

Chapitre 5

Structures cristallines : description

La cristallographie est née de la minéralogie. Dès 1772, ROMÉ DE L'ISLE, dans la préface de son Essai de cristallographie, présentait l'existence d'une structure organisée dans les solides cristallins :

« De toutes les parties qu'embrasse l'histoire naturelle, il n'en est peut-être point qui mérite plus d'être approfondie ni qui promette une moisson plus abondante à ceux qui voudront en faire l'objet de leur recherche que celle qui traite des pierres et des minéraux. [...] N'a-t-on pas lieu de présumer qu'elles nous conduiront à des découvertes sur la nature et la formation des substances du règne minéral qui, [...] semblent [...] nous inviter à suivre de plus près les phénomènes curieux qu'elles nous présentent. »

L'idée d'une structure périodique dans les solides cristallins a précédé la mise au point – au XX^{ème} siècle – des méthodes expérimentales d'étude de ces composés, fondées essentiellement sur la diffraction de faisceaux de rayons X, d'électrons et même de neutrons.

Dans ce chapitre préliminaire, nous présentons les outils de description des structures cristallines. Une brève étude de la nature de l'interaction qui assure la cohésion du système est ensuite présentée, en insistant sur la « liaison métallique ». Nous définissons ainsi des types structuraux limites, sachant que de nombreux composés échappent à une classification nécessairement stricte.

Sommaire

1. L'ÉTAT SOLIDE
2. OUTILS DE DESCRIPTION GÉOMÉTRIQUE DES CRISTAUX
 - 2.1. Motif
 - 2.2. Réseau de translation – nœuds
 - 2.3. Maille
 - 2.4. Réseaux de BRAVAIS
 - 2.5. Plans réticulaires
3. DIFFÉRENTS TYPES DE CRISTAUX
 - 3.1. Structures ioniques
 - 3.2. Structures covalentes
 - 3.3. Structures métalliques
 - 3.4. Structures moléculaires et atomiques



Cristal de glace (Myriams-Fotos, Pixabay, DP)

Voici les notions et contenus au programme de PCSI (rappel : programmes 2013 et 2014).

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Modèle du cristal parfait</p> <p>Description du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique.</p> <p>Limites du modèle du cristal parfait.</p>	<p>Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques.</p> <p>Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie.</p> <p>Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.</p> <p>Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.</p> <p>Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.</p> <p>Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents autour des défauts cristallins, aborder leur nature et leurs conséquences sur les propriétés du matériau.</p>
<p>Métaux et cristaux métalliques</p> <p>Description des modèles d'empilement compact de sphères identiques.</p> <p>Maille conventionnelle cubique à faces centrées (CFC) et ses sites interstitiels</p> <p>Alliages de substitution et d'insertion.</p>	<p>Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.</p> <p>Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.</p> <p>Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.</p> <p>Citer des exemples d'alliage et leur intérêt par rapport à des métaux purs.</p> <p>Prévoir la possibilité de réaliser des alliages de substitution ou d'insertion selon les caractéristiques des atomes mis en jeu.</p>
<p>Solides macrocovalents et moléculaires</p>	<p>Identifier les liaisons covalentes, les interactions de van der Waals et les liaisons hydrogène dans un cristal de structure donnée.</p> <p>Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.</p> <p>Comparer les propriétés macroscopiques du diamant et du graphite et interpréter les différences en relation avec les structures microscopiques (structures cristallines fournies)</p>
<p>Solides ioniques</p>	<p>Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.</p> <p>Vérifier la tangence anion-cation et la non tangence anion-anion dans une structure cubique de type AB fournie, à partir des valeurs du paramètre de maille et des rayons ioniques.</p>

1. L'ÉTAT SOLIDE

L'état solide correspond à un empilement d'entités chimiques qui occupent des positions bien définies dans l'espace (aux vibrations internes et externes près). Nous distinguons deux types d'arrangements :

- ✚ les *solides amorphes* ou verres, dans lesquels l'assemblage des entités ne présente pas d'ordre à grande distance,
- ✚ les *solides cristallins* où, au contraire, l'assemblage est très régulier.

Est alors défini un modèle de solide cristallin parfait, où l'ordre serait généralisé dans les trois dimensions.

En fait dans les solides cristallisés, nous retrouvons un assemblage de micro-domaines dans lesquels l'ordre est parfait, domaines plus ou moins étendus dans l'espace.

Les caractéristiques de l'état vitreux diffèrent de celles de l'état cristallisé essentiellement par l'absence de température de fusion nette : il y a ramollissement progressif du solide lors de l'élévation de température et le phénomène thermique qui accompagne la fusion d'un verre se prolonge sur une vaste gamme de températures. Signalons que l'état vitreux est thermodynamiquement instable, mais la transformation en solide cristallin est très lente, ce qui présente quelques avantages pratiques...

Nous pouvons aussi observer que l'état cristallin n'est pas un état isotrope, comme l'état liquide où les propriétés sont semblables dans toutes les directions, mais un état *anisotrope* où certaines directions sont privilégiées.

Signalons qu'il existe aussi des états intermédiaires entre liquide et solide comme les cristaux liquides, les gels, les sols ou les colloïdes.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à quelques notions de base de cristallographie afin de disposer des outils spatiaux d'étude des cristaux. Dans un second temps, nous essaierons de classer ces cristaux selon deux critères :

- ✚ un critère structural, fondé sur la nature de l'interaction entre entités, liée intimement à la nature chimique de l'espèce étudiée.
- ✚ un critère purement *géométrique*, en fonction de l'arrangement spatial des entités chimiques, indépendamment de leur nature chimique.

