

CHIMIE 2

ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE

Expériences

Table des matières

1	Structure de l'atome	3
1.1	Structure du noyau	3
1.2	Structure électronique	4
1.2.1	Couches électroniques	4
1.2.2	Nombres quantiques	5
1.3	Configuration électronique d'un atome	7
1.3.1	Remplissage des sous-couches électroniques	7
1.4	Classification périodique des éléments	8
1.4.1	Electrons de cœur et de valence	8
1.4.2	Familles chimiques	8
1.4.3	Formation d'ions monoatomiques	10
2	Formation des molécules	10
2.1	Liaisons covalentes	11
2.2	Schéma de Lewis	11
2.3	Règle du duet et de l'octet	12
2.4	Charges formelles et représentations de Lewis des ions moléculaires	12
3	Notions de cristallographie	13
3.1	Modèle du cristal parfait	14
3.1.1	Réseau	14
3.1.2	Maille	15
3.1.3	Motif	15
3.1.4	Exemples	16
3.1.5	Nombre d'atomes par maille et coordinence	16

3.1.6	Compacité et sites interstitiels	17
3.2	Types de cristaux	18
3.3	Exemples	19
3.3.1	Chlorure de césium	19
3.3.2	Chlorure de sodium	19
3.3.3	Sulfure de zinc	20
3.3.4	Fluorure de calcium	21
3.3.5	Diamant et graphite	21
3.3.6	Glace	22

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à l'architecture de la matière, c'est-à-dire la façon dont s'organisent les particules élémentaires qui composent toute la matière connue de l'Univers, depuis la structure des noyaux atomiques jusqu'à la réalisation de cristaux macroscopiques (par exemple le sel de table) en passant par la manière dont les atomes se combinent pour former des molécules. Nous verrons en particulier que la stabilité de la matière est due à des effets quantiques qui expliquent la stabilité des atomes, leur structure électronique, la manière dont ils émettent de la lumière et leur propriétés chimiques.

1 Structure de l'atome

Rappel

Un atome est constitué d'un noyau autour duquel gravitent des électrons.

1.1 Structure du noyau

Le noyau d'un atome X est souvent noté A_ZX . Cette notation permet d'expliciter la structure du noyau :

- ce noyau comporte A nucléons, c'est-à-dire qu'il y a A particules qui le composent. Ces particules sont soit des **neutrons**, soit des **protons**. Le proton et le neutron ayant sensiblement la même masse, le nombre A est appelée **nombre de masse**.
- Z compte le nombre de protons du noyau, on l'appelle **nombre atomique** ou **nombre de charge**, chaque dénomination nous renseignant sur une propriété des noyaux. Par exemple, les protons sont les seules particules chargées du noyau (charge $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C), ce qui explique le nom de nombre de charge.

Z s'appelle le numéro atomique car il caractérise un élément chimique : toutes les entités chimiques ayant le même nombre de protons viennent du même élément (par exemple, toute entité chimique possédant 17 protons est du chlore, qu'ils s'agisse d'un atome de chlore 35, d'un atome de chlore 37 ou d'un ion Cl^-). La donnée de Z est donc redondante avec celle de X .

Deux atomes ayant le même numéro atomique mais des nombres de masse différents ont le même nombre de protons mais pas le même nombre de nucléons : ils diffèrent donc par leur nombre de neutrons. On dit que ces deux atomes sont des **isotopes** du même élément.

Pour un atome donné, toute la masse est concentrée dans le noyau (environ 2000 fois plus grande que celle du cortège électronique). Toutefois, le rayon d'un noyau atomique est extrêmement petit comparé à celui de l'atome : un noyau atomique a un rayon de l'ordre du picomètre (10^{-15} m), alors qu'un atome a un rayon de l'ordre du dixième de nanomètre (10^{-10} m).

Analogie

Un atome de la taille de Dijon (10 km) aurait un noyau de la taille d'un pamplemousse (10 cm).

La masse d'un nucléon étant de $m_N = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$, on remonte aisément à la masse d'un atome $m_X = Am_N$.

1.2 Structure électronique

Un atome est électriquement neutre, et la charge de l'électron est opposé à celle du proton ($q = -e = -1,6 \times 10^{-19}$ C) donc l'atome contient autant d'électrons que de protons (c'est-à-dire Z).

1.2.1 Couches électroniques

Dans le modèle planétaire de l'atome, les atomes gravitent autour du noyau comme les planètes autour du Soleil. Le principal problème de ce modèle est qu'une particule chargée soumise à une force émet un champ électromagnétique, et donc perd de l'énergie. En perdant de l'énergie, l'électron perdrait de la vitesse et devrait se rapprocher du noyau jusqu'à s'y écraser. On sait que ce n'est pas le cas puisque le rayon de l'atome est 100 000 fois plus grand que celui du noyau (et que la matière existe...).

Le premier à avoir apporté une solution à ce problème est Niels Bohr (physicien danois) qui a fait le lien avec les premiers développements de la mécanique quantique, en particulier la dualité onde-corpuscule. Il a en effet supposé que la longueur de

l'orbite d'un électron autour du noyau devait être un multiple de la longueur d'onde associée à l'électron selon L. De Broglie.

En effectuant les calculs pour l'atome d'hydrogène (le plus simple puisque constitué d'un seul proton et d'un seul électron) Bohr remarque que ses résultats sont en parfait accord avec l'expérience : si l'électron a une orbite n fois plus grande que sa longueur d'onde, l'énergie de l'atome d'hydrogène est $E_n = \frac{-13,6 \text{ eV}}{n^2}$.

Bohr a ainsi expliqué la stabilité de la matière (il y a une orbite de longueur minimale telle que l'électron ne puisse pas se rapprocher plus du noyau), et les raies spectrales de l'atome d'hydrogène. Il recevra le prix Nobel en 1922.

