

Chapitre 6

Étude stéréochimique des édifices cristallins

Dans ce chapitre, nous nous intéressons essentiellement à la description géométrique de quelques structures cristallines modèles, sans vraiment nous attacher à la nature de l'interaction qui assure la cohésion du système. De nombreux composés cristallisent dans ces structures modèles qui, souvent, portent le nom d'un représentant classique.

Seuls les écarts aux modèles ainsi définis permettent d'expliquer les phénomènes responsables de la conduction électrique, mis en œuvre dans les dispositifs aussi divers qu'utiles, représentés ci-dessous....

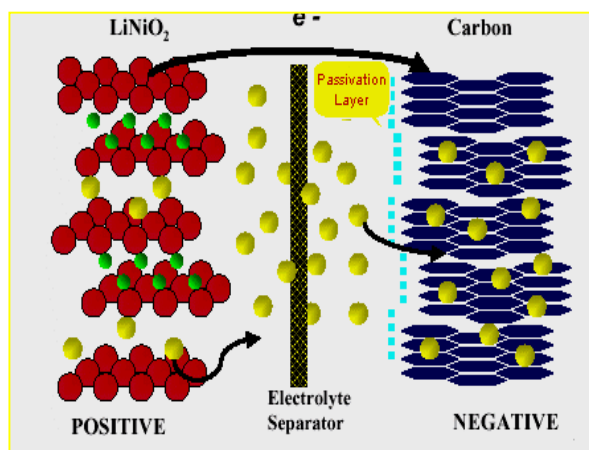


Figure 6.1 – Principe et utilisation d'une batterie lithium-ion

SOMMAIRE

1. **CORPS SIMPLES MÉTALLIQUES**
 - 1.1. Empilements les plus compacts
 - 1.2. Structure cubique faces centrées
 - 1.3. Structure hexagonale compacte
 - 1.4. Structure cubique centrée
2. **QUELQUES CORPS SIMPLES NON MÉTALLIQUES**
 - 2.1. Exemple de structure covalente : le diamant
 - 2.2. Structure covalente plus complexe : le graphite hexagonal
3. **STRUCTURES IONIQUES BINAIRES**
 - 3.1. Modes de description
 - 3.2. Structure NaCl : coordinence 6-6
 - 3.3. Structure blende : coordinence 4-4
 - 3.4. Structure CsCl : coordinence 8-8
 - 3.5. Structure fluorine : un exemple de structure AB₂
4. **CRISTAUX MOLÉCULAIRES : EXEMPLE DE LA GLACE (D)**
 - 4.1. Définition
 - 4.2. Cristaux moléculaires de VAN DER WAALS
 - 4.3. La glace, type diamant : un exemple de liaison hydrogène

1. CORPS SIMPLES MÉTALLIQUES

L'expérience montre que les systèmes métalliques sont parmi les plus compacts. Nous décrivons la structure spatiale du système en faisant l'hypothèse que les motifs sont assimilables à des sphères indéformables, de rayon donné R , l'empilement des motifs étant le plus compact possible (les sphères sont donc au contact). La configuration du système est donc ici déterminée par des considérations purement géométriques, chaque atome ayant tendance à s'entourer du plus grand nombre possible de voisins, nombre qui est bien entendu limité par la taille relative des espèces.

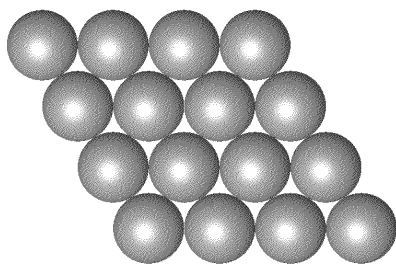
- REMARQUE : dans la réalité, des facteurs électroniques peuvent aussi intervenir. Les entités situées aux nœuds du réseau ne sont pas toujours assimilables à des sphères indéformables, notamment quand les atomes deviennent fortement polarisables. Il y aura donc des écarts entre réalité et modélisation.

1.1. Empilements les plus compacts

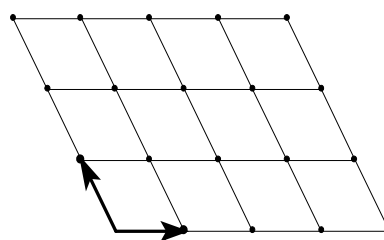
Construction

Dans un premier temps, la structure est décrite par une succession de plans réticulaires.

