

LC17 – Solides cristallins

28 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau : MPSI

Extraits du programme

Les éléments de description microscopique relatifs au « modèle du cristal parfait » sont introduits lors de l'étude des solides sur l'exemple de la maille cubique faces centrées (CFC), seule maille dont la connaissance est exigible. Cet ensemble d'outils descriptifs sera réinvesti pour étudier d'autres structures cristallines dont la constitution sera alors fournie à l'étudiant.

Aucune connaissance de mode de cristallisation pour une espèce donnée n'est exigible ; le professeur est libre de choisir les exemples de solides pertinents pour présenter les différents types de cristaux et montrer leur adéquation, plus ou moins bonne, avec le modèle utilisé. En effet, l'objectif principal de l'étude des cristaux métalliques, covalents et ioniques est d'aborder une nouvelle fois la notion de modèle : les allers-retours entre le niveau macroscopique (solides de différentes natures) et la modélisation microscopique (cristal parfait) permettent de montrer les limites du modèle du cristal parfait et de confronter les prédictions faites avec ce modèle aux valeurs expérimentales mesurées sur le solide réel (rayons ioniques, masse volumique). Cette partie constitue une occasion de revenir sur les positions relatives des éléments dans la classification périodique, en lien avec la nature des interactions assurant la cohésion des édifices présentés, ainsi que sur les interactions intermoléculaires et la notion de solubilisation pour les solides ioniques et moléculaires.

À travers les contenus et les capacités exigibles, sont développées des compétences qui pourront être, par la suite, valorisées, consolidées ou réinvesties, parmi lesquelles : - Relier la position d'un élément dans le tableau périodique et la nature des interactions des entités correspondantes dans un solide ; - Effectuer des liens entre différents champs de connaissance ; - Appréhender la notion de limite d'un modèle.

Description du cristal parfait ; population, coordi-
nence, compacité, masse volumique.

Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la popula-
tion, la coordinnence et la compacité pour une struc-
ture fournie. Déterminer la valeur de la masse vo-
luminique d'un matériau cristallisé selon une struc-
ture cristalline fournie. Relier le rayon métallique,
covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas,
aux paramètres d'une maille donnée.

Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour
visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour
déterminer des paramètres géométriques.

Confronter des données expérimentales aux prévi-
sions du modèle.

Relier les caractéristiques de la liaison métallique
(ordre de grandeur énergétique, non directionnalité)
aux propriétés macroscopiques des métaux.

Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octa-
édriques d'une maille CFC et déterminer leur habi-
tabilité.

Approche documentaire : à partir de documents, dé-
couvrir quelques alliages, leurs propriétés et leurs uti-
lisations.

Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des
interactions de van der Waals et des liaisons hydro-
gène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des
énergies mises en jeu) et les propriétés macroscop-
iques des solides correspondants.

Relier les caractéristiques de l'interaction ionique
dans le cadre du modèle ionique parfait (ordre de
grandeur de l'énergie d'interaction, non directionna-
lité, charge localisée) avec les propriétés macroscop-
iques des solides ioniques.

Limites du modèle du cristal parfait.

Métaux et cristaux métalliques. Description des mo-
dèles d'empilement compact de sphères identiques.

Maille conventionnelle cubique à faces centrées
(CFC)

Solides covalents et moléculaires

Solides ioniques

Bibliographie

✚ *Tout en un MPSI*, Fosset DUNOD

→ Cours

✚ *PCSI (bleu)*, GréCIAS

→ Compléments

✚ BUP

→ BUP cristallographie

Prérequis

- Etats de la matière
- Liaisons chimiques
- Si on met le 1.1 en prérequis : Cristal parfait, motif, réseau, maille, maille primitive, maille conventionnelle, noeud (supposé vu dans le cours juste avant).

Table des matières

1	Description du cristal parfait	4
1.1	Description de la structure cristalline	4
1.2	Réseau cubique face centrée	6
1.3	Sites interstitiels	7
2	Cohésion dans les solides	8
2.1	Cristaux métalliques	8
2.2	Cristaux ioniques	11
2.3	Cristaux covalents	12
2.4	Cristaux moléculaires	13

Préparation

Ressources : geogebra https://cache.media.eduscol.education.fr/file/les_mathematiques_de_l_ES/34/8/RA19_Lycee_G_1_MATH_Enseignement-scientifique_cristaux_1149348.pdf

Préparation : il faut s'entraîner à faire de beaux dessins (maître cfc, sites T et O)

Plan :

Manip :

Passage : vocabulaire précis !

Questions : alliages (analyse documentaire Dunod MPSI), défauts (analyse documentaire Dunod PCSI), revoir la maille hexagonale compacte (sites O,T, compacité...), étapes de solubilisation des composés ioniques,

Biblio :

Placement

La cristallographie est un chapitre un peu à part donc on peut le faire n'importe quand ... On précise quand même que pour faire cette leçon, on a déjà fait un premier "pré-chapitre" où on a donné pas mal de defs (cristal, réseau, motif, maille, maille primitive...) Après chp sur transformations de la matière, classification périodique et forces intermoléculaires

Introduction

Interactions et phases Jusqu'à présent, nous avons uniquement étudié la matière sous deux formes : liquide et gazeuse. Dans la phase gazeuse, les interactions entre particules jouent un rôle moindre que dans la phase liquide. Mais c'est dans la phase solide, notamment dans les solides cristallins, où les interactions jouent un rôle déterminant dans la structure de la phase.

Cristallographie Parmi les solides on distingue (i) les solides cristallins, assemblage régulier sur de larges domaines à l'échelle microscopique (microcristaux de taille inférieure au mm), température de fusion nette, anisotropie électrique et mécanique (directions de clivage privilégiées). *Des expériences d'optique (diffraction de Bragg, biréfringence des cristaux) attestent de la périodicité, de l'ordre et de l'anisotropie des phases cristallines.* (ii) les solides amorphes ou vitreux, pas de température de fusion nette, isotropie, état liquide figé. Ex : le verre. On va ici s'intéresser à la matière cristallisée, étude qu'on appelle cristallographie, qui vient du grec "krústallos" qui signifie "glace".

Définition : cristal Un cristal est un corps solide dont les constituants sont assemblés de manière régulière.

Interactions Comme les interactions jouent un rôle déterminant, on classe les cristaux suivant la nature de la liaison chimique assurant leur cohésion. (i) *cristaux ioniques* (NaCl , CaF_2) (ii) *cristaux covalents* (Si , C) (iii) *cristaux métalliques* (Na , Fe) (iv) *cristaux moléculaires dont la cohésion est assurée par les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogène* ($\text{I}_2(\text{s})$ ou $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$).

Objectif Ainsi,

cristal = structure spatiale (*quasi*)-périodique + interaction cohésive

On va aborder ces deux aspects dans le leçon. On fait le choix d'aborder d'abord la structure spatiale sans se soucier de la nature des interactions, en proposant un modèle d'arrangement spatial des atomes : le modèle du cristal parfait. Ensuite, à l'aide du type de liaison qui agissent à l'échelle microscopique, nous allons comprendre les propriétés thermiques, mécaniques et électriques des matériaux.

Quasi cristaux : PN 2011. Un cristal est obtenu en pavant entièrement l'espace à l'aide de parallélépipèdes juxtaposés sans vide ni superposition. Un quasi-cristal est un cristal où le pavage est apériodique. En 1979, Penrose a montré qu'il est possible de paver de manière apériodique une surface au moyen de deux losanges d'angles au sommet $\pi/5$ et $2\pi/5$. En avril 1982, ce résultat a trouvé une application en chimie lorsque sont préparées des structures cristallines (un alliage d'aluminium et de manganèse $\boxed{\text{Al} - \text{Mg}}$ par trempe ultrarapide vers un état métastable **ODG**: 1 millions de °C par seconde.) possédant un pavage à trois dimensions non périodique appelées les quasi-cristaux. Les spectres de diffraction des rayons X des quasi-cristaux est discret et montre l'existence d'une structure ordonnée à grande distance, mais également deux caractéristiques absentes des cristaux (existence de symétries d'ordre 5 « interdites » dans le cas des cristaux, intervalles apériodiques entre les réflexions de Bragg sur les plans atomiques). On a trouvé des quasi-cristaux naturels en 2009 : ($\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$)

1 Description du cristal parfait

✦ Dunod MPSI

1.1 Description de la structure cristalline

On peut mettre cette partie en prérequis, ou l'illustrer sur le nid d'abeille 2D, sur diaporama, en notant les définitions au tableau.

De même que le gaz parfait est un modèle idéal de la matière à l'état gazeux, le cristal parfait constitue l'ordre 0 de l'étude de la matière à l'état solide cristallisé. Ce modèle devra être amendé pour décrire la réalité et devra être confronté aux résultats expérimentaux.

Modèle du cristal parfait Dans le modèle du cristal parfait, on suppose que les atomes sont des **sphères dures** (*volumes définis par un rayon, impénétrable et indéformable*), et que cet empilement d'atomes est infini, périodique et parfaitement ordonné (*sans défaut*). Il est idéal car c'est un état d'ordre absolu : le cristal est infini, sans défaut. En réalité, Les particules du cristal peuvent être constituées d'atomes, d'ions, d'une ou de plusieurs molécules (protéines). On s'appuie sur le schéma d'un cristal 2D avec une structure nid d'abeille. Sur le schéma, ce n'est pas un cristal parfait

car il faudrait dessiner une infinité de points.