En raison d'effets quantiques, les électrons ne peuvent se trouver n'importe où autour du noyau, il sont sur des orbites bien définies, que l'on appelle **couches électroniques**. L'énergie d'interaction coulombienne entre le noyau et les électrons d'un atome prend donc des valeurs **discrètes**.

On représente souvent les différents niveaux d'énergie d'un atome sur un graphique. Un atome donné peut passer d'un niveau d'énergie E_n à un autre d'énergie E_m de deux manières :

- si $E_m > E_n$, il doit absorber un photon d'énergie $E_m - E_n$. On aperçoit alors un spectre d'absorption avec une raie noire à la longueur d'onde $\lambda = \frac{hc}{E_m - E_n}$;
- si $E_m < E_n$, il émet un photon d'énergie $E_n - E_m$. On aperçoit alors un spectre d'émission avec une raie brillante à la longueur d'onde $\lambda = \frac{hc}{E_n - E_m}$.

Cette discrétisation des niveaux d'énergie des atomes est donc la cause des spectres discret des gaz atomiques (et donc de la différence de spectres entre les sources spectrales et les sources thermiques).

1.2.2 Nombres quantiques

On vient de voir que pour caractériser un atome d'hydrogène, un seul nombre suffit (n). Dans le cas d'atomes plus gros (comprenant plusieurs nucléons et plusieurs électrons), les différentes interactions entre les particules (électrons et protons) compliquent énormément le traitement mathématique.

Nous retiendrons seulement que pour caractériser l'état quantique d'un électron d'un atome, 4 nombres suffisent :

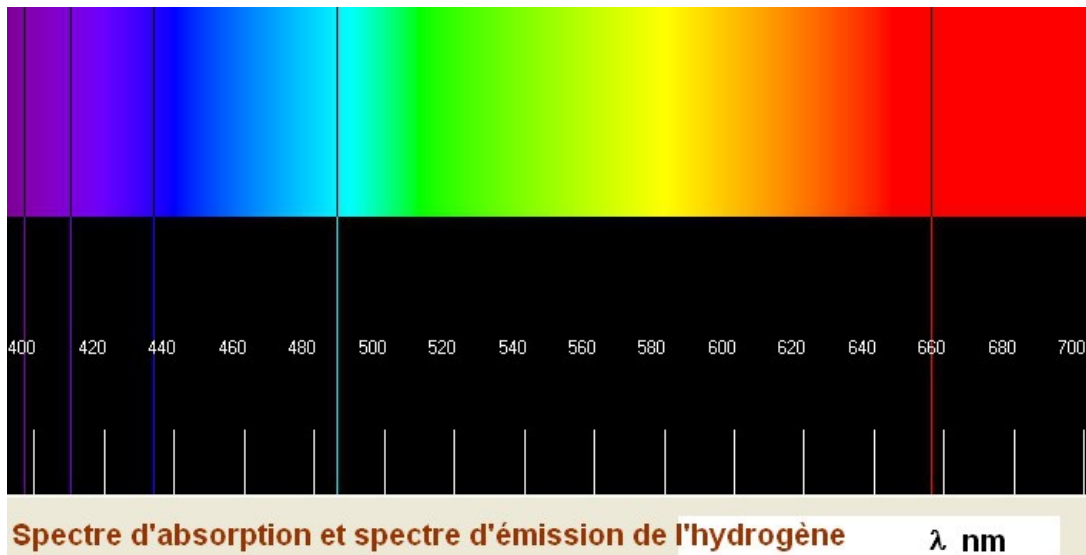


FIGURE 1 – Spectres d’émission et d’absorption de l’hydrogène.

- n : le **nombre quantique principal**, un nombre entier qui décrit dans quelle couche est l’électron
- l : le **nombre quantique secondaire**, un nombre entier qui décrit le moment cinétique total de l’électron. $0 \leq l \leq n - 1$.
- m_l : le **nombre quantique magnétique**, un nombre entier qui donne la projection du moment cinétique de l’électron le long d’un axe. $-l \leq m_l \leq l$.
- m_s : le **nombre quantique de spin**, un nombre qui dépend de la particule considérée et qui pour l’électron prend les deux valeurs $+1/2$ ou $-1/2$.

Les électrons ont un nombre quantique de spin demi-entier, il font donc partie de la famille de particules appelées *fermions*. Les fermions obéissent au **principe de Pauli** qui stipule que deux fermions ne peuvent être dans le même état quantique.

D’après le **principe de Pauli**, deux électrons ne peuvent être dans le même état quantique.

On peut donc en déduire le nombre d’électrons que l’on peut mettre dans chaque couche :

Couche	Valeurs de l	Valeurs de m_l	Valeurs de m_s	Nombre d’électrons
$n = 1$	0	0	$\pm 1/2$	2
$n = 2$	0 ou 1	0 ou -1, 0, 1	$\pm 1/2$	8
$n = 3$	0 ou 1 ou 2	0 ou -1, 0, 1 ou -2, -1, 0, 1, 2	$\pm 1/2$	18

1.3 Configuration électronique d'un atome

Pour un électron donné, l'énergie dépend la plupart du temps de n et l . Si un électron est dans l'état (n, l) on dit qu'il est dans la couche n et la sous-couche l .

Par convention on note les sous-couches avec une lettre :

Sous-couche	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
Nom	s	p	d	f
Nombre d'électron	2	6	10	14

Par exemple, un électron dans l'état $(n = 2, l = 1)$ est dans l'état 2p, un électron dans l'état $(n = 4, l = 0)$ est dans l'état 4s.

1.3.1 Remplissage des sous-couches électroniques

Pour la plupart des atomes, l'énergie de l'électron dépend uniquement de la somme $n + l$ et est croissante. On peut donc savoir dans quel ordre en énergie se trouve chaque sous-couche (**règle de Klechkowsky**) et les niveaux d'énergie électronique d'un atome ont alors l'allure générale de la figure 2.