Une **première couche d'atomes** (leurs centres sont dans le plan noté A) est constituée en mettant en contact le maximum de sphères, ce qui est réalisé en disposant les sphères aux sommets de losanges de côté a . Le pavage obtenu est de *type hexagonal*, chaque sommet et le centre de l'hexagone étant occupés par le centre d'un motif sphérique [figure 6.2].



Cristal = réseau de points + motif sphérique



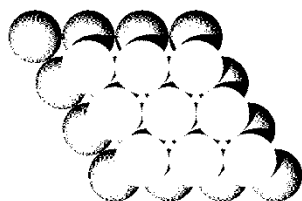
Réseau de points

Figure 6.2 – Pavage hexagonal du plan A

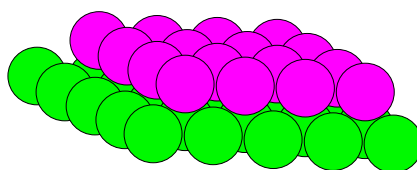


ATTENTION ! Bien que la symétrie du réseau de points, dans le plan de base, soit d'ordre 6, il est **HORS DE QUESTION** de considérer une quelconque « maille hexagonale » (la maille bidimensionnelle doit être un parallélogramme).

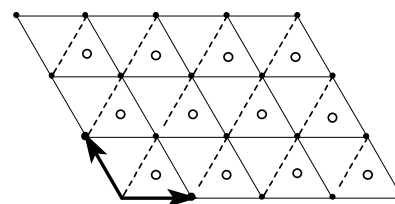
Les atomes de la **seconde couche** (leurs centres, matérialisés par de petits cercles, sont dans le plan noté B) se placent dans les creux laissés par les atomes de la première couche, réalisant ainsi un second pavage de losanges décalé par rapport au premier : les centres des sphères viennent se projeter sur les centres des petits triangles équilatéraux en lesquels chaque losange du plan de base peut être découpé [figure 6.3].



vue de dessus [plan (0,0,1)]



vue de côté [plan (0,1,0)]



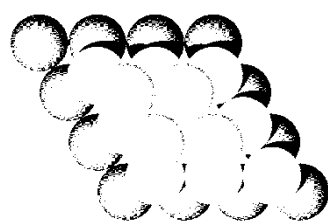
réseau de points

Figure 6.3 – Pavage hexagonal des plans A et B

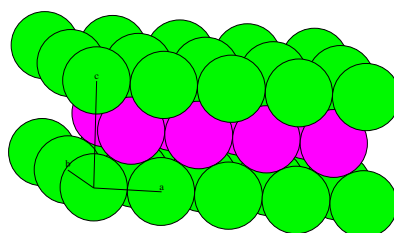
Les atomes de la **troisième couche** (leur centre est matérialisé par un petit carré) s'insèrent une nouvelle fois dans les creux laissés par ceux de la seconde couche. Deux possibilités sont envisageables :

⚠ Bien noter qu'il n'existe pas de *réseau hc*, mais une *structure cristalline hc*. Le réseau cfc est en revanche un des 14 réseaux de BRAVAIS.

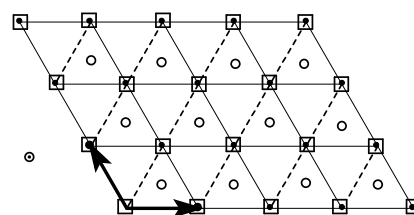
- soit les centres des atomes se projettent sur ceux des atomes de la première couche. Nous obtenons alors un empilement du type ABAB... [figure 6.4] qui définit la *structure hexagonale compacte hc*,
- soit les centres des atomes se projettent sur les centres des petits triangles équilatéraux en lesquels on peut découper les losanges du plan formé par les atomes de la seconde couche [figure 6.5].



vue de dessus [plan (0,0,1)]

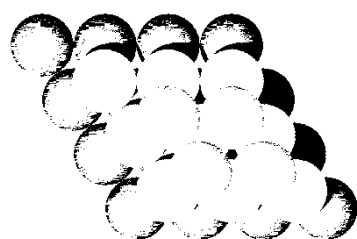


vue de côté [plan (0,1,0)]

