay-Lussac et Charles

3) Lois de Joule :

a) 1^{ère} loi de Joule :

- Pour un gaz parfait, l'énergie interne et l'enthalpie H ne dépendent que de la température.

b) 2^{ème} loi de Joule :

$$C_p - C_v = R$$

IV - Premier principe de la thermodynamique :

- l'énergie interne d'un système isolé reste constante.
- l'énergie interne d'un système non isolé peut varier suite à un échange d'énergie avec le milieu extérieur.

Au cours de la transformation :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

1) Énoncé du 1^{er} principe :

- la somme algébrique de la chaleur Q et du travail W échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation ΔU de son énergie interne.

- Pour un système fermé :

- * Transformation élémentaire : $dU = \delta Q + \delta W$

- * Transformation totale : $\Delta U = \int dU = Q + W$

2) Notion d'enthalpie H :

- l'enthalpie est une énergie définie par la relation suivante :

$$H = U + PV$$

- l'enthalpie est une fonction d'état.

- Pour un système fermé :

* Transformation élémentaire :

$$dH = \delta Q + VdP$$

* Transformation isochore ($V = \text{cte}$) :

$$\Delta U = Q_V \quad \text{et} \quad C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

* Transformation isobare ($P = \text{cte}$) :

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P$$

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

$$Q_{\text{adiabatique}} = 0$$

~ Equilibres de phases dans un système unaire ~

* Système unaire $\rightarrow$ 1 seul composé
 $\downarrow$
 Corps pur
 (Simple / composé)

- Variance d'un système ε

$$F = C + 2 - \underbrace{\varphi}_{(T, P)} - K - \underbrace{\pi}_{\substack{\text{nombre d'équilibre chimique} \\ \text{linéairement} \\ \text{indépendant} \\ = 0}}$$

C : nombre de constituants
 (T, P) : nombre de phases
 K : nombre de relations
 π : nombre d'équilibre chimique linéairement indépendant = 0

- Potentiel chimique $\varepsilon \mu$

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m$$

$\Rightarrow$ le potentiel chimique c'est l'enthalpie libre molaire.

* G fonction d'état

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P, T}}_{=0} dn$$

(Démonstration:

Voir cours) $\Rightarrow$

$$dG = -S dT + V dP \quad \text{avec} \quad \begin{cases} -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} \\ V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} \end{cases}$$

$\Rightarrow$ où :

$$dG_m = d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

* Potentiel chimique en fonction du volume.



$$T = \text{cte}$$

$$\text{Donc } SdT = 0$$

$$\Rightarrow dG = VdP$$

Relation de Gibbs-Duhem

$$md\mu = VdP$$

Démonstration :

$$dG = VdP$$

$$d\left(\frac{G}{m}\right) = V_m dP$$

$$d\mu = \frac{V}{m} dP \Rightarrow md\mu = VdP$$

* Potentiel chimique d'une phase condensée :

corps pur

$$\int_{\mu^{\circ, \text{cond}}}^{\mu^{*, \text{cond}}} d\mu = V_m^* \int_{P^{\circ}}^P dP$$

Solide Liquide

condition standard
 $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$

$$\Rightarrow \mu^{*, \text{cond}}(T, P) - \mu^{\circ, \text{cond}}(T) = V_m^* (P - P^{\circ})$$

$$\Rightarrow \mu^{*, \text{cond}}(T, P) = \mu^{\circ}(T) + V_m^* (P - P^{\circ})$$