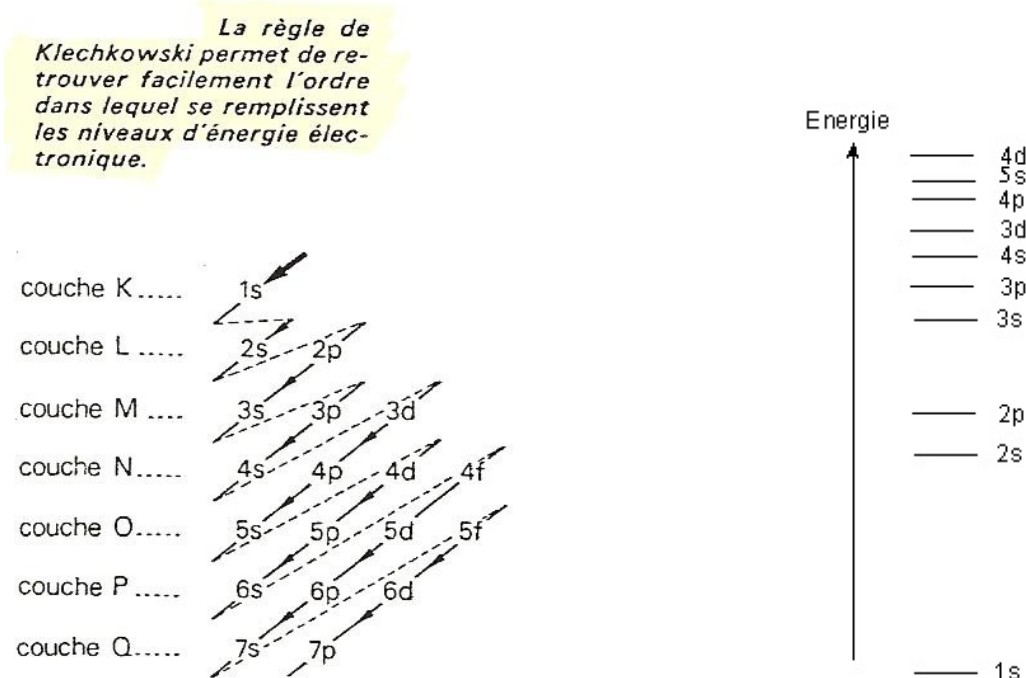


FIGURE 2 – Gauche : règle de Klechkowski. Droite : Niveaux d'énergie pour un atome quelconque.

Pour un atome comprenant Z électrons, on remplit alors chaque sous-couche, en

commençant par la sous-couche qui a l'énergie la plus basse (donc en commençant pas la 1s, puis la 2s, etc).

Exemple : atome d'oxygène $Z = 8$. Structure électronique : $1s^2 2s^2 2p^4$.

On peut aussi représenter chaque sous couche avec des petits carrés représentant chacun une des valeurs possibles de m_l , que l'on remplit avec des flèches vers le haut ou vers le bas pour noter les spins des électrons (donc deux électrons maximum par case). Cette notation a l'avantage de pouvoir représenter les 4 nombres quantiques. De plus la **règle de Hund** stipule que lors du remplissage d'une sous-couche on va essayer de mettre le plus d'électron possible dans le même état de spin. Exemple avec l'oxygène.

Exercice : Donner la structure électronique de Zn ($Z = 30$), C ($Z = 6$), Si ($Z = 14$), S ($Z = 16$), Ne ($Z = 10$), Ar ($Z = 18$).

1.4 Classification périodique des éléments

1.4.1 Electrons de cœur et de valence

On distingue alors deux types d'électrons autour de l'atome :

- les **électrons de valence** : ce sont les électrons situés sur la dernière couche ;
- les **électrons de cœur** : ce sont ceux situés sur les couches de nombre quantique plus petit.

Les électrons de valence sont ceux qui détermine les propriétés chimiques de l'atome (les électrons de cœur sont "protégés"). Ainsi, deux atomes qui ont la même structure électronique de valence auront les mêmes propriétés chimiques : on les range dans la même colonne de la classification périodique.

Ex : C et Si, O et S, Ne et Ar, Li ($Z=3$), Na ($Z = 11$) et K ($Z=19$). Notation : O = $1s^2 2s^2 2p^4 = [He] 2s^2 2p^4$ et S = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 = [Ne] 3s^2 3p^4$.

1.4.2 Familles chimiques

Chaque colonne de la classification périodique possède donc uniquement des atomes avec la même structure de valence et les mêmes propriétés chimiques. 3 de ces familles sont à connaître :

- la première colonne, les **alcalins**. Structure électronique de valence en ns^1 ;
- l'avant-dernière colonne, les **halogènes**. Structure électronique de valence ns^2np^5 ;
- la dernière colonne, les **gaz nobles**. Structure électronique de valence en ns^2np^6 .

Il y a une autre distinction importantes entre les différents éléments qui tient à leur caractère métallique ou non. Un **métal** est un matériau qui a les propriétés suivantes :

- aspect brillant ;
- bonne conductivité thermique et électrique ;
- malléable (on peut en faire des feuillets) et ductile (on peut en faire des fils).

Au contraire, les **non-métaux** sont ternes, peu conducteurs et cassants.

Une ligne en escalier sépare dans la classification périodique les métaux des non-métaux (les éléments proches de la ligne sont entre les deux, on les appelle **métalloïdes**. Ex : Si semi-conducteur). La ligne part d'entre le bore et l'aluminium et descend vers la droite jusqu'entre le polonium et l'astate.