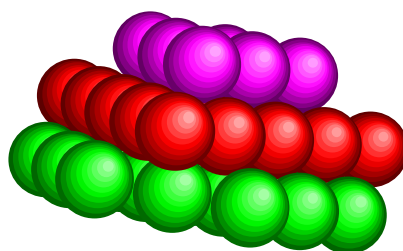


réseau de points

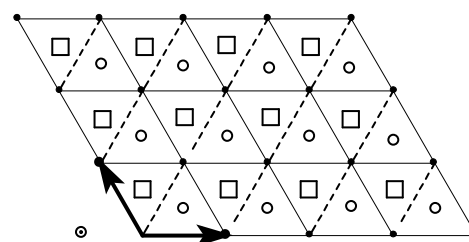
Figure 6.4 – Structure hexagonale compacte



vue de dessus



vue de côté



réseau de points

Figure 6.5 – Structure cubique faces centrées

Si un quatrième plan est envisagé, les sphères sont situées à la verticale des sphères du plan A. Il s'agit alors d'un empilement du type ABCABC... qui définit le *réseau cubique faces centrées* (cfc ou CF) de la classification de BRAVAIS.

Observons que les structures hexagonale compacte (hc) et cubique faces centrées (cfc) sont issues du même mode de remplissage de l'espace et possèdent donc de nombreuses caractéristiques communes.

Coordinance

Compte tenu du mode de placement des sphères, nous avons obtenu les structures les plus compactes possibles. Chaque sphère est manifestement entourée de 12 sphères tangentes, à la même distance. Nous dirons que la **coordinance** de chaque sphère (donc ici, de chaque motif) est égale à **12**. Pour les corps simples, il s'agit de la plus grande valeur observée.

NOTE : il existe d'autres types d'arrangements compacts, mais moins répandus dans la nature.

1.2. Structure cubique faces centrées

Le cuivre, l'argent, l'or, le plomb, l'aluminium, le fer γ cristallisent dans cette structure. **Seule cette structure est à connaître** (il faut savoir la décrire sous forme d'empilement de mailles ou d'empilements de plans de compacité maximale).

Description

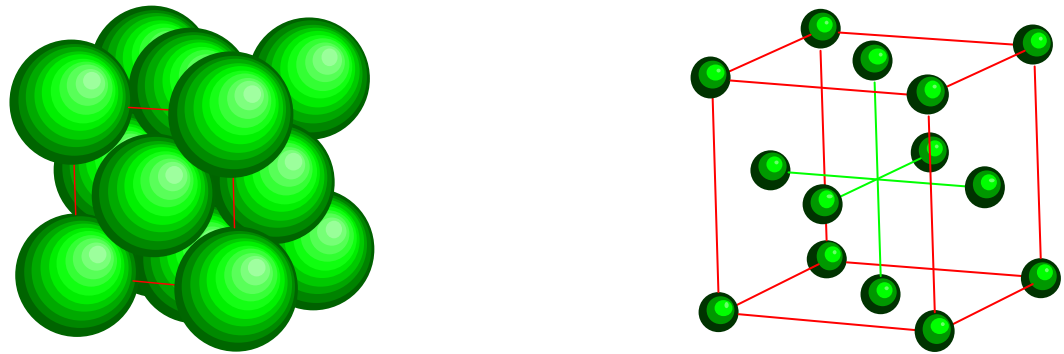


Figure 6.6 — Structure cubique faces centrées, maille cubique

La maille conventionnelle de description ayant la plus grande symétrie est un cube de côté a (paramètre de maille) – **figure 6.6**.

NOTE : rappelons que la maille unitaire est un rhomboèdre de côté $a/2$, construit sur le polyèdre ayant pour sommets deux sommets opposés du cube et les centres des trois faces du cube ayant l'un des sommets en commun [**figure R10.7**, chapitre précédent].

⚡ Ce n'est donc **pas** une maille élémentaire.

La maille cubique compte quatre motifs ⚡ situés :

- aux sommets du cube : chaque sommet appartient à huit mailles, donc compte pour $1/8$ en propre. Il y a donc, en propre, dans la maille *un* « motif sommet ».
- aux centres des faces du cube : chaque face appartient à deux mailles juxtaposées, donc compte pour $1/2$ en propre. Il y a donc, en propre, *trois* « motifs face ».

Les plans de peuplement ABC sont orthogonaux à la diagonale du cube [ce sont les plans d'indice de MILLER $(1,1,1)$, en grisé sur la **figure 6.7**]. Comme le montre la vue compacte, les sphères sont tangentes le long de la diagonale d'une face du cube.