Définition : Cristal réel En réalité, un solide cristallin est formé par des cristaux de petite taille (inférieur au millimètre) assemblés de manière compacte et désordonnée. Mais la notion de cristal reste valable pour décrire ces structures puisque chaque petit cristal est composé d'un très grand nombre (supérieur à 10^{18}) d'atomes rangés de manière régulière. *Dans les métaux, l'approximation sphérique est acceptable. Dans les cristaux covalents, à cause de la directivité des liaisons, les atomes ne sont plus sphériques.*

Bonus : défauts Un cristal réel présente de nombreux défauts comme (i) les défauts ponctuels intrinsèques ou stoechiométriques (a) défaut de Schottky : absence d'une unité, par exemple un absence d'une paire cation-anion (b) défaut de Frenkel : défaut de déplacement interstitiel, un atome ou un ion quitte sa position normale pour venir en position interstitielle *Dans le cas d'un cristal ionique, les cations sont plus petits que les anions, on ne rencontre donc des défauts de Frenkel que pour les cations.* (ii) des défauts linéaires : dislocation ou absence d'entités sur une longue distance (qui se propagent lors d'un cisaillement), joint de grains entre deux parties monocristallines, qui est une zone de corrosion préférentielle (la structure est polycristalline *i.e.* constituée de plusieurs monocristaux liés entre eux de façon irrégulières). (iii) défauts extrinsèques/nonstoechiométrique : dopage. En introduisant des atomes de sodium dans NaCl, on peut former des centres colorés. Les atomes Na s'ionisent en Na^+ et l'électron libéré se loge dans la lacune anionique associée.

Bonus : thermodynamique des défauts La formation d'un défaut est endothermique **ODG**: 1 eV. La proportion de défauts augmente avec la température. L'entropie de formation d'un défaut est positive (beaucoup de positions possibles du défaut dans le cristal). Thermodynamiquement, point defects will thus always be present in a crystal above 0 K. De la même manière où les réactions chimiques sont caractérisées par une constante d'équilibre K , il existe également des constantes d'équilibre liées aux défauts.

Bonus : définition d'un cristal En 1992, après la découverte des quasi-cristaux, l'Union Internationale de Cristallographie a repris la définition du cristal, enlevant de celle-ci la notion de périodicité et ne retenant que le critère de diffraction. Un cristal est depuis cette date un solide qui produit une figure discrète de diffraction des rayons X.

Bonus : cristal et symétrie Lorsqu'il existe dans un cristal une invariance par rotation, on dit qu'il existe un axe de symétrie d'ordre n lorsqu'une rotation de $2\pi/n$ est une symétrie du cristal. L'étude des réseaux de Bravais à l'aide de la théorie des groupes a montré que dans les espaces bidimensionnel et tridimensionnel il n'existe pas de cristal ayant un axe de symétrie d'ordre 5. Ceci n'est plus vrai si la distribution atomique n'est pas périodique, comme c'est le cas dans un quasi-cristal : la distribution atomique observée peut alors être interprétée mathématiquement comme la projection sur l'espace tridimensionnel d'une coupe irrationnelle d'une structure périodique de dimension supérieure (4, 5 ou 6).

Définition : noeuds Le cristal a des symétries de translation par des vecteurs définis par $\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ avec $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$ non coplanaires appelés les vecteurs de base, et (u, v, w) entiers relatifs. **On montre a et b sur le schéma 2D. On généralise aisément à 3D.** On définit alors un ensemble de points, appelés noeuds **en bleu sur le schéma**, extrémités de vecteurs de même origine qui réalisent les propriétés de symétrie du réseau. *Il y a 14 réseaux (de Bravais). Les paramètres du réseau sont constitués des longueurs et des angles entre les vecteurs de base du réseau.*

Définition : maille Les vecteurs de base délimitent un parallélépipède appelé maille. *Le prisme droit à base hexagonale de la structure hexagonale n'est pas une maille car ce n'est pas un parallélépipède, mais Le prisme droit à base losange est une maille.*

Motif Le contenu d'une maille est le motif, sa répétition périodique et spatiale doit reconstituer l'ensemble du cristal. Le motif peut être un point, un atome, une molécule, un groupe d'atomes... Exemple : dans un carrelage, on peut garder le même réseau et la même maille (forme des tuiles) mais changer de motif (fleur ou animal). *Les nœuds du réseau ne correspondent pas forcément à la position des éléments du motif.* **ODG**: les atomes sont distants d'environ 100 pm.

Bonus : Maille conventionnelle Une maille conventionnelle contient plusieurs atomes/molécules/ions.

Conclusion On peut retenir structure cristalline/périodique = réseau cristallin + motif. Un **cristal** est donc caractérisé par un **réseau** (description géométrique, pavage de l'espace) + un **motif** (description des entités chimiques de la maille). Pour retrouver l'ensemble des espèces constituant le cristal, on applique les translations de réseau aux éléments constituant le motif.

↓ On va maintenant étudier un cas pratique : le réseau cubique à faces centrées, un des 14 réseaux de Bravais.

1.2 Réseau cubique face centrée

🔗 [Animation chemtube](#)

La structure cfc Le réseau correspondant est cubique de côté a . On réinvestit au tableau les définitions précédentes. La maille est cubique de côté a . Le motif est le suivant :

Motif élémentaire cfc numérique

Présentation On montre la structure 3D avec le géogébra. On montre successivement la maille cubique, les points sur lesquels sont placés les sphères dures : coins de la maille et centre des faces. Puis on dessine une représentation 2D sur le tableau/transparent. On n'oublie pas de donner des noms aux axes. On obtient le cristal entier en répétant le motif dans les trois dimensions. On montre les sphères tronquées pour dire c'est une fraction de la sphère qui appartient à la maille. Insister sur ce point pour le comptage de la population

Exemples de réseaux cfc Maintenant, on va commencer à mettre de la chimie dans tout ça. Les sphères dures peuvent par exemple représenter des atomes de cuivre Cu. on parle parfois de structure Cu. La structure cfc est une structure présente dans de nombreux composés métalliques. On montre le tableau périodique avec les structures dans Dunod p338 Par exemple, les alcalino-terreux Ca, Sr, un grand nombre de métaux de transition, Fe, Cu, Ag, Au, et dans certains non métaux à liaison moléculaires comme les gaz nobles.

Population La population d'une maille est le nombre d'entités chimiques présents dans la maille. En distinguant les sphères sur les coins et sur les faces, la population de la cfc est de $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$, ce n'est pas une maille primitive. On insiste sur le comptage partiel des sphères dures qui appartiennent à plusieurs mailles Pour Dunod : La population d'une maille est le nombre de motifs présents dans la maille. Si le motif est un atome, comme dans les métaux, la population se ramène au nombre d'atomes par maille. Ceci n'est plus vrai dans le cas des cristaux ioniques

Condition de tangence L'empilement des sphères dures, sans interpénétrabilité, justifie la condition de tangence. Cette condition nous permet de relier le paramètre de maille au rayon des atomes. Les atomes sont tangents à leur plus proches voisins, ici selon la diagonale des faces : $4r = \sqrt{2}a$

Coordinance La coordinance est le nombre de plus proches voisins d'un atome. On montre les voisins sur <https://www.chemtube3d.com/ccp-cubic-close-packing/> Deux manières de la voir : (i) 4 voisins dans 3 plans (ii) ??? La coordinance est de 12. . Si la structure admet une maille primitive, c'est un réseau de Bravais, tous les atomes sont équivalents et donc ont la même coordinance, ce qui est souvent le cas dans un métal pur. Mais ce n'est pas le cas dans un alliage ou un cristal ionique (ex : CaF_2), dans lesquels les atomes ou les ions peuvent avoir des coordinales différentes.

Compacité La compacité C est la fraction de volume occupée par la matière en considérant les atomes et les ions comme des sphères dures. C'est aussi le rapport entre le volume effectivement occupé par les sphères dures et le volume de la maille. On fait le calcul pour trouver 0.74. La maille cfc est un empilement compact : c'est la compacité maximale pour un empilement 3D de sphères dures de même rayon. Les structures réalisant la compacité maximale sont la structure cfc et hc. Les plans A, B, C de l'empilement dans la structure c.f.c. ne correspondent pas aux faces de la maille cubique, mais sont disposés selon les diagonales des faces du cube.

Empilement ABC/ABC Elle est construite par empilement ABCABC ne pas en dire trop, mais le mentionner quand même. On peut réutiliser chemtube3d.

Illustration de l'empilement compact

[Animation geogebra disponible](#) On peut empiler des billes entre des règles sur rétroprojecteur ou dire d'essayer avec des billes à la maison.

Masse volumique la masse volumique est un paramètre intensif : il ne dépend pas du volume du cristal. On peut donc déterminer la masse volumique du cristal en déterminant celle d'une maille.

$$\rho_{\text{cristal}} = \rho_{\text{maille}} = \frac{Z \times m_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \times M}{N_A V_{\text{maille}}} \quad (1)$$

Pour le cuivre, son rayon métallique est de $r = 128\text{pm}$. On calcule $\rho_{\text{calculé}} = 8.89.10^3\text{kg.m}^{-3}$, contre $\rho_{\text{tables}} = 8.96.10^3\text{kg.m}^{-3}$. C'est un bon accord à moins de 1%, compte tenu du modèle simple.

Bonus : pycnomètre

🔗 JFLM. Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=5w3IKnovlmg> On veut ici mesure la masse volumique du cuivre cfc et remonter au paramètre de maille a . Il serait important de mesurer la température au thermomètre pour utiliser la masse volumique de l'eau à température fixée. $\rho_{Cu} = 8.96\text{g.cm}^{-3}$, $a(Cu) = 3,60 \cdot 10^{-10}\text{m}$

Recalescence du fer

Principe La masse volumique dépend du cristal, donc du motif mais également du réseau. Par exemple, le fer, à température ambiante, cristallise selon un réseau c.c. (fer α) et au dessus de 912°C selon un réseau cfc (Fer γ). On peut observer une transition allotropique, c'est à dire à une transition entre deux structures cristallines différentes.