L'étude est ensuite consacrée à la description de *structures limites*, qui sont des *modèles idéaux*. Certes, certains composés cristallisent dans ces structures limites, mais en général la réalité est plus complexe : il peut y avoir un écart plus ou moins grand par rapport au modèle, ou bien coexistence de différents types limites de liaisons au sein d'un même solide.

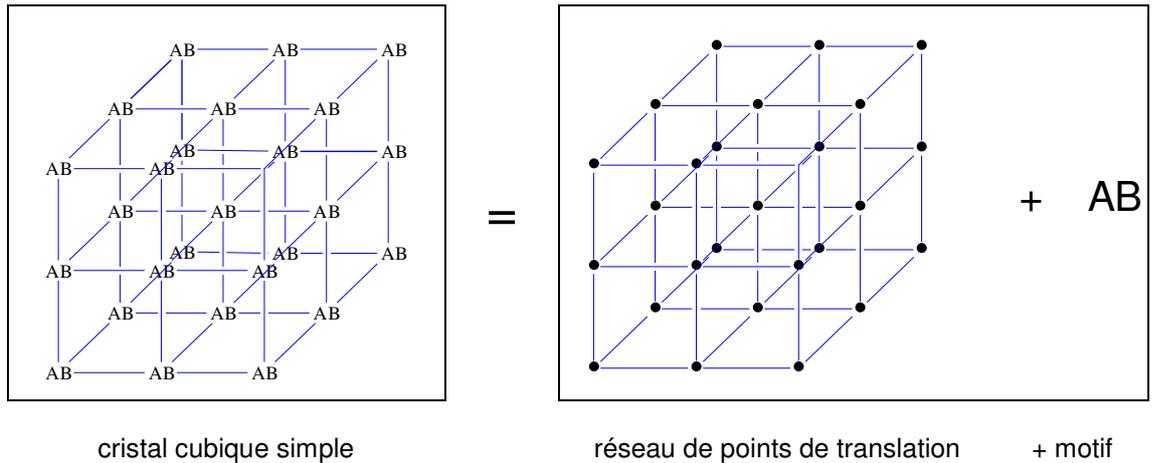
Dans l'étude que nous allons mener, nous supposons implicitement que la structure est d'extension infinie dans toutes les directions de l'espace. Pour des soucis évidents de simplification de représentation, nous envisagerons souvent des structures bidimensionnelles.

2. DESCRIPTION GÉOMÉTRIQUE DU CRISTAL PARFAIT

Le cristal parfait est un arrangement spatial, tri-périodique, d'objets quelconques. Il peut être caractérisé comme l'association :

- d'un réseau de points obtenu par des translations ;
- d'un **motif**, plus petite entité discernable qui se répète par translation.

Définir le motif n'est pas le plus délicat. C'est de caractériser le réseau de points qui pose le plus grand nombre de difficultés et plusieurs méthodes sont envisageables.



2.1. Motif

L'observation de la surface d'un solide à l'aide d'un microscope à effet tunnel (M.E.T.) met en évidence la structure régulière et périodique des solides cristallisés [figure 5.1].

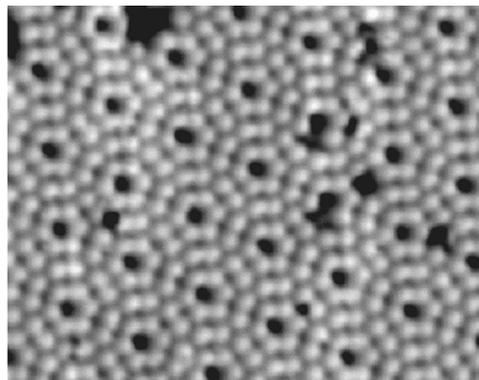


Figure 5.1 – Image par M.E.T. d'un cristal de silicium (plan (1,1,1))

Définition

Le motif est constitué par la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation.

Pour un cristal, à l'échelle microscopique, le motif est un ensemble de particules, constitué d'atomes, d'ions ou de molécules.

Par exemple, dans un cristal de cuivre, le motif est l'atome de cuivre. Dans un cristal de benzène, le motif est une molécule de benzène (et non un fragment CH qui se répèterait par des rotations). Dans un cristal de carbonate de calcium, le motif est formé d'un ion calcium et d'un ion carbonate. Dans un cristal de fluorure de calcium CaF_2 , le motif est formé d'un ion calcium et de deux ions fluorure.

Dans certains cas de corps simples, comme dans la structure *hexagonale compacte* adoptée par des corps simples métalliques, nous utiliserons aussi, pour des raisons de simplicité, un motif composé.

2.2. Réseau de translation – nœuds

En mathématiques, la périodicité de répétition du motif par translation se définit par une base de vecteurs linéairement indépendants dont la dimension est égale au nombre de dimensions de l'espace dans lequel se reproduit le motif.

Ainsi, si le motif se répète sur une **droite** (système à une dimension), il suffit d'un vecteur de base \vec{a} non nul.

Si le motif se répète dans un **plan** (espace à deux dimensions) il faut se donner **deux** vecteurs $\{\vec{a}, \vec{b}\}$ linéairement indépendants. Sur la **figure 5.2** est représenté un réseau de translation correspondant au « cristal » bidimensionnel précédent. Les nœuds du réseau sont matérialisés par les points situés sous les milieux des segments AB et nous observons que les atomes ne sont pas situés aux nœuds de ce réseau. Le cristal (réel) est donc l'ensemble d'un motif (réel) et d'un réseau de translation (virtuel) « habillé » par le motif.