Divers modes de représentation peuvent être utilisés, dont la représentation perspective compacte ou éclatée [**figures 6.6** et **6.7**]. Il est souvent intéressant d'effectuer, sur un plan bien choisi, une *projection cotée* des motifs du système. Nous obtenons ainsi les représentations [**figure 6.8**] selon les plans $(0,0,1)$ et $(1,1,1)$.

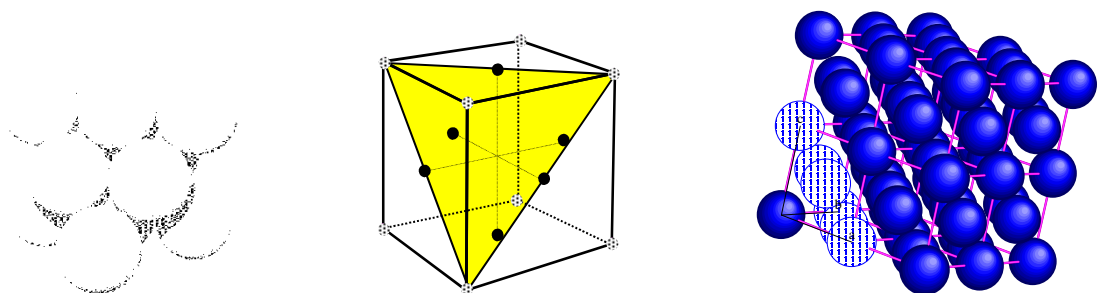


Figure 6.7 – Vues selon le plan $(1,1,1)$ de la structure cfc

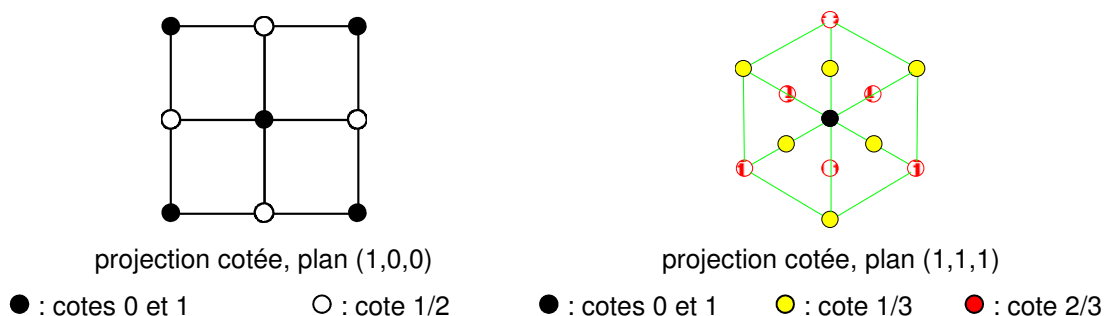


Figure 6.8 – Projections cotées de la maille conventionnelle cfc

Compacité, masse volumique**Compacité d'une structure cristalline**

La compacité est le rapport du volume des particules incluses dans la maille au volume de celle-ci. Elle mesure le taux de remplissage de l'espace.

Le mode de construction implique la tangence des sphères le long d'une diagonale de face, ce qui permet d'écrire la relation $4R = a\sqrt{2}$ entre le paramètre de maille et le rayon R des sphères.

La maille de volume a^3 contient **quatre sphères** de rayon R . Nous en déduisons l'expression de la compacité C :

$$C = \frac{V_{\text{motifs}}}{V_{\text{maille}}} = 4 \times \frac{4}{3} \pi R^3 \times \frac{1}{a^3} = \pi \frac{\sqrt{2}}{6} \approx 0,74$$

La masse volumique est calculée, par exemple dans la maille cubique. Si $\mathcal{M}_m$ représente la masse molaire atomique du métal et N_A la constante d'AVOGADRO, elle est obtenue en divisant la masse des motifs, soit $4\mathcal{M}_m/N_A$ par le volume de la maille.

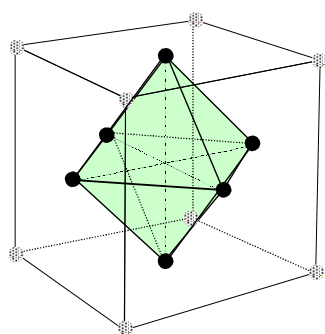
Cavités du cristal

✂ On abrège souvent en « cavité octaédrique » ou « cavité tétraédrique »...