Présentation Cette transition est appelée la recalescence du fer (vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=UBIQUxOGE0U>).

Interprétation Dans l'expérience, on voit que la masse suspendue se déplace verticalement. Initialement, lorsque le fil est rouge, sa température est supérieure à 906°C , le fer est sous forme γ et cristallise dans une maille cubique faces centrées, de compacité 0.74. On observe d'abord une contraction due au refroidissement thermique. Lorsque la température diminue, le fil se contracte jusqu'à atteindre la température de transition 906°C . Le fer cristallise alors dans un système dit cubique centré (le montrer avec le logiciel Vesta) et devient le fer dit α , de compacité $0.68 \leq 0.74$. Ainsi, lors de la transition à 906°C la masse volumique diminue alors que la section du fil est constante : il y a un allongement du fil qui compense la contraction due au refroidissement d'où l'immobilisation de la masse.

🔴 **L'hypothèse importante est que la section du fil ne change pas au cours de l'expérience de sorte que toute variation de volume est imputable à la longueur..** Une fois la transition effectuée le fil continue de remonter par contraction thermique.

Bonus : peste de l'étain Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=FUoVEmHuykM> Une transition allotropique est celle de l'étain $\text{Sn}(\alpha)/\text{Sn}(\beta)$, appelée peste de l'étain). En dessous de 12°C , le $\text{Sn}(\beta)$ devient instable, la forme stable est alors l'étain $\text{Sn}(\alpha)$, de densité plus faible ce qui entraîne une augmentation de volume : l'objet qui subit la transformation se fissure et devient pulvérulent. Ce phénomène a été subi par les troupes de Napoléon durant la retraite de Russie et explique notamment que certains tuyaux d'orgue en étain se soient retrouvés changés en poussière.

Puisque la compacité d'une structure c.f.c. est de 0,74, plus de 25 % du volume de cette structure ne contient pas de matière. On peut donc, toujours en respectant la périodicité du cristal, insérer des atomes dans ces espaces entre les motifs, espaces que l'on appelle sites interstitiels.

1.3 Sites interstitiels

Il en existe deux types : tétraédriques et octaédriques. On les montre au fur et à mesure sur <https://www.chemtube3d.com/ccp-cubic-close-packing/> et on peut essayer de les dessiner au tableau.

Site octaédrique, habitabilité Les sites octaédriques (sites O) correspondent au volume disponible entre six atomes formant un octaèdre. Dans la structure cfc, il y a $Z_O = 4$ sites octaédriques par maille : le centre de la maille et les milieux des arêtes. L'habitabilité est le rayon du plus gros atome insérable dans le site. On la calcule avec une condition de tangence selon les diagonales du carré défini par quatre atomes de l'octaèdre. Ainsi, on relie r_O et a On trouve $r_O = (\sqrt{2} - 1)r$.

Site tétraédrique Dans la structure cfc, il y a $Z_T = 8$ sites tétraédriques par maille. Au sein d'une maille, les sites tétraédriques sont positionnés au centre des tétraèdres définis par l'atome d'un sommet de la maille (atome d'un plan A) et les trois atomes contigus placés au centre des faces passant par ce sommet (atomes d'un plan B). La condition de tangence est celle selon la diagonale d'une face de ce cube.

Bonus : propriété des sites Dans la cfc, hc et cc, il y a deux fois plus de sites T que O. Les sites T (0.225) sont plus petits que les sites O (0.414) dans les empilements compacts. Les sites T (0.291) sont plus gros que les sites O (0.155) dans la cc. Les sites conduisent aux alliages d'insertion.

Bonus : stockage de l'hydrogène dans le zirconium [Wiki](#), [HPrepa](#) Le dihydrogène constitue un combustible de choix dans les propergols destinés aux fusées spatiales. Son stockage va être envisagé sous forme atomique, au sein de matériaux divers (métaux et alliages). Une possibilité à l'étude pour stocker l'hydrogène est de l'insérer dans un réseau hôte de Zirconium. on donne : $R(\text{Zr}) = 160\text{pm}$, $R(\text{H}) = 37\text{pm}$. De plus, les données cristallographiques nous apprennent que le zirconium cristallise selon une maille CFC. On calcule l'habitabilité des sites interstitiels. $r_O = 65,6\text{pm}$, $r_T = 35,2\text{pm}$. On s'attend donc à une occupation des sites O. En réalité, la stoechiométrie du cristal est ZrH_2 : certains sites T sont nécessairement occupés (en réalité, ils le sont tous, et tous les sites O sont vides) : le réseau hôte se déforme. C'est une limite du modèle de cristal parfait. *ZrH2 is used in powder metallurgy, as a hydrogenation catalyst, and as a reducing agent, vacuum tube getter, and a foaming agent in production of metal foams. Other uses include acting as a fuel in pyrotechnic compositions, namely pyrotechnic initiators.* C'est indésirable dans l'industrie nucléaire car l'introduction d'hydrogène fragilise les alliages de zirconium. Hydrogen absorbed into zirconium alloy nuclear fuel cladding as a result of the waterside corrosion reaction can affect the properties of nuclear fuel, principally through the precipitation of brittle hydride particles.

On a présenté les structures géométriques des solides cristallins, résultat d'interactions entre les atomes du cristal, mais pas encore la nature de ces interactions, qui sont responsables de disparité dans les propriétés macroscopiques (conduction thermique et électrique, dureté/malléabilité) des solides.

2 Cohésion dans les solides

On classe les cristaux suivant la nature de la liaison chimique assurant leur cohésion. (i) cristaux ioniques (NaCl , CaF_2) (ii) cristaux covalents (Si , C) (iii) cristaux métalliques (Na , Fe) (iv) cristaux moléculaires dont la cohésion est assurée par les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogène ($\text{I}_2(\text{s})$ ou $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$).

2.1 Cristaux métalliques

Exemples : 68 éléments du tableau périodique sur les 90 éléments naturels présentent dans les conditions usuelles ($T = 298\text{ K}$ et $P = 1\text{ bar}$) des propriétés qui définissent l'état métallique. Exemple : Na , Mg , Al , ...

Origine de la cohésion : liaison métallique Les cristaux métalliques, majoritairement formés par des atomes issus du bloc d de la classification périodique, sont formés d'un nuage d'électrons délocalisés dans lequel baignent des cations immobiles (modèle de Drude-Lorentz). L'interaction responsable de la cohésion est l'interaction électrostatique entre des cations et le nuage électronique. La couche externe d'électrons est faiblement liée au noyau et est délocalisée dans le métal. La liaison métallique est une liaison forte sans orientation privilégiée (non directionnelle), non localisée. **ODG:** liaison forte 100-800 kJ/mol due à l'interaction coulombienne. *C'est l'enthalpie standard de sublimation qui rend le mieux compte de la cohésion dans les cristaux métalliques. Dans les cristaux ioniques, c'est l'énergie réticulaire.*

Bonus : rayon métallique Le rayon métallique est défini comme la demi-distance d'équilibre entre les deux noyaux de deux atomes métalliques au contact dans le réseau.

Propriétés des métaux On peut lier les propriétés de cette liaison aux propriétés macroscopiques des métaux :

- Nuage électronique délocalisé dans tout le cristal $\rightarrow$ très bonne conductivité électrique et thermique. *Les conductivités électriques et thermiques sont reliés par la loi de Wiedemann-Franz.*
- Liaison forte (de nature électrostatique entre espèces chargées) $\rightarrow$ température de fusion élevée. **ODG:** $T_{fus} = 1085^\circ\text{C}$ pour Cu .
- propriétés mécaniques : (i) ductiles (aptitude au filage), (ii) malléables (aptitude à la déformation et à l'obtention de feuillets) et (iii) tenaces (résistance à la traction mécanique) et (iv) dureté : résistance de la surface à l'abrasion (la diamant est le plus dur)

- La nature cristalline des métaux explique également la possibilité de réaliser des alliages, qui améliorent les propriétés mécaniques *Ex : l'acier (fer et 2% carbone), la fonte (fer et 7% carbone)* L'acier a une meilleure résistance à la traction que le fer : on l'utilise en construction.
- *électronique : les métaux sont capables d'émettre des électrons par effet photoélectrique et thermoélectrique*
- *chimique : les métaux sont des espèces possédant une énergie de première ionisation faible (inférieure en général à 5 eV), ce sont des réducteurs, donnant aisément des cations*
- *pouvoir réflecteur des métaux polis.*

Interprétation microscopique des propriétés mécaniques La ductilité et malléabilité s'interprète par le fait que la liaison métallique n'est pas dirigée. Les plans de cations peuvent glisser les uns sur les autres sans que l'énergie d'interaction soit notablement modifiée (▲ Dunod schéma p314) (iii) forte énergie d'interaction (Lithium métallique 1.8 eV, alors que Li2 covalent 0.6eV).

↓ Ces propriétés notamment les propriétés mécaniques peuvent être modifiées en mettant à profit les sites interstitiels dont on vient de parler.

Exercice : structure d'un alliage du titane

▲ Fosset MPSI (exo), https://chimie-pcsi-jds.net/exercices/cristallo_04.pdf mais attention aux sites T

Motivation Cet exercice permet de (i) montrer une limite du modèle de sphères dures (ii) montrer une application pratique des alliages en raisonnant sur les sites interstitiels (iii) montrer une compacité supérieure à 0.74 pour faire comprendre que cette borne n'est valable que pour des sphères dures identiques (iv) faire un calcul pratique de masse volumique et compacité pour maille qui ne soit pas strictement la maille cfc (v) mentionner les alliages par insertion (dans un site interstitiel comme c'est le cas ici) et par substitution, comme l'alliage Ag-Au.