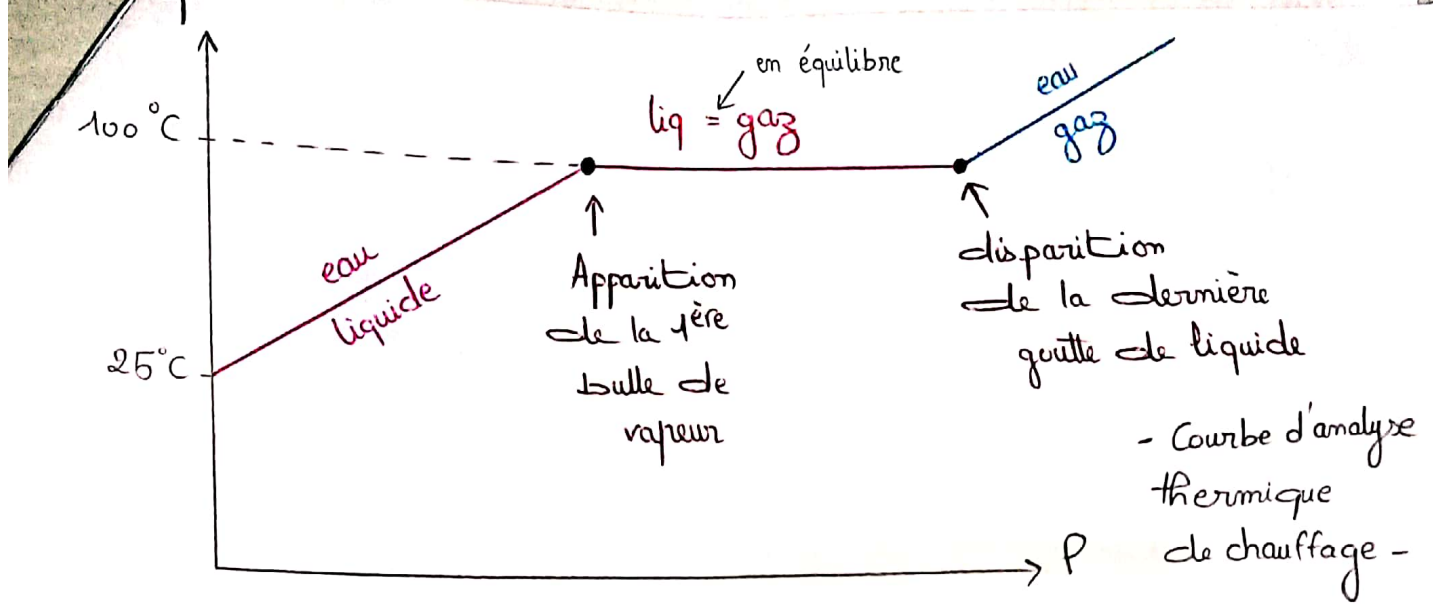
* Potentiel chimique d'un gaz parfait :

Gaz parfait : $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$

$$\text{Donc } V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

$$\Rightarrow \int_{\mu^{\circ}(T)}^{\mu^*} d\mu = \int_{P^{\circ}}^P RT \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \mu^*(T, P) = \mu^{\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)$$



Relation de Clapeyron :

- Elle donne la variation de P en fonction de la variation de T.

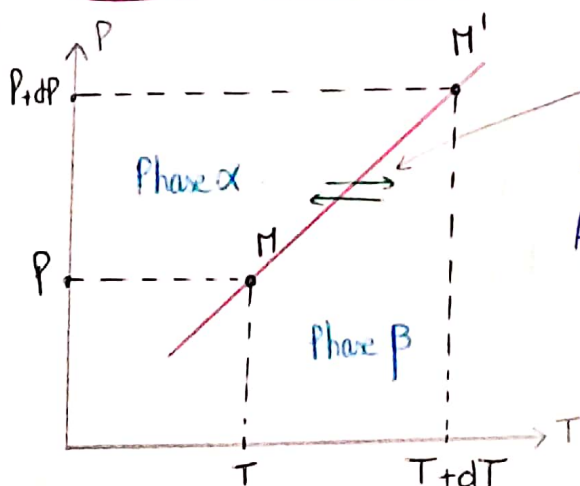
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*}{T \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_m^*}$$

T (Kelvin), P (Pa) : Température et pression d'équilibre entre les 2 phases.

$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*$ ($J \cdot mol^{-1}$) : enthalpie molaire de changement d'état (Chaleur latente)

$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_m^*$ ($m^3 \cdot mol^{-1}$) : Variation du volume molaire entre les 2 phases.