A-B A-B A-B A-B A-B A-B A-B A-B A-B
 A-B A-B A-B A-B A-B A-B A-B A-B A-B
 A-B A-B A-B A-B A-B A-B A-B A-B A-B
 A-B A-B A-B A-B A-B A-B A-B A-B A-B

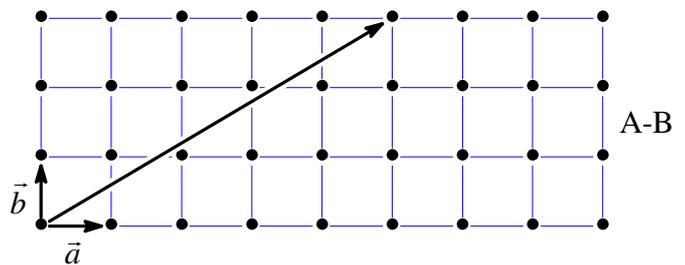


Figure 5.2 – Description d'un « cristal bidimensionnel » (à gauche le cristal, à droite le réseau de points et le motif)

Si le motif se répète dans l'espace à **trois** dimensions (c'est le cas du cristal usuel), il faut **trois** vecteurs $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ linéairement indépendants [figure 5.3].

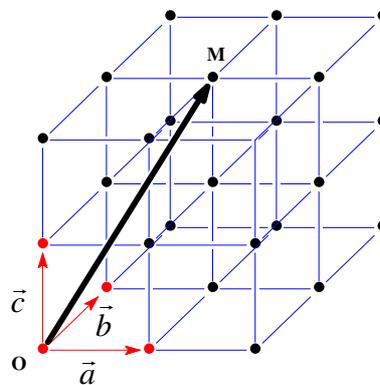


Figure 5.3 – Description d'un réseau de points tridimensionnel

Toute translation de vecteur $\vec{T} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$ où u, v et w sont des entiers relatifs quelconques, laisse invariant le système périodique ainsi que la densité électronique du cristal, qui seule permet de représenter la distribution et l'étendue spatiale des atomes. L'ensemble de ces translations forme un groupe abélien.

Choisissons un repère $\{O, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$. L'ensemble des points M définis par $\vec{OM} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$ où u, v et w sont des entiers relatifs quelconques représente ce que nous appelons un « réseau de points par translation » ou, plus simplement, un « réseau de translation ». Chaque point M est appelé « nœud » du réseau.



ATTENTION ! Il ne faut pas confondre le réseau de translation et la position des atomes dans le cristal. Dans une structure cristalline, il n'est pas nécessaire qu'un atome du motif soit situé sur un nœud du réseau (c'est notamment le cas quand le motif est polyatomique).

➤ **REMARQUE :** le choix de l'origine O du repère est tout à fait arbitraire, si bien que le point O peut être distinct du centre d'un atome du motif (c'est le cas de la structure bidimension-

nelle envisagée précédemment ou de la structure tridimensionnelle du diode solide). Néanmoins, nous choisissons souvent l'origine du repère au centre d'un atome si le motif est monoatomique, notamment dans les cristaux formés de corps simples monoatomiques comme pour les métaux ou le diamant.

2.3. Maille

Une autre façon de caractériser la périodicité du réseau de points est d'envisager une *maille* qui se reproduit par translation.

Par définition, la maille du réseau est le *parallélépipède* qui est construit sur les vecteurs de base du repère. L'application à la maille de l'ensemble des translations du réseau de points permet de construire un « pavage » de l'espace et d'engendrer l'ensemble de la structure.

Le volume de la maille est donné par la valeur du produit mixte des trois vecteurs de base :

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

Dans une structure bidimensionnelle, la maille est un parallélogramme et son aire est donnée par la valeur de la norme du produit vectoriel des deux vecteurs de base.

Maille élémentaire (ou primitive, ou unitaire, ou simple)

Définition

La maille élémentaire est la maille de volume minimal. Elle comporte par définition un seul nœud situé à un sommet du parallélépipède.

- REMARQUE : les huit sommets du parallélépipède constituent des nœuds, mais chacun d'eux est commun à huit mailles et appartient donc pour $\frac{1}{8}$ à la maille.

Notons que, pour un réseau de translation donné, il existe une infinité de mailles élémentaires qui ont toutes le même volume (la même aire en dimension 2). La **figure 5.4** présente, dans le cas d'une structure bidimensionnelle, plusieurs mailles élémentaires qui diffèrent soit par leur origine soit par la forme du parallélépipède de base.

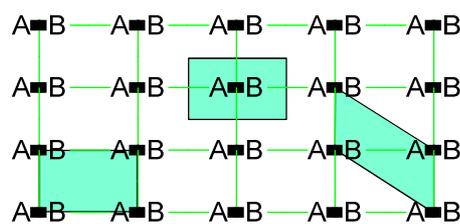


Figure 5.4 – Différentes mailles élémentaires dans une structure bidimensionnelle

Le cristal (réel) est parfaitement défini par la donnée de l'ensemble {maille + motif positionné dans la maille}.

Maille multiple

Pour certains systèmes tridimensionnels, il est délicat de visualiser la maille élémentaire, comme nous le verrons plus loin dans l'étude des structures métalliques et, notamment, de la structure *cubique faces centrées*. Par ailleurs, la maille de description doit posséder *toutes* les symétries du système, ce qui n'est pas toujours le cas de la maille élémentaire.