Il y a enfin une structure en bloc de la classification périodique, en fonction de la dernière sous-couche remplie :

- le bloc s : les deux premières colonnes contenant les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux ;
- le bloc p : les 6 dernières colonnes (comprenant donc les halogènes et les gaz nobles) ;
- le bloc d : les 10 colonnes entre les blocs s et p, contenant les **métaux de transition** ;
- le bloc f : les deux lignes reportées habituellement en bas du tableau comprenant les lanthanides et les actinides.

1.4.3 Formation d'ions monoatomiques

Les gaz nobles s'appellent ainsi car ils ne réagissent quasiment pas, que ce soit entre eux ou avec les autres éléments. Cela nous indique que leur structure électronique doit être particulièrement stable (ce qui est logique vu qu'il faut fournir une grande énergie pour leur ajouter un électron qui devra aller dans la prochaine couche en formant une liaison covalente).

On retient donc la règle :

Un atome forme un ion monoatomique stable s'il a sa couche de valence totalement remplie.

Exemples :

- les alcalins vont perdre leur seul électron de valence. Formation des ions Na^+ , Li^+ , K^+ , ...
- les alcalino-terreux (deuxième colonne) vont perdre leur deux électrons de valence. Formation des ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , ...
- les chalcogènes (antépénultième colonne) vont gagner deux électrons afin de passer d'une structure de valence en ns^2np^4 en ns^2np^6 . Ex : O^{2-} ;
- les halogènes vont gagner un électron pour former un ion halogénure. Ex : Cl^- , F^- , Br^- , I^- ;
- les gaz nobles ne forment pas d'ions monoatomiques.

Note

Pour les métaux de transition, plusieurs ions monoatomiques possibles en se contentant d'avoir seulement une sous-couche remplie (ex : Al^+) ou en ayant une sous-couche à moitié remplie pour satisfaire au maximum la règle de Hund (ex : Fe^{3+}).

2 Formation des molécules

2.1 Liaisons covalentes

Comme on vient de le voir pour la formation des ions monoatomiques, un atome est plus stable s'il remplit sa couche de valence. Une manière d'y arriver (autre la formation d'ions qui n'est pas toujours possible s'il n'y a pas d'éléments capables de former des ions de charge opposée) est de mettre en commun des électrons de valence célibataire (ceux qui sont les seuls à occuper leur case quantique à cause de la règle de Hund). Le nombre d'électrons célibataires de l'atome est appelé sa **valence**.

Deux atomes qui mettent en commun chacun un électron célibataire réalisent ce qu'on appelle une **liaison covalente**. Un tel doublet d'électron est donc qualifié de **doublet liant** alors que les électrons qui sont deux dans la même case quantique forment un **doublet non-liant**.

Ex : avec le dihydrogène, le dichlore puis le dioxygène.

Dans le cas d'une liaison covalente, l'énergie de la molécule est plus faible que l'énergie des atomes pris séparément ($\Delta E \sim 10$ eV) ce qui justifie la stabilité de la molécule. La distance entre deux atomes de la molécule est de l'ordre de 100 pm, soit du même ordre de grandeur que le rayon d'un atome (ils sont "collés").

2.2 Schéma de Lewis

Pour simplifier la détermination des molécules susceptibles de se former il est pratique d'utiliser une représentation schématique montrant les électrons de valence, les doublets liants et les doublets non-liants.

Pour un atome, le symbole (par exemple *O*) représente le noyau et les électrons de cœur (qui ne participent pas aux liaisons covalentes). On représente ensuite chaque doublet non-liant par une barre entre autour de l'atome, et les électrons célibataires par un point. Si la case quantique est vide, on met une rectangle.

Exemple avec *O*. Exercice avec *F*, *N*, *H*, *Ne*, *Na*, *Mg*, *C* (attention la règle de Hund crée une exception aux règles de Klechkowski, les deux sous-couches de valence sont semi-remplies).

Pour former les molécules il faut alors trouver un électron célibataire de chaque atome, et les relier entre eux par une barre signifiant un doublet liant.

Ex : avec le dihydrogène, le dichlore puis le dioxygène.

Si dans une molécule il y a en tout $2n$ électrons de valence, il faut faire apparaître n doublets sur le schéma de Lewis.

2.3 Règle du duet et de l'octet

Les atomes de la première ligne auront leur couche de valence (la couche 1s) remplie dès qu'ils ont un doublet d'électron : on parle de la **règle du duet**.

Les atomes de la deuxième couche auront eux leur couche de valence (la couche 2s2p) remplie dès qu'ils auront 4 doublet : on parle de la **règle de l'octet**.

Les atomes des autres lignes respectent aussi généralement la règle de l'octet (même sil est possible qu'ils utilisent aussi certains électrons de la sous-couche d qui est très proche, on dit qu'ils sont hypervalents, mais cette notion n'est pas au programme).

Lors de la formation de molécules les atomes respectent la règle du duet et de l'octet.

Ex : H_2O , CO_2 , NH_3 , CH_4 mais pas NH_5 .

2.4 Charges formelles et représentations de Lewis des ions moléculaires

Il est possible que dans une molécule, le nombre d'électrons de valence ne soit pas pair. Dans ce cas, il reste un électron célibataire, donc tous les atomes de la molécule ne peuvent vérifier la règle de l'octet ou du duet.

Une molécule peut donc aussi perdre ou gagner des électrons afin de satisfaire les règles du duet et de l'octet. On les représente en schéma de Lewis comme les molécules, en notant les charges formelles avec un signe plus ou moins entouré.

Exemples : Cl^- , HO^- , H_3O^+ , NH_4^+ , CH_3COO^- .

Il peut aussi y avoir des charges formelles même si la molécule est neutre. Ex : CO .

On vient de voir que les atomes peuvent s'associer entre eux en formant des liaisons covalentes et donc faire des molécules. Dans certains cas, un autre type de liaison est possible mettant en jeu un nombre bien plus considérable d'atomes : les solides cristallins.