Démonstration :



les 2 phases sont en équilibre

Au point M : $\mu_{\alpha}^*(T, P) = \mu_{\beta}^*(T, P)$

Au point M' : $\mu_{\alpha}^*(T+dT, P+dP) = \mu_{\beta}^*(T+dT, P+dP)$

$$\Rightarrow \mu_{\alpha}^*(T+dT, P+dP) - \mu_{\alpha}^*(T, P) = \mu_{\beta}^*(T+dT, P+dP) - \mu_{\beta}^*(T, P)$$

$$\text{donc } d\mu_{\alpha}^* = d\mu_{\beta}^*$$

$$\text{on } d\mu^* = -S_m^* dT + V_m^* dP$$

$$\Rightarrow -S_{m,\alpha}^* dT + V_{m,\alpha}^* dP = -S_{m,\beta}^* dT + V_{m,\beta}^* dP$$

$$\Rightarrow (S_{m,\beta}^* - S_{m,\alpha}^*) dT = (V_{m,\beta}^* - V_{m,\alpha}^*) dP$$

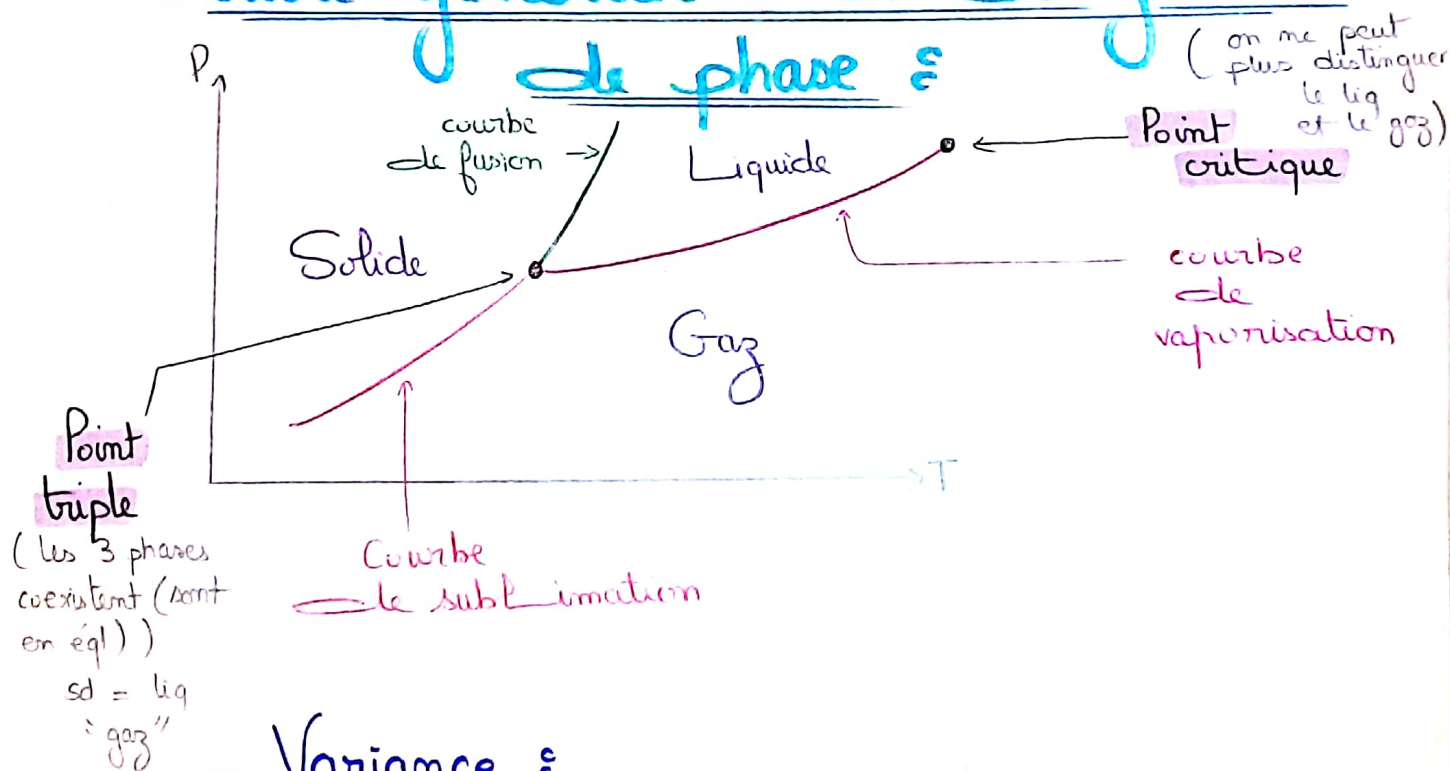
$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_{m,\beta}^* - S_{m,\alpha}^*}{V_{m,\beta}^* - V_{m,\alpha}^*} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_m^*}{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_m^*}$$