Données

Atomes	Rayon (pm)	Masse molaire (g/mol)
Ti	147	47,9
Al	143	26,98
Ni	124	58,70

(2)

Réseau dilaté Prenons l'exemple d'un alliage du Titane AlNi_2Ti , très utilisé dans l'aéronautique. [Projeter la maille](#). Le titane cristallise en CFC, et on mesure un paramètre de maille de 589 pm. Avec la condition de tangence, on obtient $a = 2\sqrt{2}R(\text{Ti}) = 414\text{pm} < 589\text{pm} \rightarrow$ les atomes de titane ne se touchent pas le long de la diagonale de face. On aurait pu s'en douter, car on sait que le rayon d'interstice est très petit par rapport au rayon de l'atome hôte en empilement compact, or les trois éléments sont ici des métaux et ne devraient donc pas avoir des différences de rayon aussi importantes. Le réseau est donc dilaté.

Sites interstitiels Al occupe les sites octaédriques, Ni les sites tétraédriques, compatible avec la stoechiométrie du cristal. On calcule l'habitabilité pour cette maille. Soit r_O le rayon de la sphère hypothétique placée dans les interstices octaédriques et touchant les six atomes de titane autour d'elle : ce rayon définit la taille de l'interstice octaédrique. En considérant une arête du cube, il vérifie $R(\text{Ti}) + r_O = \frac{a}{2}$. Le site tétraédrique est sur la diagonale principale des petits cubes d'arête $a/2$: $a\frac{\sqrt{3}}{2} = r(\text{Ti}) + 2r_T + r(\text{Al})$

$$r_O = a/2 - R(\text{Ti}) = 148\text{pm} \geq R(\text{Al}) \quad \checkmark$$

$$r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - \frac{R(\text{Ti}) + R(\text{Al})}{2} = 110\text{pm} < R(\text{Ni}) \quad \times$$

Le nickel ne devrait pas pouvoir s'insérer : on rencontre ici une limite du modèle de sphères dures utilisé jusqu'à maintenant ! On peut également dire que les atomes de nickel sont un peu plus petits dans cet alliage que dans le nickel pur

Compacité et masse volumique On calcule malgré tout la compacité et la masse volumique

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Ti}}^3 + 4 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Al}}^3 + 8 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Ni}}^3}{a^3} = \frac{16\pi}{3a^3} (r_{\text{Ti}}^3 + r_{\text{Al}}^3 + 2r_{\text{Ni}}^3)$$

ce qui donne numériquement :

$$C = 0,813$$

Pour la masse volumique :

$$\rho = \frac{4(M(\text{Ti}) + M(\text{Al}) + 2M(\text{Ni}))}{(a^3 \cdot N_A)}$$

ce qui donne numériquement :

$$\rho = 6250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Attention ! Ne pas s'étonner de trouver une compacité supérieure à 0.74, qui est la compacité maximale obtenue en empilant des sphères identiques. Dans les alliages, les atomes sont justement différents, ce qui permet d'obtenir des compacités très élevées dans certains cas, ce qui se traduit souvent par des propriétés mécaniques plus intéressantes que les métaux purs. On peut réaliser des structures plus compactes avec des alliages. Ainsi, cet alliage est plus compact que l'acier et possède donc de meilleures propriétés mécaniques, tout en étant plus léger. À volume de matériau égal, on peut donc réaliser des pièces mécaniquement équivalentes aux pièces de l'acier pour une masse 20% plus faible, ce qui est extrêmement important dans l'aéronautique, pour diminuer la consommation de carburant. On peut également penser que l'alliage est également plus résistant à la corrosion que l'acier, ce qui est également un facteur crucial pour la fiabilité et la longévité des matériaux métalliques.

Alliages On peut généraliser cet exemple : en métallurgie, la fabrication d'alliages permet d'améliorer (i) les propriétés mécaniques d'un métal (e.g. le fer et l'acier, qui est une insertion d'atomes de carbone dans un cristal de fer) (ii) sa résistance à la corrosion (e.g. l'acier inoxydable, alliage d'acier et de chrome.)

Bonus : alliages de substitution 🍷 Des alliages de substitution sont rencontrés pour des atomes de rayon comparable et quand les corps simples adoptent la même structure. Un exemple rencontré est l'alliage $\text{Au} - \text{Ag}$, $\text{Au} - \text{Cu}$ 1/3 de type cubique, les atomes d'or occupent les sommets de la maille cubique (1) et les atomes de cuivre se situent au centre de chacune des faces de la maille cubique (3). Un alliage peut présenter une structure cristallographique qui évolue avec la quantité d'atomes substituant les atomes métalliques de la structure initiale. Exemple : argent-cadmium $\text{Ag} - \text{Cd}$. L'argent pur cristallise en cfc tandis que le cadmium pur cristallise en hc. En fonction de la fraction massique de Cd, la structure de l'alliage change (cfc, hexagonale, hexagonale compacte, plus complexe...).

Bonus : alliages d'insertion Les atomes de petits rayons pouvant occuper les interstices sont souvent : H (sites T), B, C, N (sites O). Tous les aciers et toutes les fontes sont des alliages d'insertion fer-carbone (Fe-C). La teneur en carbone inséré est comprise entre 0 et 2% en masse pour les aciers. Lorsque la teneur en carbone inséré est supérieure à 2% en masse, l'alliage fer-carbone est qualifié de fonte. Un alliage rencontré est l'austénite. Le fer adopte une structure cubique à faces centrées, avec remplissage aléatoire d'un douzième des sites octaédriques de la structure. L'acier austénitique est stable à haute température. Par refroidissement rapide (trempe) de l'acier austénitique, la structure cristallographique du fer évolue (et devient une structure cubique centrée). Des atomes de carbone sont toujours présents entre les atomes de fer, ce qui engendre une structure quadratique plutôt que cubique. L'alliage alors rencontré est la martensite (ou acier martensitique).

Bonus : acier inox Les aciers dits inoxydables sont des alliages métalliques à base d'acier, contenant au moins 10,5 % de chrome en masse (norme européenne), qui correspond à la teneur minimale pour la formation d'un film passif à la surface de l'alliage. Les aciers inoxydables sont autopassivables : le film passif apparaît naturellement au contact du dioxygène de l'air ou de l'eau. Le film passif est la superposition d'une couche d'oxyde mixte fer-chrome solide $[\text{FeCr}]_2\text{O}_3$ et d'une couche d'hydroxyde solide $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}), \text{nH}_2\text{O}](\text{s})$. **ODG**: épaisseur 10 à 20 nm. En cas d'endommagement accidentel du film passif (rayure), il possède la propriété de pouvoir se reconstituer. Les propriétés mécaniques sont améliorées : plus dur...

Bonus : alliages de titane 80% de la production des alliages de titane concerne l'aéronautique et l'aérospatiale. Les alliages de titane possèdent une très bonne biocompatibilité : ils sont avec l'or et le platine les meilleurs matériaux biocompatibles (résistants aux fluides corporels et pouvant être introduits dans l'organisme). Leur haute résistance mécanique et leur module d'Young est proche de celui des os en fait le matériau de choix pour la conception de prothèses osseuses.

Les métaux ne sont pas les seuls corps que l'on peut trouver à l'état solide.



2.2 Cristaux ioniques

🔗 Animation chemtube

Exemples de cristaux ioniques CsCl, NaCl (le sel de table, où les ions Cl^- forment un réseau cfc, et Na^+ occupent les sites octaédriques.)

Origine de la cohésion : liaison ionique Le modèle ionique concerne les cristaux constitués de deux éléments d'électronégativités très différentes $\Delta\chi > 1.7$ existant à l'état d'ions sphériques dans le solide. La cohésion est le résultat de l'attraction électrostatique entre ions de charges opposées. **ODG:** 400 à 800 kJ/mol.

Structure du cristal : exemple de NaCl Macroscopiquement, le cristal est électriquement neutre. Microscopiquement, pour assurer la cohésion du cristal, il faut que les espèces de même charge ne se touchent pas, tandis que les espèces de charges opposées sont en contact : il y a nécessairement dilatation du réseau, qui devient non-compact. On insiste sur ce point : on peut parler de cfc, mais elle n'est pas forcément compacte : il faut bien réfléchir à la condition de tangence dans les différents contextes. Les ions les plus petits viennent occuper les sites interstitiels du réseau-hôte, de sorte que les ions de charges opposées soient en contact : c'est la condition de tangence. La tangence entre anions n'est pas respectée : le réseau n'est pas compact. 🚫 On insiste sur ce point, qui peut poser difficulté : quand on parle de cfc pour des cristaux ionique, la structure n'est pas compacte et les conditions de tangence des parties précédentes ne s'appliquent pas. Dans le sel de table NaCl qu'on montre sur Chemtube, les ions Cl^- forment un réseau cfc non compact, sans tangence entre les anions, les ions Na^+ en occupent les sites octaédriques.

Coordinnence La coordinnence est de 6. *Les gros ions (les anions en règle générale) se groupent de manière compacte autour des petits ions (les cations en général) ; la proposition inverse n'est pas valable : en effet à égalité de charges, un petit ion exerce à sa périphérie un champ électrique plus intense qu'un gros ion, c'est l'effet de pointe.*

Relation structure-propriétés La nature de la liaison explique les propriétés macroscopiques. Les propriétés sont des tendances générales, il y a des exceptions.