3 Notions de cristallographie

Les cristaux des arrangements d'atomes identiques à échelle macroscopique. Ils sont connus depuis l'antiquité, ainsi que leurs propriétés remarquables (brillance, facettes). La science qui s'intéresse aux cristaux, la cristallographie a commencé assez tôt dans l'histoire des sciences par l'étude des minéraux, la minéralogie.



FIGURE 3 – Gauche : Cristaux de gypse géants dans la *Cueva de los cristales*, Mexique. Milieu : Cristal de gypse. Droite : Cristal de chlorure de sodium.

Kepler est le premier à voir dans la forme hexagonale des flocons de neige un lien avec un empilement compact de sphères qui possède la même géométrie. Plus tard, Romé de Lisle s'aperçut que pour un cristal donné deux faces adjacentes ont toujours un angle fixé quelle que soit la taille du cristal (cf Fig. 3). Par exemple pour du gypse, deux faces adjacentes forment un angle de 60° , pour du chlorure de sodium, un angle droit. Cette découverte, avec celle de Haüy qui développe l'idée que les cristaux sont des empilements de parallélépipèdes (qu'il a eu en faisant tomber un cristal de calcite), est le fondement de la cristallographie géométrique.

Historiquement, on a donc compris que les cristaux étaient des arrangements périodiques d'une même structure avant même de développer la théorie atomique.

3.1 Modèle du cristal parfait

On va s'intéresser dans ce chapitre au modèle du cristal parfait, qui n'existe évidemment pas dans la nature (tout cristal possède des défauts).

Un cristal parfait est la répétition de manière périodique et dans le trois directions de l'espace d'un même motif. On définit un cristal parfait par un réseau et par une maille élémentaire.

3.1.1 Réseau

Le réseau est la "grille" sur laquelle se répète le motif élémentaire. C'est un ensemble de points répartis de manière périodique, qui se déduisent les uns les autres par des translations de vecteurs obtenus comme combinaisons linéaires de 3 vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ non-colinéaires et non-coplanaires appelés **vecteurs de base**.

Ceci signifie que si on se déplace dans un cristal de $\vec{t} = n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c}$ avec $(n, m, l) \in \mathbb{N}^3$ alors on se retrouve en un point équivalent.

Exemples en 2 d : réseau carré, réseau triangle.

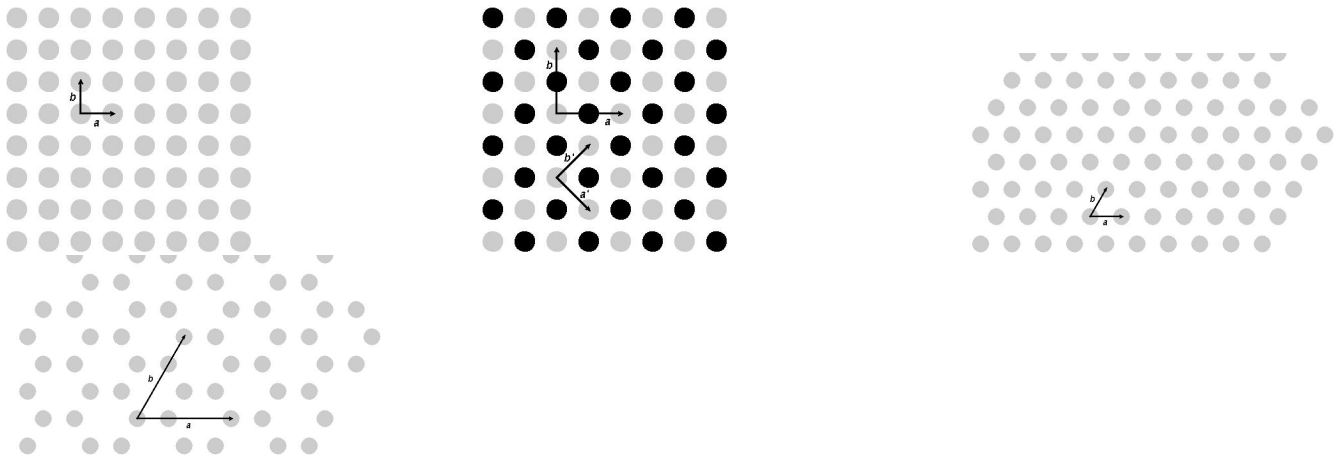


FIGURE 4 – Exemples de cristaux avec la représentation des vecteurs de base. On a deux réseaux carrés à gauche et deux réseaux triangulaires à droite.

On s'aperçoit ici que le choix des vecteurs de base est arbitraire (par exemple pour le deuxième réseau carré, il y a deux choix différents représentés), mais que tous les points que l'on obtient par translation d'un vecteur combinaison linéaire des vecteurs de base sont bien tous les mêmes.

Le réseau est un objet géométrique, constitué de nœuds périodiquement répartis.

3.1.2 Maille

Maintenant que l'on a un réseau, il nous faut la brique élémentaire qui va permettre de remplir tout l'espace. On l'appelle la **maille**. Bravais a montré qu'il y avait 14 types de mailles différentes qui permettent de paver l'espace, ce sont toutes des parallélépipèdes (pas forcément rectangles), qui diffèrent selon les longueurs et les angles que forment les vecteurs de base.

Il y a par exemple :

- la maille cubique, $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- la maille hexagonale, $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$;
- la maille rhomboédrique, $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$;

On ne considèrera ici que les cas les plus simples, à savoir les mailles cubiques ou hexagonales.

3.1.3 Motif

Pour finir de caractériser le cristal, il faut maintenant préciser ce que contient chaque maille.