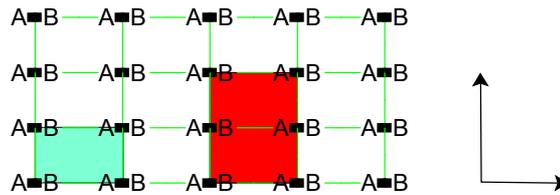


Figure 5.5 – Exemple de maille double dans une structure bidimensionnelle

Il est alors indispensable de considérer une *maille multiple*, comportant plusieurs nœuds (qui ne sont pas tous situés aux sommets de la maille), faisant clairement apparaître la symétrie de la structure. Le nombre de nœuds inclus dans la maille est appelé *ordre* – ou *multiplicité* – de la maille.

Sur la **figure 5.5** apparaît, pour la structure bidimensionnelle précédente, une maille multiple d'ordre 2. L'un des motifs ne possède pas de coordonnées entières dans le repère de translation, mais l'ensemble de la maille (O, \vec{a}', \vec{b}') et des deux motifs de coordonnées $(0,0)$ et $(0, \frac{1}{2})$ suffit à définir la structure cristalline.

✎ Auguste BRAVAIS



1811-1863

Il nous faut alors remarquer que de nouvelles translations, caractérisées par des vecteurs à composantes non entières et qui, par conséquent, n'apparaissent pas dans le groupe de translations défini précédemment, permettent la reproduction périodique de la structure. Dans le schéma précédent, une translation de vecteur ayant, dans la base (\vec{a}', \vec{b}') , les composantes $(0, \frac{1}{2})$ laisse inchangée la structure.

La maille habituellement considérée est appelée « **maille conventionnelle** ».

La recherche de mailles parallélépipédiques parfaitement jointives, permettant de remplir totalement l'espace par des translations, a conduit en 1848 le cristallographe français A. BRAVAIS ✎ à identifier **7 mailles cristallines élémentaires de symétrie maximale**.

RAPPEL : le cristal, au contraire du réseau de translation, a une réalité physique. Il représente l'assemblage triplement périodique de l'ensemble des motifs. Il est donc caractérisé par l'ensemble {motif + réseau de translation} ou encore par l'ensemble {motif + maille}.

2.4. Réseaux de BRAVAIS

L'ensemble des réseaux de BRAVAIS est constitué des réseaux de points compatibles avec les mailles cristallines primitives. BRAVAIS a mis en évidence **sept modes de réseaux**, appelés « modes primitifs » ou « modes simples ».

Nous distinguons :

- le système **cubique** : prisme cubique,
- le système **quadratique** : prisme droit à base carrée,
- le système **orthorhombique** : prisme droit à base rectangle,
- le système **hexagonal** : prisme droit à base losange,
- le système **rhomboédrique** : polyèdre construit sur trois losanges,
- le système **monoclinique** : prisme droit à base parallélogramme,
- le système **triclinique** : parallélépipède quelconque.

À ces derniers, il faut ajouter un certain nombre de « modes de réseaux dérivés » pour pouvoir utiliser les mailles de symétrie maximale. BRAVAIS a ainsi démontré qu'il suffisait de sept **modes dérivés**, encore appelés « non primitifs » pour décrire l'ensemble des structures cristallines :

- cubique I, quadratique I et orthorhombique I,
- orthorhombique S et monoclinique S,
- cubique F (nommé usuellement **cubique faces centrées**) et orthorhombique F.

Il y a donc en tout **quatorze modes de réseau** : **sept modes primitifs** et **sept modes dérivés**, présentés en annexe.

Tout système cristallin dérive de l'un des quatorze réseaux de BRAVAIS.

Les modes de réseau et leur nomenclature sont rassemblés dans le **tableau 5.1**.

Tableau 5.1 – Modes de réseau

mode primitif (mode P)	mode centré (mode I ⁽¹⁾)	mode « à faces centrées » (mode F ⁽²⁾)	mode « à base centrée » (mode S ⁽³⁾)
1 nœud au sommet	1 nœud au sommet 1 nœud au centre de la maille	1 nœud au sommet 1 nœud au centre de <i>chaque</i> face	1 nœud au sommet 1 nœud au centre d' <i>une</i> face

Ces modes de réseau sont illustrés sur l'exemple d'une maille cubique [figure 5.6]. Des translations de vecteurs à composantes demi-entières (permettant d'engendrer les nœuds qui ne sont pas situés aux sommets de la maille) laissent inchangé l'ensemble du réseau.

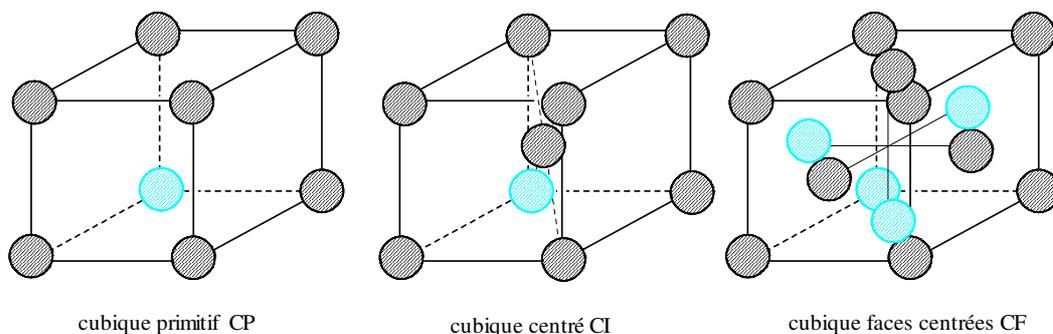


Figure 5.6 – Trois modes de réseau d'une maille cubique

NOTE : la base de vecteurs qui permet de construire la maille primitive de la structure CF est constituée des trois vecteurs joignant un sommet aux trois centres des faces qui ont ce sommet en commun [figure 5.7].