- Électrons de valence confinés près des noyaux atomiques → pas de conduction électrique, conduction thermique faible. *Par contre, ils conduisent le courant à l'état liquide !*
- Édifice ionique → grande solubilité dans l'eau, solvant polaire dispersant (lié à l'énergie réticulaire du cristal).
- Liaison chimique électrostatique et forte, rigide et dirigée dans l'espace → cristaux fragiles et peu déformables.
- Liaisons fortes → température de fusion élevée. **ODG:** 801 °C pour NaCl, cf. Dunod.
- Lors d'une déformation d'un cristal ionique selon la direction d'un plan, il peut se produire un glissement des plans comme dans le cas des cristaux métalliques. 🔗 schéma Dunod p317. Le déplacement des ions conduit à mettre en vis-à-vis des charges de même signe, ce qui correspond à une interaction coulombienne répulsive très importante, laquelle conduit à une rupture de la structure le long du plan de glissement → Les cristaux ioniques sont fragiles et de dureté variable.

Compléments sur les cristaux ioniques

On obtient les propriétés géométriques avec les critères :

Il y a contact anion-cation (égalité).
La limite est atteinte lorsqu'il y a contact anion-anion (inégalité).

On appelle le paramètre cristallin $x \equiv r_+/r_-$.

- Dans CsCl (8,8), Cl^- forme un système cubique hôte et Cs^+ est placé au centre du site cubique.
- Dans NaCl (6,6), Cl^- forme un système cfc et Na^+ occupe les sites octaédriques. De manière équivalente, Cl^- et Na^+ occupent des réseaux cfc décalés de $a/2$ selon un axe.
- Dans ZnS (4,4), S^{2-} occupe un réseau cfc hôte et Zn^{2+} occupe la moitié des sites tétraédriques.
- Dans CaF_2 (8,4) (on donne en premier la coordinnence du cation), Ca^{2+} occupe un réseau cfc et F^- occupe tous les sites tétraédriques.

$$0.225 \leq x(4, 4) \leq 0.414 \leq x(6, 6) \leq 0.732 \leq x(8, 8) \leq 1$$

$$0.732 \leq x(8, 4)$$

Expérimentalement, par diffraction de rayons X ou par mesure de masse volumique, on ne peut que déterminer $r_+ + r_-$. Avec la diffraction d'électrons, la microscopie électronique et la RMN, on peut établir des cartes de densité électroniques et remonter aux rayons ioniques. *Les prévisions de la structure adoptée en fonction du rapport des rayons ioniques sont parfois fausses (ZnS par exemple) ce qui revient à dire que ce sont les anions qui sont parfois en contact, comme dans une variété au moins de l'iodure d'argent.*

↓ Transition du turfu à trouver. Les cristaux covalents sont moins fréquents que les cristaux ioniques ou les cristaux métalliques.

2.3 Cristaux covalents

Origine de la cohésion : liaison covalente Résultat de la mise en commun de deux électrons de valence entre deux atomes pour former une liaison covalente. Exemple : carbone diamant, Si, Ge, CSi **ODG**: 200 à 400 kJ/mol.

Exemples de cristaux covalents Les variétés allotropiques sont les différentes variétés cristallines d'un solide, qui dépend de la température du solide. Le carbone est présent sous deux formes allotropiques : le diamant et le graphite. On va s'intéresser ici au diamant. *Le graphite est plus stable que le diamant de 1,9 kJ/mol seulement. At room temperature the atoms don't have enough energy to cross the barrier. La température de saut thermique est 1 700 °C.*

Structure du diamant

Présentation Le diamant et le silicium cristallisent en cfc avec occupation de la moitié des sites tétraédriques. Chaque atome forme quatre liaisons : c'est la tétravalence du carbone. Chaque atome de carbone forme un tétraèdre de liaisons covalentes prévu par la VSEPR. Comme $r > r_T$, la condition de tangence est celle des sites tétraédriques $\sqrt{3}a/2 = 4r$ et non des diagonales. Faible compacité de $c = 0.34$. *Comme le silicium Si.* Les atomes ne sont pas en contact selon la demi diagonale des faces.

Bonus : variétés allotropiques (i) ZnS (ii) carbone graphite ou diamant (iii) Fer α, β, γ (iv) nombreuses variétés de glace.

Relation structure-propriétés

- Liaisons fortes et dirigées dans l'espace $400-700 \text{ kJ.mol}^{-1} \rightarrow$ Températures de fusion élevées. **ODG**: $T_{fus} = 3546^\circ\text{C}$ pour le carbone diamant. De plus, les cristaux covalents ont une grande dureté. Le diamant est le plus dur connu : 10 sur l'échelle de dureté de Mohs, valeur la plus élevée, le diamant raye tous les autres corps et n'est rayé par aucun. *L'échelle de Mohs est une échelle ordinale, basée sur dix minéraux facilement disponibles. De 1 à 10 par valeurs entières, elle est donnée par comparaison : capacité de l'un à rayer l'autre, avec deux autres minéraux dont on connaît déjà la dureté. Cette échelle n'est ni linéaire ni logarithmique.*
- Les électrons sont délocalisés dans le cristal covalent, mais la théorie des bandes donne un caractère isolant $\rightarrow$ conduction électrique faible ou nulle. **ODG**: $10^{-14} - 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le diamant.
- La diamant a une conductivité thermique exceptionnelle, due aux vibrations cohérentes des atomes du réseau : les phonons. **ODG**: entre 1000 et 2600 W/m/K. *Le silicium ($a = 543 \text{ pm}$), le germanium, l'étain gris ou étain α ont la même structure mais pas les mêmes propriétés mécaniques ou électriques.*

Bonus : semi-conducteurs et dopage On peut rajouter que, pour créer les semi-conducteurs nécessaires à l'électronique, il faut créer des cristaux de silicium de grande pureté, où l'on insère par substitution d'atomes de Si des atomes proches de la classification ayant un électron de plus ou de moins sur leur couche de valence, pour maîtriser les propriétés de conduction électrique du cristal (dopage).

Bonus : graphite Dans le graphite, la maille 2D d'un plan est un réseau hexagonal en nid d'abeille ($a=142 \text{ pm}$). Ils sont décalés d'un plan à l'autre ($d=335 \text{ pm}$) pour former un empilement ABABAB hexagonal, mais non compact. La cohésion entre les feuillets est assurée par un nuage d'électrons délocalisés. Le graphite est conducteur et mou. La coordinence est de 3 : chaque carbone est trigonal. Pour le graphite, la compacité est de 0.17. La conductivité est de

$0,2 - 1 \text{ S/cm}$ dans le plan des feuillets, $0,4 - 5 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$.

Bonus : dureté des crayons À l'origine, le graphite est utilisé à l'état brut dans la confection des crayons. Problème : il adhère très mal au papier, et avec le temps, le dessin s'efface. Pour y remédier, les fabricants décident de mélanger de l'argile céramique au métal réduit en poudre. Après une étape de cuisson, durci, le mélange est moulé selon cette forme cylindrique, caractéristique d'une mine de crayon. L'argile céramique permet aux fabricants de faire varier la dureté de la mine. Plus la proportion d'argile céramique est importante, plus la mine est dure. On obtient alors un crayon au tracé très fin et à la tonalité claire. Au contraire, moins la mine contient d'argile céramique, plus elle est tendre, pour un tracé plus épais et plus foncé.

↓ *Jusqu'à maintenant, on a vu des interactions assez fortes, certains cristaux mettent en jeu des interactions plus faibles : les interactions de VdW **ODG** :*

2.4 Cristaux moléculaires

*On ne parle que des liaisons de VdW, mais il y a aussi des liaisons H. Savoir des exemples et **ODG** : des liaisons.*

Origine de la cohésion : interactions de Van der Waals Montrer des ordres de grandeur des énergies de liaison sur un tableau. La cohésion est le résultat des interactions de Van der Waals (Keesom, Debye et London en fonction des composés étudiés).

Exemples Les cristaux moléculaires concernent notamment les gaz rares ou les composés halogénés. On pense notamment au diiode I_2 utilisé en iodométrie. Le diiode cristallise en réseau orthorhombique à base centrée. La molécule de diiode ne possède pas de dipôle permanent. La cohésion du diiode solide est assurée par les interactions de London. La carboglace cristallise en cfc.

Relation structure-propriétés

- Le cristal moléculaire possède donc un double degré d'organisation (i) celui de l'entité élémentaire où l'énergie d'interaction des liaisons entre atomes (**ODG** : quelques centaines de kJ/mol) détermine une forme propre (la molécule) (ii) celui de l'association de ces entités élémentaires dans le cristal (**ODG** : 10 kJ/mol).
- Liaisons faibles **ODG** : 10 kJ/mol, du même ordre de grandeur que l'énergie thermique à température ambiante (**ODG** : 2,5 kJ/mol) → Températures de fusion (et enthalpies de sublimation) faibles. **ODG** : température de fusion $-78,5^\circ\text{C}$ carboglace, 113°C pour le diiode. Les solides moléculaires sont fragiles, ont une faible dureté et une masse volumique faible.
- Certaines molécules comme H_2O peuvent former des liaisons hydrogène stabilisantes → augmentation de leur température de fusion.
- Électrons confinés à proximité des molécules → faible conduction électrique et thermique, même à l'état liquide, contrairement aux cristaux ioniques
- Les cristaux moléculaires possèdent souvent un motif cristallin qui se modifie assez facilement et ils donnent lieu au phénomène d'allotropie.