$$\text{on } G_m = H_m - TS_m$$

$$\text{donc } \Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$$

$$\text{D'où } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^*}{T \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_m^*}$$

Allure générale d'un diagramme de phase :



Variance :

• Dans un domaine : $F = 2$ ($F = 1 + 2 - 1 - 0 - 0$)

• Point de la courbe : $F = 1$ ($F = 1 + 2 - 2 - 0 - 0$)

• Point triple : $F = 0$ ($F = 1 + 2 - 3 - 0 - 0$)

• Point critique : $F = 0$ ($F = 1 + 2 - 2 - 0 - 1$)

Invariant

- La pression de vapeur saturante :

* C'est la pression à laquelle la vapeur d'un corps pur est en équilibre avec sa phase condensée (liquide ou solide).

Elle dépend exclusivement de la température.
On la note P_s^* .

- Equations des courbes :

* Courbe de vaporisation : Liquide $\overset{\text{en équilibre}}{=}$ vapeur

Relation de Clapeyron :

$$\frac{dP_s^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} H_m^*}{T \Delta_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} V_m^*}$$

On a : $\Delta_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} V_m^* = V_m^{*, \text{vap}} - V_m^{*, \text{liq}}$

* 1^{ère} approximation : $V_m^{*, \text{vap}} \gg V_m^{*, \text{liq}}$

on néglige le volume molaire du liquide par rapport au volume molaire de la vapeur

$$\Rightarrow \Delta_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} V_m^* \simeq V_m^{*, \text{vap}}$$

* 2^{ème} approximation : la vapeur se comporte comme un gaz parfait $\Rightarrow PV = nRT$

$$\text{donc } V_m^{*, \text{vap}} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P_s^*}$$

$$\text{D'où } \frac{dP_s^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} H_m^*}{RT^2} P_s^* \Rightarrow \boxed{\frac{dP_s^*}{P_s^*} = \frac{\Delta_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} H_m^*}{R} \frac{dT}{T^2}}$$

* 3^{ème} approximation : $\Delta_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} H_m^* = \Delta_{\text{vap}} H_m^*$ est indépendante de la température.

on intègre :

$$\int_{P_{\text{réf}}}^{P_s} \frac{dP_s^*}{P_s^*} = \frac{\Delta_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} H_m^*}{R} \int_{T_{\text{réf}}}^{T_{\text{éq}}} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Leftrightarrow \ln \left(\frac{P_s^*}{P_{\text{réf}}} \right) = \frac{\Delta_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{réf}}} - \frac{1}{T_{\text{éq}}} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{P_s^*}{P_{\text{réf}}} = e^{\frac{\Delta_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{réf}}} - \frac{1}{T_{\text{éq}}} \right)}$$

$$\Rightarrow P_s^* = P_{\text{réf}} e^{\frac{\Delta_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{réf}}} - \frac{1}{T_{\text{éq}}} \right)}$$

* Courbe de sublimation : Solide = vapeur

Même démarche

$$\Rightarrow P_s^* = P_{\text{réf}} e^{\frac{\Delta_{\text{sd} \rightarrow \text{vap}} H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{réf}}} - \frac{1}{T_{\text{éq}}} \right)}$$