Analogie

On peut considérer un cristal comme l'équivalent tridimensionnel d'un carrelage en 2 dimensions :

- le réseau est l'équivalent de l'ensemble des endroits où on doit placer des croisillons pour ne pas que les carreaux se touchent avant de faire les joints ;
- la maille est l'équivalent de la forme des carreaux : carrés, rectangles, hexagones réguliers, triangles équilatéraux ;
- le motif est équivalent au dessin qu'il y a sur chaque carreau.

3.1.4 Exemples

Prenons trois exemples de cristaux métalliques.

1. L'or cristallise selon une maille cubique, et pour chaque maille on trouve 1 atome à chaque sommet du cube et une atome au centre de chaque face. Un tel système s'appelle **système cubique face centré, CFC**.
2. Le lithium cristallise aussi selon une maille cubique. Cependant sur chaque maille on trouve 1 atome de lithium sur chaque sommet du cube et 1 au centre du cube. Il s'agit du **système cubique centré, CC**.
3. le zinc cristallise lui selon une maille hexagonale. Il y a un atome de zinc à chaque sommet du prisme hexagonal et un au milieu de la maille. C'est l'un des deux arrangements (avec le CFC) que l'on obtient quand on veut empiler des sphères dures. On parle dans ce cas du **système hexagonal compact, HC**.

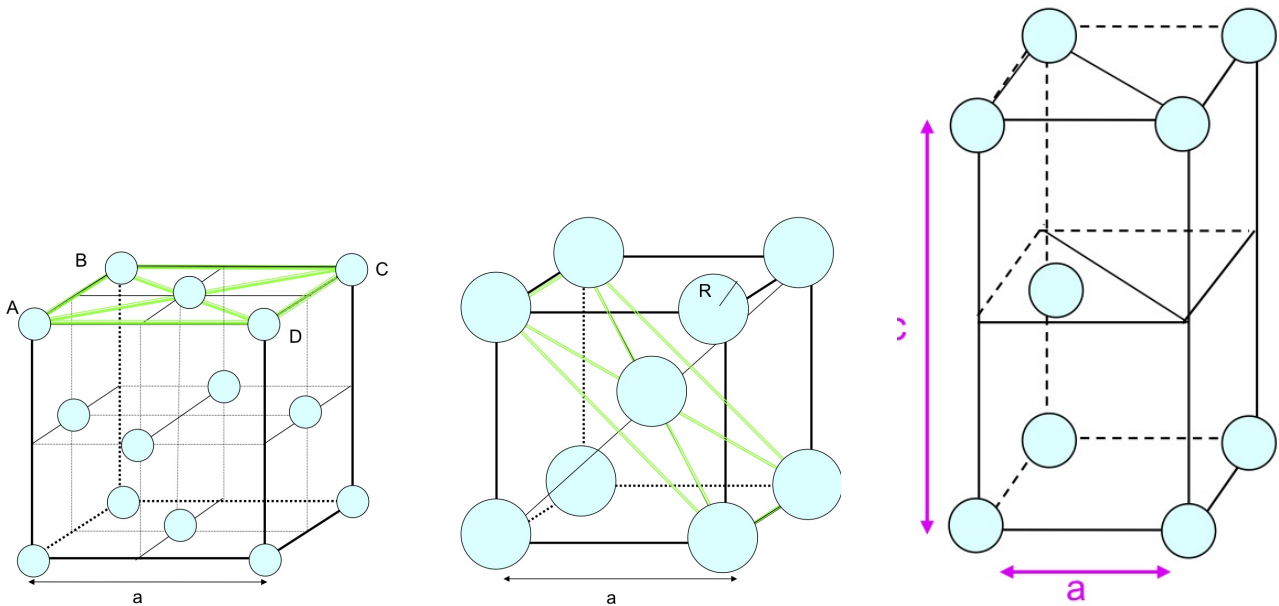


FIGURE 5 – De gauche à droite : réseau cfc, réseau cc, réseau hc

3.1.5 Nombre d'atomes par maille et coordination

On définit pour chaque maille le nombre d'atomes par maille. Il suffit de compter mais en faisant attention : un atome au sommet d'une maille est partagée entre huit

mailles, un atome sur une arête est partagé entre 4 mailles, et un atome sur une face est partagé entre 2 mailles.

On obtient alors :

Systeme	Atomes au sommet	sur une arête	sur une face	au centre	Total
CFC	8	0	6	0	4
CC	8	0	0	1	2
HC	8	0	0	1	2

La **coordinnence** est le nombre de plus proche voisins que compte chaque atome.

Pour les systèmes CFC et HC, elle vaut 12 (plus simple à voir si on se rappelle que ces deux réseaux correspondent à des empilements de sphères : donc 6 voisins dans le même plan, 3 au-dessus et 3 au-dessous). Pour le système CC, elle vaut 8.

3.1.6 Compacité et sites interstitiels

On définit la compacité d'un cristal comme le rapport entre le volume occupé par les atomes d'une maille et le volume de la maille.

Par exemple, si on appelle R le rayon d'un atome, alors pour un réseau cubique :

- volume occupé par les atomes d'une maille : $N \times \frac{4}{3}\pi R^3$;
- volume occupé par la maille : a^3 .

Or pour un système CC, les atomes se touchent le long de la diagonale du cube, donc $\sqrt{3}a = 4R$, et $N = 2$, on trouve donc une compacité :

$$C_{CC} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{(4R/\sqrt{3})^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \simeq 0,68.$$

Pour un système CFC, les atomes se touchent le long de la diagonale d'une face donc $\sqrt{2}a = 4R$, et $N = 4$, on trouve donc une compacité :

$$C_{CFC} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{(4R/\sqrt{2})^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74.$$

Si on fait le calcul pour les 14 réseaux de Bravais, on ne trouve que 2 systèmes avec une compacité de 74 %, tous les autres ayant une compacité plus faible : le réseau CFC et le réseau HC.

On voit donc que même pour les systèmes les plus compacts, plus d'un quart de l'espace est vide : il se crée ce qui s'appelle des sites interstitiels dans lesquels peuvent se glisser des atomes.