Bonus : cristaux à liaison hydrogène Des composés peuvent former des liaisons hydrogène. Exemples : H_2O , HF et NH_3 . Les liaisons plus fortes **ODG** : dizaines de kJ.mol^{-1} .

Compléments

ZnS est ionique/covalent : les interactions ont le même ordre de grandeur. Le diiode, qui est un solide moléculaire dans les conditions normales de température et de pression, présente les propriétés d'un solide métallique lorsqu'il est comprimé sous 350 kbar.

Triangle de Ketlaar ↗ Dunod p322. Un moyen simple pour prévoir de quel type structural (ionique, métallique ou covalent) s'approche une espèce chimique constituée de deux types d'atomes A et B est donné par le triangle de KETELAAR, d'axes $\chi_A - \chi_B$ et $\chi_A + \chi_B$. Les solides ioniques correspondent au cas où la différence d'électronégativité ($\chi_A - \chi_B$) entre A et B est la plus grande, les solides covalents aux cas où cette différence est la plus faible, les métaux aux cas où A et B possèdent tous les deux une faible électronégativité. Ce diagramme indique clairement qu'il existe

des régions du triangle dans lesquelles la cohésion des solides est assurée par des interactions de plusieurs types.

Structure hexagonale compacte Sites O, sites T ↗ Dunod p334. Dans la maille hc idéale, $c/a = 1.633$. En réalité, on mesure des écarts. Des facteurs autres que géométriques (notamment le nombre d'électrons de la couche externe d) peuvent avoir une influence non négligeable sur la structure du cristal.

Glace I Un exemple remarquable de cristal moléculaire est constitué par la glace I, forme cristallisée de l'eau à 0 °C et à pression atmosphérique. Les molécules d'eau cristallisent dans une structure hexagonale : chaque molécule est liée à quatre voisins par des liaisons hydrogène : deux liaisons à partir des doublets non liants de l'atome d'oxygène et deux à partir des atomes d'hydrogène de la molécule.

Glace III ou glace diamant La variété allotropique glace III se forme au dessous de -20°C à des pressions comprises entre 2 et 4 kbar. Cette variété possède une structure de type diamant : les oxygènes de la molécule d'eau sont positionnés sur les noeuds d'un réseau c.f.c. ainsi qu'au centre d'un site tétraédrique sur deux de la maille comme les atomes de carbone dans le diamant.

Structure des cristaux moléculaires à grandes molécules Pour les cristaux moléculaires en général, à mesure que la symétrie de la molécule qui constitue le cristal diminue, celle des cristaux diminue également ; ainsi, la plupart des molécules organiques cristallisent dans des organisations de basse symétrie (orthorhombique, monoclinique ou triclinique).

Structure cubique centrée Les alcalins cristallisent en cc. CsCl, ionique, cristallise en cc.

Idées de manipulations Le chlorure de sodium ne fond pas facilement alors que le chlorure d'aluminium se sublime facilement dans un tube à essais (sous hotte)). Les solubilités dans l'eau des halogénures d'argent diminuent quand le caractère covalent de la liaison augmente.

Microscopie ↗ Wiki On peut observer les "atomes" et donc les défauts avec la microscopie électronique.

Conclusion

On a vu ici des premiers éléments de cristallographie qui nous permettent de décrire les solides cristallins : leurs propriétés physico-chimiques sont influencés d'une part par la périodicité du cristal à l'échelle moléculaire et d'autre part par le type de liaisons responsable de la cohésion du solide. Point important, on a vu que ce modèle du cristal a ses limites, ce qui engage à discuter d'améliorations possibles de ce modèle en prenant en **compte les défauts**. ↗ Dunod page 321, défaut cristallin : https://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9faut_cristallin (semi conducteur tmtc).

Ouverture : cristaux liquides (écrans LCD), quasi-cristaux (PN 2011).

Défauts L'utilisation du terme "défaut" peut paraître péjorative, mais en réalité, c'est l'existence de ces défauts dans les cristaux qui les rendent intéressants et qui leur donnent leurs propriétés optique, électrique ou mécanique.

- Propriétés optiques : le cristal de corindon, initialement transparent, prend une couleur rouge avec des impuretés de chrome et devient du rubis. Ce sont les impuretés qui ont donné sa valeur au cristal. On utilise des défauts, appelés centres colorés, pour émettre des photons uniques.
- Propriétés électriques : le dopage du silicium par du phosphore permet d'obtenir un semi-conducteur et donc lui donne des propriétés électriques remarquables. La conductivité électrique est issue du déplacement de défauts/lacunes.
- Propriétés mécaniques : c'est la présence de défauts linéaires qui permet la déformation plastique d'un matériau

Compléments/Questions

Zircone dopée Dans ZrO_2 dopé par Ca^{2+} , les ions Ca^{2+} remplacent les ions Zr^{4+} de la structure. Pour conserver l'électroneutralité, des ions O^{2-} partent, créant des lacunes anioniques. Lorsque le dopage atteint 15-30%, la conduction électrique est possible par saut d'anions O^{2-} . La zircone dopée est utilisée comme électrolyte solide entre deux électrodes poreuses dans les pots catalytiques pour mesurer une différence de teneur en O_2 , traduit en différence de tension (même principe qu'une jonction PN).

Exemple. Dans NaCl, on introduit de la vapeur Na. Les atomes Na s'ionisent en Na^+ et l'électron libéré se loge dans la lacune anionique associée.

Exemple. Oxyde d'uranium non stoechiométrique UO_x , $x \in [1.65, 2.25]$. En faisant varier x , on peut jouer sur les propriétés électroniques, magnétiques et mécaniques.

Alliage Or 1 carat = 100mg. Pourquoi pas de l'or pur ? Car il est trop mou. On fait des alliages avec du cuivre.

Historique Képler (XVIIe siècle) est le premier à faire le lien entre la forme hexagonale des flocons de neige et un arrangement régulier de sphères. Au XVIIIe siècle Romé De L'Isle étudie longuement les cristaux et énonce la loi de constance des angles (1772) : « Quelles que soient les dimensions relatives de deux faces déterminées d'un même cristal, elles présentent toujours entre elles le même angle dièdre ». Ainsi, bien que les différents cristaux de chlorure de sodium ou ceux de quartz soient de formes et de tailles très variables, leurs faces forment entre elles le même angle (90 deg pour le chlorure de sodium, 120 deg pour le quartz) qui se retrouve dans tous les échantillons. Peu après, Haüy émet l'idée qu'un cristal résulte d'un empilement régulier d'unités élémentaires dans les trois directions de l'espace. Au début du XIXe siècle, les formes cristallines sont définitivement classées en sept systèmes géométriques par Mohs : la théorie de la structure cristalline se développe dans la première moitié du XIXe siècle et la cristallographie est véritablement constituée par les travaux de Bravais. Fedorov et Schonflies, à la fin du XIXe siècle, énumèrent toutes les symétries possibles des cristaux. Le XXe siècle voit l'apparition de méthodes d'investigation qui permettent de faire le lien entre le niveau microscopique et le niveau macroscopique : diffraction des rayons X puis, plus récemment diffraction des neutrons, microscopies électroniques.

Passage

Plan

I) Modèle du cristal parfait. 1) Définitions. Exemple de la maille cubique centrée. Dessin de la maille. C'est la maille du fer α Population : nombre de motifs de la maille. $N=2$. Coordinence : nombre de plus proches voisins d'un motif donné. $i = 8$. Compacité : rapport du molume occupé par les motifs propres à la maille et du volume de la maille. $C = N4/3\pi r^3/V_{maille}$. Condition de tangence relie r et V_{maille} . Calcul : $c \approx 0.68$. Masse volumique : rapport de la masse des éléments propres à la maille et de son volume. $\rho = N\mathcal{M}/N_A/V_{maille}$.

2) La maille cubique face centrée. Dessin de la maille. $N = 4$, $i = 12$, $a\sqrt{2} = 4r$, $C = \pi\sqrt{2}/6 = 74\%$. Exemple : fer γ et calcium. Application : détermination du paramètre de maille du calcium. $a = 555,8\text{pm}$. Comparé à la valeur donnée par expérience de diffraction des rayons X : $a_{exp} = 556\text{pm}$. C'est très proche on est super content. Calculer l'écart relatif. L'écart est dû à l'idéalité du modèle.

Sites interstitiels : sites où un motif peut s'insérer. 8 sites tétraédriques. Site octaédrique, détermination du rayon pouvant s'insérer dans les sites tétra/octaédriques.

II) Du microscopique au macroscopique. 1) Température de fusion. Tableau d'ordre de grandeur pour les métaux, cristaux ioniques, cristaux covalents, cristaux moléculaires. 2) Conductivité électrique. 3) Autres prop. macro. Rayons X, microscopie électronique, déformation mécanique. Couleur.

Ouverture : Les cristaux ne sont pas parfaits. On peut défauts cristallins : lacunes (Schottky), déplacements des sites interstitiels. La cristallographie a permis l'étude de nouveaux alliages ainsi que des avancées dans la métallurgie et plus généralement les matériaux.

Questions

Possible d'avoir plusieurs coordinences dans un cristal ? Sur lequel le pgm insiste ?