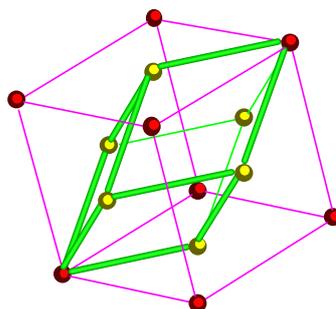


Figure 5.7 – Maille primitive d'une structure CF

- REMARQUE : la définition française d'un système cristallin est « ensemble de tous les réseaux construits sur une même maille primitive de symétrie maximale ». Signalons que les définitions anglo-saxonnes sont souvent différentes.

(1) I comme *Internal centered mode*

(2) F comme *Face centered mode*

(3) S comme *Side face centered mode*. Comme le réseau doit être invariant par translation, la face opposée est centrée.

2.5. Plans réticulaires

Dans un espace bidimensionnel, les nœuds sont regroupés par droites (droites nodales). Ces droites peuvent être dirigées par les vecteurs de base mais peuvent aussi être quelconques, comme le montre la **figure 5.8**.

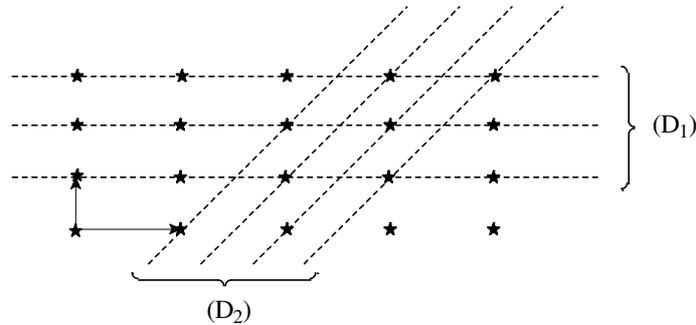


Figure 5.8 – Exemples de droites nodales dans une structure bidimensionnelle

Dans l'espace usuel, les nœuds peuvent être regroupés par plans parallèles équidistants contenant chacun une infinité de nœuds. Un tel plan est appelé « plan réticulaire » Sur la **figure 5.9** figurent quelques plans réticulaires de la structure CF.

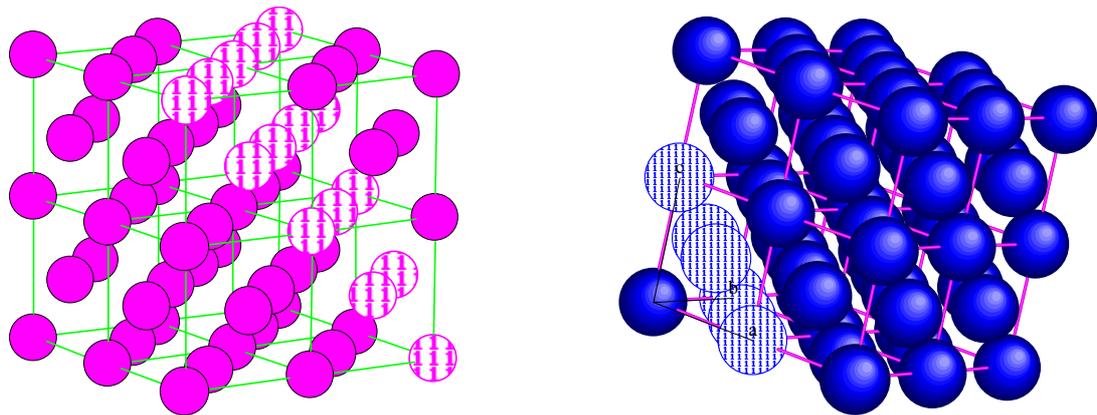


Figure 5.9 – Plans réticulaires (1,1,1) dans la structure CF

Trois nœuds non alignés permettent de définir un plan réticulaire. Une famille de plans affines parallèles est dirigée par un plan vectoriel φ qu'il est commode de caractériser par son vecteur normal de composantes (α, β, γ) . L'équation de ce plan s'écrit alors : $\alpha X + \beta Y + \gamma Z = 0$

Un plan affine de cette famille a pour équation $\alpha x + \beta y + \gamma z = \delta$. Il coupe les axes du repère respectivement aux points de coordonnées $(\delta/\alpha, 0, 0)$, $(0, \delta/\beta, 0)$ et $(0, 0, \delta/\gamma)$.

Nous appelons « indices de MILLER » de la famille de plans réticulaires (ou du plan vectoriel directeur) le triplet (h, k, l) des plus petits entiers naturels premiers entre eux, respectivement proportionnels à α , β et γ .

Ainsi la famille de plans d'indices (1,0,0) est dirigée par le plan vectoriel d'équation $X = 0$, orthogonal au vecteur (1,0,0). Ces plans sont tous parallèles au plan yOz .

3. DIFFÉRENTS TYPES DE CRISTAUX

Dans ce paragraphe, nous envisageons un mode de classement des systèmes cristallins, fondé sur la nature de l'interaction qui assure la cohésion du système, donc sur la nature chimique des motifs du système, indépendamment de l'agencement géométrique de ceux-ci. Cette description, complémentaire de la précédente et plus proche des centres d'intérêt du chimiste

pur, nous permet de distinguer plusieurs types limites de systèmes, sachant bien entendu que les choses ne sont pas aussi tranchées et qu'il existe des systèmes intermédiaires entre les différents types limites que nous allons mettre en évidence.