Cette possibilité d'inclure d'autres atomes dans le cristal nous entraîne vers la composition chimique des cristaux et sur les différentes manières dont ils se forment

3.2 Types de cristaux

On distingue parmi les cristaux différents types, en fonction de la liaison responsables de la cohésion des entités chimiques :

1. les cristaux métalliques : les atomes sont liés entre eux par des liaisons métalliques, tous les cations métalliques mettant en commun leur électrons célibataires délocalisés dans l'ensemble du cristal. Ils sont conducteurs du courant et de la chaleur (les électrons sont délocalisés), malléables et ductiles (la mer d'électron absorbe les déformations). Exemples : or, zinc, fer, ... ;
2. les cristaux covalents : les atomes sont liés entre eux par des liaisons covalentes. Ex : diamant, graphite ;
3. les cristaux ioniques : des gros ions (en règle générale des anions, mais pas nécessairement) se positionnent sur un système, et les ions plus petits viennent occuper les sites interstitiels. La cohésion est assurée par les interactions coulombiennes entre les ions. Ces cristaux sont cassants, conduisent peu le courant et se solubilisent assez facilement dans un solvant polaire comme l'eau. Exemples : NaCl, CsCl, ... ;
4. les cristaux moléculaires : ce sont des molécules qui sont reliées entre elles soit par des liaisons hydrogène, soit par des liaisons de Van der Waals. Exemples : glace, diiode solide. gaz nobles, ...

3.3 Exemples

3.3.1 Chlorure de césium

C'est un cristal ionique. Les ions césium Cs^+ cristallisent selon un système cubique simple et les ions chlorure Cl^- occupent les centres des cubes.

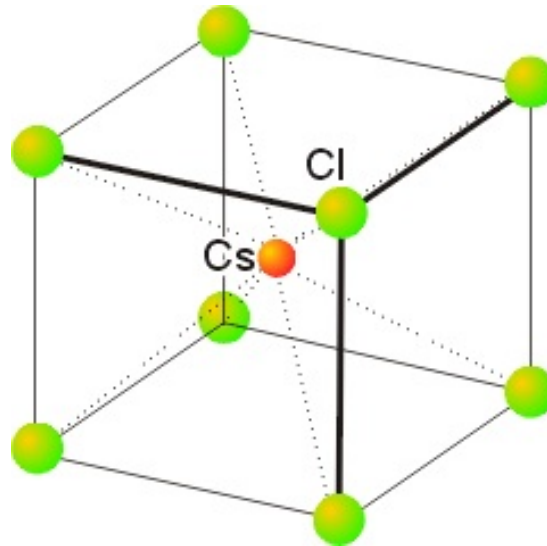


FIGURE 6 – Structure cristalline du chlorure de césium.

On peut donc déterminer la formule chimique du cristal en comptant les ions par mailles : 1 ion de chlorure au centre ($= 1$) et 8 ions de césium aux sommets ($8 \times 1/8 = 1$). La formule chimique de ce cristal est donc $CsCl$.

La coordinence de chaque ion est de 8.

3.3.2 Chlorure de sodium

C'est un cristal ionique, c'est le sel de table. Les ions chlorure Cl^- cristallisent selon un système CFC et les ions sodium Na^+ occupent les centres des arêtes et le centre du cube (sites octaédriques).

On peut donc déterminer la formule chimique du cristal en comptant les ions par mailles : 1 ion de sodium au centre et 1 sur chaque arête ($= 1 + 12/4 = 4$) et 8 ions chlorure aux sommets et 1 sur chaque face ($= 8 + 6/2 = 4$). La formule chimique de ce cristal est donc $NaCl$.

La coordinence de chaque ion est de 6.

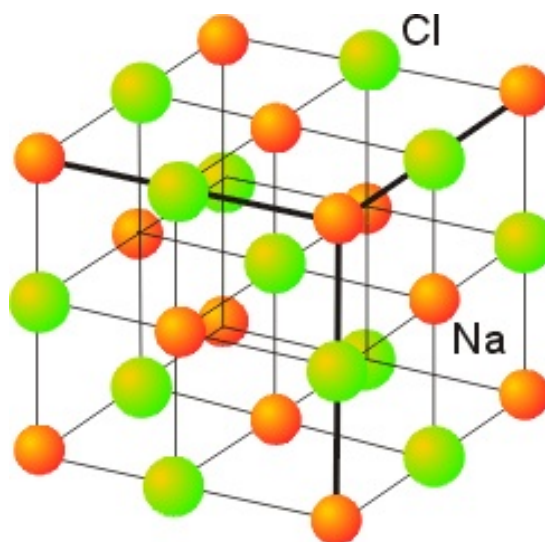


FIGURE 7 – Structure cristalline du chlorure de sodium.

3.3.3 Sulfure de zinc

Le sulfure de zinc ZnS est traditionnellement appelé blende. C'est aussi un cristal ionique, formé des ions Zn^{2+} et S^{2-} .

Les ions sulfure cristallisent dans un système CFC, et les ions zinc se glissent dans un site interstitiel tétraédrique sur deux (les sites tétraédriques sont au centre des 8 cubes d'arête $a/2$).

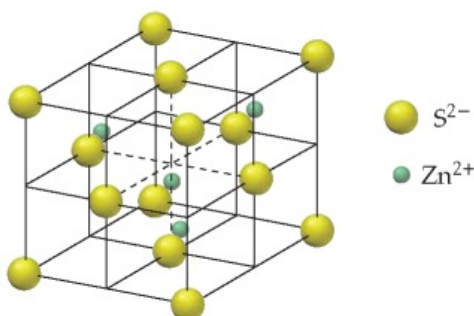


FIGURE 8 – Structure cristalline de la blende.