- Quels types de défauts connaissez-vous ? Stoechiométriques : Schottky/Frenkel. Non-stoechiométriques : dopage.
- Comment fait-on pour déterminer la structure cristalline ? Pourquoi des rayons X ? Pourquoi on utilise des poudres ?
- Quand notre solide cristallise, qu'est-ce qu'on observe ? Est-ce qu'on observe les atomes ?
- Etapes de solubilisation des composés ioniques.
- Alliages et leurs utilisations.
- On suppose une maille de H_2O où les O occupent un cubique face centré + 1 site tétraédrique sur 2 ; à votre avis, où peut-on mettre les H ? Pour former des liaisons H et avoir un environnement tétragonal.
- Nombre de réseau de Bravais.
- Différence maille primitive (élémentaire) et maille conventionnelle (multiple).
- Repérer le motif et les empilements sur cfc.
- Donner les paramètres de Bravais du cfc.
- Fonctionnement diffraction de Bragg.
- Indices de Miller.
- Différence entre distance interatomique et interéculaire. Dans la loi de Bragg il s'agit de la distance interéculaire
- Structure du carbone diamant, c'est un état métastable, pourquoi il existe pourtant ? Température de saut thermique $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$.
- Quelle est la différence entre maille et réseau ? Où sont les sites tétraédriques de la maille hexagonale compacte ? Calculer la compacité pour la maille hexagonale compacte.
- Question sur l'entropie : le cristal parfait peut-il exister ? Pas au dessus de 0 K , compétition énergie-entropie.
- Hypothèses du cristal parfait ? Modèle de sphères (i) dures (pas d'interpénétration) et (ii) indéformables et contact entre les motifs. Pas de défaut spatial.

- Quel TP pour mettre en évidence les différences de maille entre des cristaux ? Chauffer un fil de fer avec une masselotte. Vidéo "recalescence du fer". Mesure de masse volumique au pycnomètre. Ou sinon avec une balance, une masse quelconque, une poulie et poussée d'archimède. On suppose les rayons connus et selon les types de maille on calcule la masse volumique théorique et on compare à la masse volumique mesurée pour déterminer le type de maille.
- Nom des types fer α, γ ? Phases allotropique. Quand revient-on dessus en 2ème année ? Les mélanges binaires.
- Types d'alliage ? Alliage d'insertion (acide : carbone dans fer), de substitution.
- Comment prévoir si le l'alliage est d'insertion ou de substitution ? Regarder les rayons atomiques.
- Température du fusion d'un alliage ? Bien définie ? Non car ce n'est pas un corps pur (cf mélange binaire).
- Maille du diamant ? Deux possibilités de le voir (i) comme deux mailles d'un cristal de type cfc enchevêtrées, décalées d'un vecteur $(1/4, 1/4, 1/4)$ (ii) Soit comme la maille d'un cristal cfc dont quatre des huit sites tétraédriques sont occupés.
- Evolution du type de maille dans le tableau périodique ? Même colonne même maille mais il peut y avoir plusieurs variétés allotropiques. Beaucoup de cfc et hc, un peu de cc (bloc s et d). Bloc p plus tordu. Le manganèse a une maille curieuse.
- Verre est cristallin ? Non il est amorphe. On n'a pas de fusion mais un transition vitreuse sur une certaine plage de température, cela est dû au fait que le verre n'est pas un corps pur.
- Pourquoi il n'y a que deux empilements qui réalisent la compacité maximale ? ABAB : hc. ABCABC : cfc.
- Démonstration mathématique de la compacité maximale ? Pendant longtemps, c'était la conjecture de Kepler. En 1998, preuve par exhaustion : on vérifie toutes les possibilités. Puis 2014, automated proof checking.
- Est-ce qu'il y a toujours 1 coordinence dans un cristal ? Oui pour un réseau de Bravais (il existe une maille primitive et la coordinence est celle du motif dans la maille primitive). Si ce n'est pas un réseau de Bravais, ce n'est pas nécessairement le cas.
- Pourquoi pas d'or pur ? L'or étant un métal tendre et facilement malléable, d'autre part, le reflet de l'or était identique qu'il soit pur ou non. Bijou or 18 carat ? Alliage cuivre, argent et or.
- Nombre de réseau de Bravais. 14.
- Différence entre maille primitive et maille conventionnelle ? La maille primitive contient 1 motif. La maille conventionnelle en contient plusieurs mais peut être plus simple géométriquement.
- Dessiner la condition de contact des sites tétraédriques : deux demi-rayons sur la demi-diagonale.
- Donner les paramètres de Bravais du cfc.
- Comment fonctionne la diffraction de Bragg ? Regarder le cours de physique du solide.
- Indices de Miller ? Les indices de Miller sont une manière de désigner l'orientation des plans cristallins dans un cristal. On utilise des indices similaires pour désigner les directions dans un cristal, les indices de direction. Par exemple $[1, 1, \bar{1}]$ désigne le vecteur $(1, 1, -1)$ et la famille des plans parallèles normaux à $(1, 1, -1)$.
- Différence entre distance interatomique et interéculaire ? Dans la loi de Bragg il s'agit de la distance interéculaire.
- Conductivité électrique des métaux au niveau MPSI ? Modèle de Drude. Diamant vs graphène ? Liaisons covalentes dans le diamant. Liaisons covalentes dans les feuillets. Liaisons de van der Waals entre les feuillets.
- Pourquoi le métal est malléable alors que le diamant ou un cristal ionique est dur et casse ? C'est dû à la nature des liaisons. Quand on translate les feuillets des métaux, le gaz d'électrons se déforme et assure la cohésion du métal. Quand on translate les feuillets des cristaux ioniques, quand les cations sont en face des anions, ça casse. Le diamant il y a des liaisons dans tous les sens, difficile de le casser alors que le métal on peut tirer sur les feuillets.
- Différence entre crayon 3H et 3B ? Graphite est sous forme de plan. Les crayons gras sont taillés perpendiculairement aux plans de graphite. Les crayons moins gras sont taillés avec un angle, c'est plus dur de décrocher les plans.

- Solide ionique conducteur ? AgI car Ag^+ est très petit par rapport à I^- (il faut prendre les rayons ioniques et pas les rayons atomiques, on change de sous-couche). Il peut se faufiler de site en site.
- Cristaux non périodiques ? Un quasi-cristal est un solide qui possède un spectre de diffraction essentiellement discret (comme les cristaux classiques) mais dont la structure n'est pas périodique (alors que les cristaux classiques sont périodiques). Idée : pavage de Penrose : ordre mais non périodique.
- Périodique pas Bravais ? Nid d'abeille 2D.
- Conséquences des liaisons H sur les composés ? Influence sur la température d'ébullition, normalement cette température augmente avec n, mais quand liaisons H, cohésion plus importante à l'état liquide et donc il faut apporter plus d'énergie pour la vaporisation.
- Qu'est-ce qu'un défaut stoechiométrique ? Le nombre de charge est-il conservé, si oui comment ?
- Qu'est-ce que l'énergie de cohésion ?
- Calculer la compacité pour la maille hexagonale compacte
- Différents types de défauts ? Défauts de Frenkel, Schottky
- Que se passe-t-il si on met des cristaux ioniques dans l'eau ? Plusieurs étapes : ionisation, dissociation et dispersion
Retour sur la taille des sites tétraédriques.
- **Autres types d'interaction ?** Liaisons de VdW (savoir développer), liaisons hydrogène (savoir développer).
- **Conséquences des liaisons H sur les composés ?** Influence sur la température d'ébullition, normalement cette température augmente avec n, mais quand liaisons H, cohésion plus importante à l'état liquide et donc il faut apporter plus d'énergie pour la vaporisation.
- **On suppose une maille de H_2O où les O occupent un cubique face centré + 1 site tétraédrique sur 2 ; à votre avis, où peut-on mettre les H ?**
- Qu'est-ce qu'un défaut stoechiométrique ? Le nombre de charge est-il conservé, si oui comment ?
- carbone diamant, c'est un état métastable, pourquoi il existe pourtant ?
- Question sur l'entropie : le cristal parfait peut-il exister ?
- Qu'est-ce que l'énergie de cohésion ?
- Quelle est la différence entre maille et réseau ?
- Où sont les sites tétraédriques de la maille hexagonale compacte ?
- Calculer la compacité pour la maille hexagonale compacte.
- Quelles sont les mailles compactes ? Maille cfc et hexagonale compacte.
- **Limite du cristal parfait ?** Sphères dures, défauts (insertion de composés, lacunes), dislocation (failles), agitation thermique (certains atomes peuvent changer de place)
- Différents types de défauts ? Défauts de Frenkel, Schottky
- **Différents types de rayon ?** Rayon métallique, atomique (lié au rayon des orbitales atomiques, on ne le mesure pas, on le calcule), ionique, covalent (mesuré, moitié de la distance interatomique de la molécule diatomique), rayon de VdW (deux noyaux de deux atomes identiques dans deux molécules différentes, et on mesure la distance entre les deux)
- Différence ductilité/maniabilité ?
- Que se passe-t-il si on met des cristaux ioniques dans l'eau ? Plusieurs étapes : ionisation, dissociation et dispersion
- Qu'est-ce qui est fait en amont/aval de ce cours ?
- **Qu'est-ce qu'on pourrait faire en TD ?** Approche documentaire sur les défauts, applications des formules sur d'autres mailles, sites interstitiels
- **Notions difficiles ?** Définitions réseau, motif, maille, représentation dans l'espace.