3.1. Structures ioniques

Description

Dans ces structures, nous trouvons une alternance d'ions positifs et négatifs. Il n'est pas possible d'isoler une molécule individualisée, mais la répartition des ions est telle que l'ensemble du cristal est électriquement neutre. Le motif est alors un ensemble d'ions également électriquement neutre. Nous rencontrons :

Deux variétés allotropiques sont deux arrangements tridimensionnels différents des mêmes motifs.

- des systèmes 1-1 comme le chlorure de sodium NaCl, le chlorure de césium CsCl, le sulfure de zinc ZnS (deux variétés allotropiques, la blende et la wurtzite),
- des systèmes 1-2 comme la fluorine CaF₂ ou la silice SiO₂,
- des systèmes 1-2-4 comme, le spinelle MgAl₂O₄ ou la ferrite Fe(II)Al(III)₂O₄.

L'examen de *cartes de densité électronique* montre qu'il est effectivement possible de considérer la présence d'ions quasi sphériques. Un tel diagramme est présenté **figure 5.10** pour le chlorure de sodium et nous pourrions y observer que l'atome de sodium a perdu l'équivalent d'un électron, transféré à l'atome de chlore. Ainsi deviennent-ils respectivement cation sodium et anion chlorure.

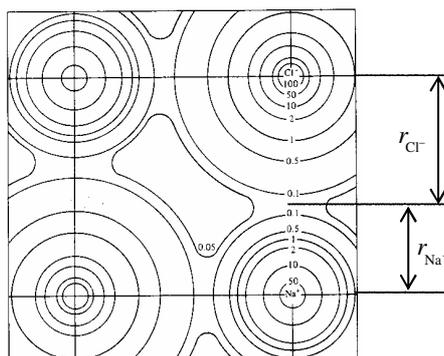


Figure 5.10 – Carte de densité électronique dans le chlorure de sodium

La « limite » de l'ion est marquée par le minimum de densité électronique le long de la droite joignant les centres des atomes de chlore et de sodium, ce qui permet de définir un rayon pour chaque ion qu'on appelle « rayon ionique de l'élément ».

Origine de la cohésion

La stabilité du système est assurée par la plus grande attraction entre ions de signes opposés par rapport aux répulsions entre ions de même signe. Chaque ion s'entoure par conséquent du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé, afin de rendre les interactions attractives les plus fortes possibles.

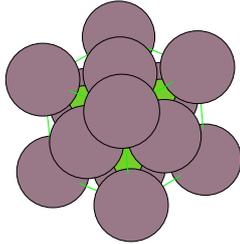
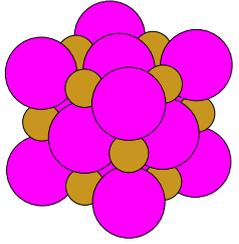
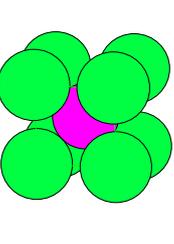
Ainsi cherche-t-il à acquérir la *coordination maximale*, qui est égale à huit dans les systèmes ioniques (la coordination maximale de douze n'est observée que dans les structures métalliques ou dans les cristaux atomiques comme celui d'hélium).

Cette condition est évidemment contrariée par des critères géométriques (il n'est pas possible de mettre beaucoup de gros ions au voisinage immédiat d'un petit !). Aussi le facteur décisif est-il le rapport entre les rayons des ions, noté x .

☞ Par exemple quand, à rayon cationique donné, le rayon de l'anion dépasse une valeur limite.

Quand le rapport x du rayon du cation au rayon de l'anion diminue en deçà d'une valeur critique correspondant à la *structure limite* ☞, les anions s'interpénètrent et l'énergie du système augmente considérablement. La structure géométrique change et la coordinence diminue, de façon à laisser plus de place aux anions autour d'un cation. Nous constatons ainsi que, plus le rapport x est grand, plus la coordinence est élevée [tableau 5.2]

Tableau 5.2 – Diverses valeurs de la coordinence dans un cristal ionique

valeurs du rapport x	$0,225 < x < 0,414$	$0,414 < x < 0,732$	$0,732 < x < 1$
valeur de la coordinence	4	6	8
	ZnS	NaCl	CsCl
type de structure			

Rayons ioniques

Nous avons vu que la structure géométrique du cristal est, au moins partiellement, déterminée par les valeurs des rayons des ions. Ces grandeurs sont purement théoriques puisqu'un ion n'est pas limité par une frontière matérielle. La définition et la mesure du rayon ionique posent de très gros problèmes à la fois théoriques et expérimentaux.

La méthode moderne de détermination utilise, comme nous l'avons indiqué, les cartes de densité électronique [figure 5.10] : le rayon d'un ion est défini comme la distance entre la position de cet ion et la « surface neutre » où la densité électronique le long de la droite joignant l'ion et son plus proche voisin de signe opposé est quasi nulle.

Historiquement, de nombreuses méthodes plus ou moins empiriques ont été utilisées pour la détermination de ces rayons ioniques, reposant, par exemple, sur l'étude des ions libres à l'état gazeux. Elles ont conduit à l'établissement de tables de données qui, malheureusement, ne se recoupent pas. En particulier, le rayon de l'ion Li^+ varie de 60 pm (table de PAULING) à 106 pm (table de SHANNON). Dans le même ordre d'idées, les tailles relatives des ions césium et chlorure s'inversent selon les tables choisies...

Il faut donc, pour raisonner sur la taille des ions, n'utiliser que des données extraites d'une table unique. Nous utilisons dans la suite de l'étude les valeurs de la table historique de GOLDSCHMIDT.