On peut donc retrouver la formule chimique du cristal en comptant les ions par mailles : 4 ions de zinc au centre ($= 4$) et 8 ions sulfure aux sommets et 1 sur chaque face ($= 8 + 6/2 = 4$). La formule chimique de ce cristal est donc bien ZnS .

La coordinence de chaque ion est de 4.

3.3.4 Fluorure de calcium

On appelle ce cristal fluorine. Les ions calcium Ca^{2+} cristallisent en système CFC, les ions fluorure occupent tous les sites tétraédriques.

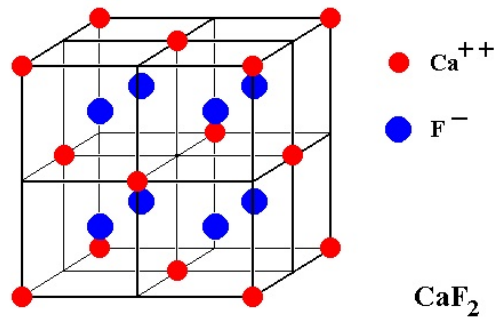


FIGURE 9 – Structure cristalline de la fluorine.

On trouve pour la formule chimique, 4 ions de calcium, et 8 ions fluorure, on retrouve donc bien la formule chimique CaF_2 , compatible avec les charges électroniques des ions.

3.3.5 Diamant et graphite

Le diamant et le graphite sont deux formes de cristaux covalents de carbone.

La diamant est un système CFC, avec un atome supplémentaire de carbone occupant un site tétraédrique sur deux (on retrouve la même structure que la blende, sauf que les ions zinc et sulfure sont tous des atomes de carbone, et que les liaisons sont covalentes et non ioniques). La coordinence est donc de 4.

Le graphite est un empilement de couche parallèles liées entre elles par des forces de Van der Waals (faibles). Chaque plan est formé d'un réseau nid d'abeille de carbone (du graphène). La coordinence est alors de 3. La différence de nature entre les liaisons covalentes dans le plan et liaisons de Van der Waals entre les plans expliquent les propriétés du graphite : il conducteur d'électricité et de chaleur et il est facile d'en détacher des feuillets (réalisation de graphène par exfoliation ou écriture au crayon à papier).

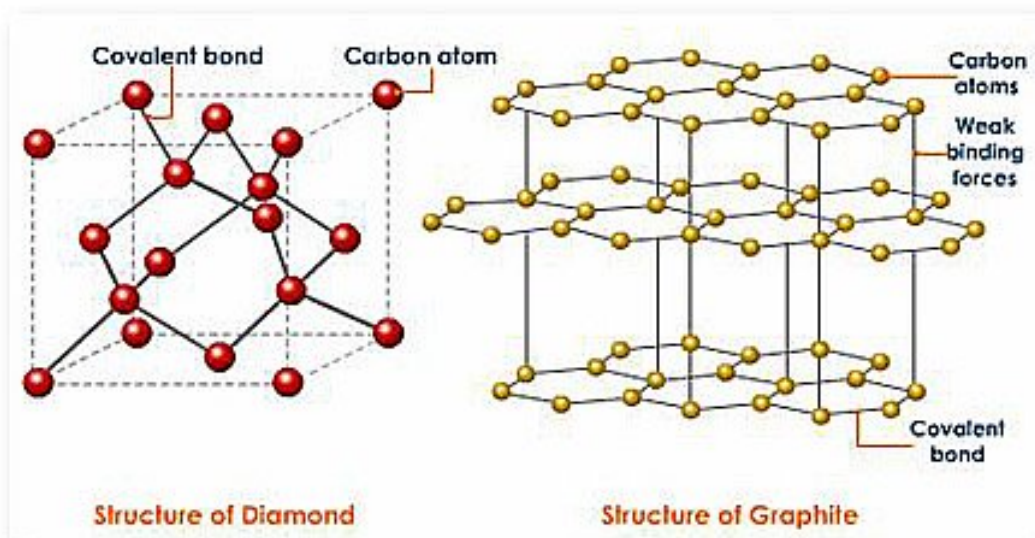


FIGURE 10 – Gauche : structure du diamant. Droite : structure du graphite.

3.3.6 Glace

La glace est un cristal moléculaire, constitué de molécules d'eau H_2O . Les liaisons intermoléculaires sont des liaisons hydrogène.

Chaque molécule d'eau est un petit tétraèdre, avec l'oxygène au centre, et les hydrogènes à deux sommets (les autres sommets étant "occupés" par les doublets non-liants de l'oxygène). Les molécules s'attirent en mettant un hydrogène en regard avec un doublet non-liant.

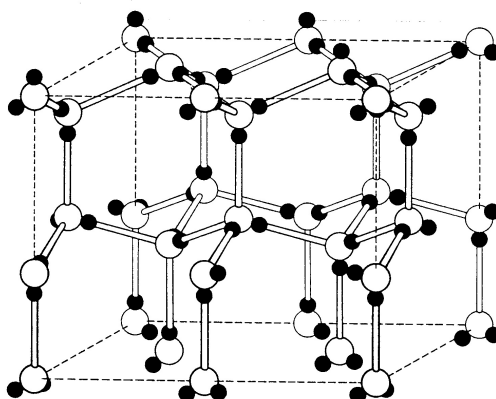


FIGURE 11 – Structure de la glace I. Les boules blanches représentent les atomes d'oxygène, les boules noires les atomes d'hydrogène.

Pour la glace (habituelle, à 0°C et pression atmosphérique), les atomes d'oxygène sont placés sur une maille hexagonale. Il y a donc beaucoup d'espace vide dans la maille : c'est la raison pour laquelle la glace est moins dense que l'eau liquide (l'eau

est un des rares corps pur à avoir cette propriété, habituellement, la phase solide est plus dense que la phase liquide).