- On suppose une maille de H_2O où les O occupent un cubique face centré + 1 site tétraédrique sur 2 ; à votre avis, où peut-on mettre les H ? Qu'est-ce qu'un défaut stoechiométrique ? Le nombre de charge est-il conservé, si oui comment ?
- Quels types de défauts connaissez-vous ? Comment fait-on pour déterminer la structure cristalline ? Pourquoi des rayons X ? Pourquoi on utilise des poudres ? Quand notre solide cristallise, qu'est-ce qu'on observe ? Est-ce qu'on observe les atomes ? questions sur les réseaux. questions sur les étapes de solubilisation des composés ioniques. Finalement des questions de culture générale sur les alliages et leurs utilisations.
- Avez-vous étalonné le conductimètre ? Faut-il le faire, pourquoi ? On suppose une maille de H_2O où les O occupent un cubique face centré + 1 site tétraédrique sur 2 ; à votre avis, où peut-on mettre les H ? Qu'est-ce qu'un défaut stoechiométrique ? Le nombre de charge est-il conservé, si oui comment ?
- Quelle est la différence entre maille et réseau ? Où sont les sites tétraédriques de la maille hexagonale compacte ? Calculer la compacité pour la maille hexagonale compacte.
- Structure du carbone diamant, c'est un état métastable, pourquoi il existe pourtant ? Question sur l'entropie : le cristal parfait peut-il exister ?

Commentaires

Trouver des modèles moléculaires en ligne./utiliser chimgén. Modèles compacts.

Passage du compact à l'éclaté. Insister visuellement avec ChimGéné.

Bien insister qu'il n'y qu'une seule valeur de coordinence : pas d'atome privilégié.

Dessiner un cube : l'arête penchée s'arrête à $1/3$ mais pas $1/2$ sinon tout se superpose.

Seule la CFC est au pgm. Ne pas en faire plusieurs.

Autres applications.

Annexe

Etat cristallin

Solides cristallins, solides amorphes

Parmi les solides on distingue (i) les solides cristallins, assemblage régulier sur de larges domaines à l'échelle microscopique (microcristaux de 10 nm et plus), température de fusion nette, anisotropie électrique et mécanique (directions de clivage privilégiées) (ii) les solides amorphes ou vitreux, pas de température de fusion nette, isotropie, état liquide figé. Ex : le verre.

Modèle du cristal parfait

Un cristal parfait est la répétition périodique parfaite d'une partie élémentaire appelée **maille**. C'est un état d'ordre absolu.

Un cristal réel présente de nombreux défauts ponctuels comme les défauts ponctuels : l'absence d'une unité ou défaut de Schottky, le déplacement d'une entité ou défaut de Frenkel, ou des défauts linéaires : dislocation ou absence d'entités sur une longue distance. La structure est polycristalline *i.e.* constituée de plusieurs monocristaux liés entre eux de façon irrégulières.

Les différents types de cristaux

On classe les cristaux suivant la nature de la liaison chimique assurant leur cohésion. (i) cristaux ioniques (NaCl, CaF₂) (ii) cristaux covalents (Si, C) (iii) cristaux métalliques (Na, Fe) (iv) cristaux moléculaires dont la cohésion est assurée par les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogène (I₂(s) ou H₂O(s)).

Les trois premières catégories mettent en jeu des liaisons fortes, ce qui explique leur température de fusion élevée. Seuls les cristaux métalliques sont conducteurs à l'état solide.

Variétés allotropiques

Les variétés allotropiques sont les différentes variétés cristallines d'un solide, qui dépend de la température du solide. On les retrouve dans les catégories (i) ZnS (ii) carbone graphite ou diamant (iii) Fer α, β, γ (iv) nombreuses variétés de glace.

Cristallographie

Définitions élémentaires

La **maille** est l'unité de base qui engendre le cristal par translations.

Les **noeuds** sont les points fictifs par lesquels on remplace les entités chimiques de la maille.

Le **réseau cristallin** est l'arrangement tridimensionnel des noeuds.

Le **motif** est obtenu en remplaçant les noeuds de la maille par les entités chimiques correspondantes. C'est la plus petite unité discernable qui se répète périodiquement par translation.

On peut retenir $\text{structure cristallin/périodique} = \text{réseau cristallin} + \text{motif}$.

Les réseaux cristallins

Lorsque la maille est parallélépipédique, il faut 6 paramètres pour la décrire : 3 longueurs et 3 angles.

Suivant les symétries (dégénérescences entre les 6 paramètres), on peut distinguer **7 systèmes** : cubique, quadratique, orthorhombique, monoclinique, rhomboédrique, hexagonal, triclinique/anorthique.

A partir des 7 systèmes, on observe **14 réseaux**, dits *réseaux de Bravais* (1848). On les obtient en considérant les répartitions possibles : (i) primitive (ii) centré (iii) bases centrées (iv) faces centrées.

Caractéristiques des réseaux cristallins

Les **plans réticulaires** contiennent au moins trois donc une infinité de noeuds du réseau.

On repère un plan réticulaire par ses **indices de Miller** qui sont donnés par *l'inverse des coordonnées trois intersections avec les axes*. Les plus petits indices de Miller possibles (avec $1/\infty = 0$) définissent une famille de plans réticulaires parallèles.

La conditions de Bragg pour la diffraction des rayons X est $2d \sin \theta = p\lambda$ où d est la distance entre les plans de réticulaires de la famille.

On définit les notions de : population d'une maille N , compacité $C = (N4/3\pi R^3)/V_{maille}$, masse volumique du cristal $\rho = NM/(N_A V_{maille})$.

Assemblage de sphères dures

Les structures à compacité maximales sont : la cubique faces centrées (ABC) et la hexagonale compacte (AB).

On visualise les empilements AB et ABC par : une disposition compacte de sphères dures en 2D donne 6 voisins à une sphère, donc 6 cavités. En remplissant 3 d'entre elles, on forme le plan du dessus. On a alors deux choix : remplir les cavités initiales (AB) ou remplir les cavités non explorées (ABC).

Question : quid de ABCBABCABC ?

Dans une structure compacte, la coordinence est de 12 (6+3+3).

Le **rayon métallique** est défini comme la demi-distance d'équilibre entre les deux noyaux de deux atomes métalliques au contact dans le réseau.

Sites

Les sites conduisent aux alliages d'insertion. Dans la cfc, hc et cc, il y a deux fois plus de sites T que O. Les sites T (0.225) sont plus petits que les sites O (0.414) dans les empilements compacts. Les sites T (0.291) sont plus gros que les sites O (0.155) dans la cc.

Alliages

Cristaux ioniques

Les liaisons ioniques sont de l'ordre de 400 à 800 kJ/mol. On obtient les propriétés géométriques avec les critères :

Il y a contact anion-cation (égalité).
La limite est atteinte lorsqu'il y a contact anion-anion (inégalité).

On appelle le paramètre cristallin $x \equiv r_+/r_-$.

- Dans CsCl (8,8), Cl^- forme un système cubique hôte et Cs^+ est placé au centre du site cubique.
- Dans NaCl (6,6), Cl^- forme un système cfc et Na^+ occupe les sites octaédriques. De manière équivalente, Cl^- et Na^+ occupent des réseaux cfc décalés de $a/2$ selon un axe.
- Dans ZnS (4,4), S^{2-} occupe un réseau cfc hôte et Zn^{2+} occupe la moitié des sites tétraédriques.
- Dans CaF_2 (8,4) (on donne en premier la coordinence du cation), Ca^{2+} occupe un réseau cfc et F^- occupe tous les sites tétraédriques.

$$0.225 \leq x(4, 4) \leq 0.414 \leq x(6, 6) \leq 0.732 \leq x(8, 8) \leq 1$$

$$0.732 \leq x(8, 4)$$

Expérimentalement, par diffraction de rayons X ou par mesure de masse volumique, on ne peut que déterminer $r_+ + r_-$. Avec la diffraction d'électrons, la microscopie électronique et la RMN, on peut établir des cartes de densité électroniques et remonter aux rayons ioniques.

Rayon ionique de Pauling.

Cristaux covalents

On peut distinguer trois types : (i) structures tridimensionnelles (diamant, silicium) (ii) structure en feuillets (graphite) (iii) structure linéaire ()

Structures tridimensionnelles

Le diamant et le silicium cristallisent en cfc avec occupation de la moitié des sites tétraédriques. **Attention, la structure cfc n'est pas compacte.** Cette description de la maille du carbone diamant au moyen d'une maille c.f.c. avec la moitié des sites tétraédriques occupés prête à confusion car elle ne prend pas en compte le volume réel des atomes. Les atomes de carbone de la structure c.f.c. dans le diamant ne constituent pas un assemblage compact. Si tel était le cas, les sites tétraédriques dont le rayon d'habitabilité est de $0,225r_{\text{atome}}$ ne permettraient pas l'insertion d'atomes de carbone sans une déformation importante de la structure.

Les atomes de carbone sont distants de 154,5 pm. La condition de tangence est celle des sites tétraédriques $\sqrt{3}a/2 = 4r$ Faible compacité de $c = 0.34$. *Mais on a utilisé les rayons covalents plus faibles que les rayons métalliques.*
Chaque atome de carbone forme 4 liaisons covalentes (localisées). Ceci explique sa rigidité et son caractère isolant.

Structure en feuillets

Dans le graphite, la maille 2D d'un plan est un réseau hexagonal en nid d'abeille ($a=142$ pm). Ils sont décalés d'un plan à l'autre ($d=335$ pm) pour former un empilement ABABAB.

Coordinance de 3 (chaque carbone est trigonal) Pour le graphite, compacité de 0.17.

La cohésion entre les feuillets est assurée par un nuage d'électrons délocalisés. Le graphite est conducteur et mou.

Cristaux moléculaires

La cohésion intermoléculaire est assurée par des interactions de Van der Waals (1 à 10 kJ/mol, diiode) ou liaisons hydrogène (25 kJ/mol, eau).

Les molécules ne sont pas sphériques comme les atomes/ions mais plutôt linéaire ou coudé (ex : eau ou diiode).

Le diiode cristallise dans une maille cfc orthorhombique.

Une des variétés allotropiques de l'eau est de type diamant.

Faible cohésion implique faibles températures de fusion.