Signalons aussi que la modification de la coordinence d'un ion peut notablement modifier son rayon : plus le nombre de voisins de l'ion est faible, plus le nuage électronique de celui-ci est perturbé par rapport à l'ion libre et se trouve déformé dans la direction des interactions privilégiées. Ainsi, dans la table de SHANNON, l'ion sodium voit son rayon passer de 113 pm en coordinence 4 à 132 pm en coordinence 8.

Énergie réticulaire (ou enthalpie réticulaire)

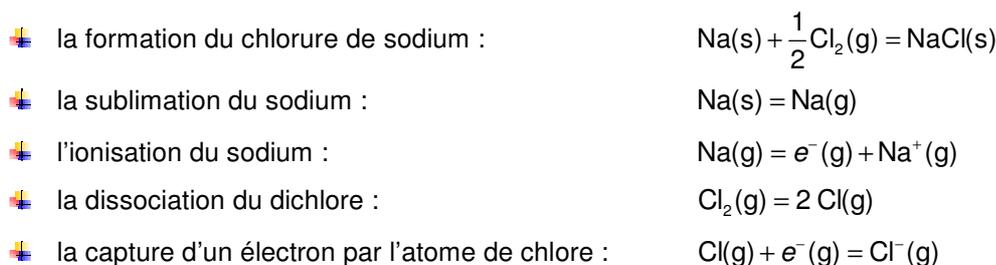
L'énergie réticulaire E_r d'un cristal $A_pB_q(\text{cr})$ formé d'ions A^{q+} et B^{p-} est l'enthalpie standard de la réaction d'équation suivante à une température $T = 0 \text{ K}$ et sous pression standard :



Sa valeur est positive mais il est aussi possible de tabuler les valeurs opposées.

Il est évident que l'énergie réticulaire est une grandeur qui n'est pas directement mesurable, puisque les ions existent à l'état gazeux sous forme de paires et ne peuvent être séparés. Dans le cas du chlorure de sodium NaCl, l'estimation de l'énergie réticulaire est de l'ordre de 700 kJ mol^{-1} et l'énergie molaire nécessaire pour séparer les paires d'ions vaut environ la moitié de cette valeur.

Il est possible de déterminer une valeur approchée de l'énergie réticulaire à l'aide de données expérimentales, *via* le « cycle de BORN-HABER ». La méthode consiste à écrire l'équation (1) sous forme d'une combinaison linéaire d'équations dont les enthalpies standard sont tabulées. Dans le cas du chlorure de sodium, il faut faire intervenir :



Avec les notations classiques pour les enthalpies standard de ces réactions, nous obtenons la relation :

$$E_r = -\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}) + \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Na}) + \Delta_{\text{ion}} H^\circ(\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{Cl}_2) + \Delta_{\text{ce}} H^\circ(\text{Cl})$$

Après utilisation des valeurs tabulées à la température $T = 298 \text{ K}$, il faut effectuer une correction de valeur de la température pour obtenir la valeur au zéro absolu. En général, l'ordre de grandeur de cette correction est inférieur à 0,5 % de la valeur calculée.

Une autre méthode consiste, dans un modèle de cristal ionique, à assimiler l'énergie réticulaire à l'énergie de cohésion électrostatique du cristal. Le calcul donne le bon ordre de grandeur. Après correction de la répulsion des noyaux et prise en compte des divers termes, l'ordre de grandeur est excellent pour les cristaux à fort caractère ionique, formés d'ions peu polarisables, comme les chlorures de lithium et de sodium. Il est logiquement assez mauvais pour les cristaux à caractère covalent marqué, comme le sulfure de zinc ou les iodures des métaux de transition.

3.2. Structures covalentes

✚ Les industriels préparent des microcristaux de diamant en appliquant à du graphite une pression de l'ordre de 10^5 bar .

Dans ces structures les motifs situés aux nœuds du réseau sont des atomes. La cohésion du système est assurée par des liaisons de covalence directionnelles entre les atomes. Le diamant (l'une des formes allotropiques du carbone) est un excellent représentant de cette classe de structures. Thermodynamiquement instable dans les conditions ordinaires de température et de pression, il est néanmoins cinétiquement stable sur une échelle de temps heureusement très étendue...Le diamant est ainsi apparu sur Terre lors des transformations géologiques impliquant l'existence de pressions extrêmes ✚. Il a pu y subsister car les transformations à l'état solide sont souvent très lentes, compte tenu de la très grande réorganisation structurale qu'elles impliquent.

La **figure 5.11** page suivante présente diverses représentations d'un cristal de diamant. Nous y trouvons des atomes de carbone, entourés de manière tétragonale par quatre autres atomes de carbone qui engagent avec l'atome de référence quatre liaisons C–C covalentes, analogues à celles que nous trouvons dans les composés organiques saturés comme les alcanes. Il convient d'ailleurs de noter la grande analogie structurale qui existe entre le diamant et les molécules hydrocarbonées. En effet, nous trouvons dans l'enchaînement des atomes de carbone des motifs de type *cyclohexane* en conformation chaise [**figure 5.12**].

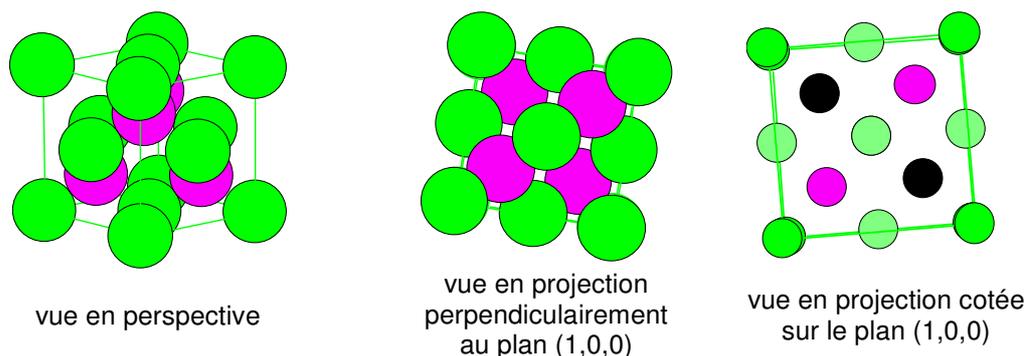


Figure 5.11 – Différentes représentations du diamant

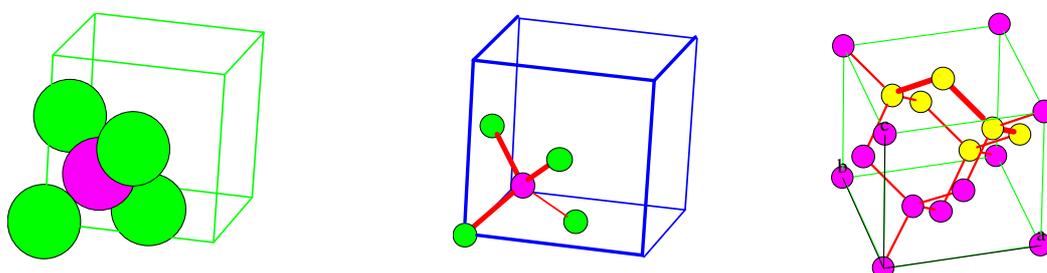


Figure 5.12 – Environnement tétragonal dans le diamant

Le diamant présente une grande dureté. Il est doté par ailleurs d'un éclat exceptionnel dû à la valeur élevée de son indice de réfraction, liée à la nature de l'interaction covalente entre les atomes. Néanmoins, le diamant est relativement fragile. Il est par ailleurs un isolant électrique absolu. En revanche, le silicium, qui cristallise dans une structure analogue, est un semi-conducteur.

Silicium et graphite (une autre forme allotropique du carbone) *peuvent* être considérés comme des cristaux covalents. En effet, ils en possèdent certaines caractéristiques, mais il apparaît aussi de nouvelles propriétés (notamment la semi-conduction) comme nous le verrons plus loin.

3.3. Structures métalliques

☞ Un métal est un élément chimique qui a facilement tendance à donner des ions positifs.

Il s'agit bien entendu des métaux ☞ : métaux vrais de la première et de la seconde colonne du tableau périodique (respectivement alcalins et alcalino-terreux), métaux de transition de la première comme des autres séries. Est observé aussi un certain caractère métallique chez les éléments de la droite du tableau périodique, caractère qui va en s'accroissant quand on descend dans les colonnes.

L'état métallique est caractérisé par tout un ensemble de propriétés physiques parmi lesquelles une aptitude particulière à la conduction de la chaleur et de l'électricité, un éclat particulier, une densité élevée et quelques propriétés mécaniques remarquables :

- ☞ **dureté** : résistance à la pénétration et à l'usure,
- ☞ **ténacité** : résistance à la rupture sous l'action d'une force de traction,
- ☞ **malléabilité** : aptitude à se laisser déformer, par exemple par laminage,
- ☞ **ductilité** : aptitude à se laisser étirer en fils.

L'expérience montre que les systèmes métalliques sont parmi les plus compacts. Le système est ici aussi constitué d'un assemblage périodique d'atomes (il n'y a pas de molécules individualisées), mais la nature de la liaison est très différente de ce qui est observée dans les systèmes covalents. Nous pouvons considérer qu'il s'agit d'une liaison covalente délocalisée sur l'ensemble des atomes (voir chapitre R04).

Une autre façon de décrire le système est de considérer qu'aux nœuds du réseau sont disposés des ions positifs. Les électrons de valence sont délocalisés sur l'ensemble des motifs et forment ce qui est baptisé usuellement un *gaz d'électrons*. Ce type de liaison est observé dans les métaux vrais comme le sodium et dans les métaux de transition comme le cuivre ou le fer.

Tant la nature de l'interaction que les caractéristiques géométriques du système sont responsables des propriétés particulières des métaux.

3.4. Structures moléculaires et atomiques

Dans ces structures sont mises en évidence des molécules individualisées (ou même des atomes dans les structures atomiques comme celles des gaz nobles). La cohésion du système est assurée par des interactions de VAN DER WAALS entre les différentes entités.

Ces interactions sont modélisées par l'interaction entre les électrons d'une molécule et les noyaux d'une autre. Il s'agit souvent d'interaction dipôle-dipôle, les dipôles électrostatiques pouvant être permanents (molécules polarisées) ou induits (molécules polarisables).

Citons l'exemple du dioxyde de carbone et des cristaux de dihalogènes (en sachant que, pour le diiode solide, de nouvelles propriétés apparaissent). Les gaz monoatomiques cristallisent aussi dans des systèmes de ce type, les motifs sont alors des atomes.

- REMARQUE : dans le cas des composés moléculaires possédant au moins un atome A petit, électronégatif et nucléophile, lié à un atome d'hydrogène, apparaît une liaison intermoléculaire particulière, la *liaison hydrogène*. Elle est souvent limitée aux molécules comportant des liaisons N-H, O-H, et au fluorure d'hydrogène. Comme pour toutes les autres liaisons, il s'agit d'une interaction électrostatique mais relativement plus forte que les autres interactions faibles, puisqu'elle peut atteindre la centaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La glace est ainsi une structure dont l'essentiel de la cohésion est assurée par liaison hydrogène.