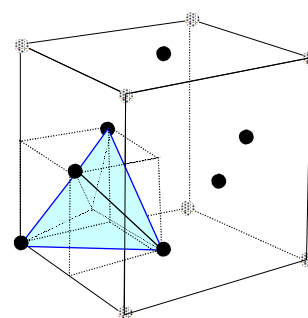
Compte tenu de la valeur de la compacité, il existe entre les motifs de la place dans la structure. Il y a donc des *cavités* particulières qui peuvent éventuellement être peuplées. Nous nous limitons aux cavités de symétrie importante, à savoir les cavités à **symétrie octaédrique** et à **symétrie tétraédrique** ✂.

Cavités à symétrie octaédrique

Elles sont situées au milieu des arêtes et au centre du cube [figure 6.9]. Cette dernière appartient en propre à la maille. Les milieux des arêtes, au nombre de douze, appartiennent chacun à quatre mailles, ce qui fait, en propre, **quatre cavités octaédriques par maille cubique**.



cavité à symétrie octaédrique



Cavité à symétrie tétraédrique

Figure 6.9 – Cavités de la structure cristalline cfc

Il est important de connaître l'*habitabilité* de la cavité, autrement dit le rayon maximal R_{octa} d'une particule sphérique qui viendrait s'insérer entre les motifs sans déformation de la structure.

Toutes les cavités sont bien sûr équivalentes. Considérons, par exemple, celle dont le centre est situé au milieu d'une arête. Si la particule sphérique insérée dans la cavité est tangente aux atomes sommets et à l'atome centre de la face, nous pouvons écrire la relation $2R_{\text{octa}} + 2R = a$, soit :

$$\frac{R_{\text{octa}}}{R} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,41$$

Dans le cas du fer γ , pour lequel nous prenons le rayon R de l'atome égal à 124 pm, le rayon maximal de la particule qui peut s'insérer dans le cristal sans déformation est $R_{\text{octa}} = 51 \text{ pm}$. Des atomes d'hydrogène (dont le rayon vaut 37 pm) peuvent s'insérer sans déformation. En revanche, l'insertion d'atomes d'azote (de rayon 70 pm) ou de carbone (de rayon 77 pm) entraîne une déformation importante du cristal. Le fer *nitruré* ou *carburé* (la fonte) est nettement plus fragile que le fer pur.

Cavités à symétrie tétraédrique

Les centres des cavités tétraédriques sont situés aux centres des huit petits cubes en lesquels nous pouvons découper le cube d'arête a [figure 6.9]. Il y a donc **huit cavités tétraédriques par maille cubique**, soit le double du nombre de cavités octaédriques.

NOTE : nous retrouvons facilement la position des centres des cavités tétraédriques en considérant le mode d'empilement compact : ils sont aux centres des tétraèdres engendrés par trois atomes d'une couche et un atome de la couche supérieure. À chaque atome du cristal correspondent par conséquent deux cavités tétraédriques, l'une située au-dessus, l'autre au-dessous de l'atome.

Pour déterminer l'habitabilité de la cavité, calculons d'abord la distance entre le centre d'un des tétraèdres et les sommets de celui-ci. Pour cela, le plus simple est de remarquer que ce tétraèdre est inscrit dans un cube de côté $a/2$ et que le centre du tétraèdre est confondu avec le centre du petit cube en question. La longueur de la grande diagonale d'un cube d'arête x valant $x\sqrt{3}$, la distance d'un sommet au centre du tétraèdre vaut :

$$d(\text{sommet, centre}) = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

NOTE : la distance entre le sommet et le centre d'un tétraèdre d'arête y vaut $y\sqrt{3}/2$.

L'habitabilité de la cavité (définie par la valeur $R_{\text{tétra}}$ du rayon maximal de la particule sphérique qui viendrait s'insérer entre les motifs sans déformation de la structure) est alors donnée par la relation $R + R_{\text{tétra}} = a\sqrt{3}/4$. Nous en déduisons :

$$\frac{R_{\text{tétra}}}{R} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,22$$

La taille des cavités tétraédriques est donc nettement plus faible que celle des cavités octaédriques (pour le fer γ : $R_{\text{tétra}} = 28 \text{ pm}$). L'insertion spontanée d'une particule dans une cavité tétraédrique est par conséquent peu favorable. En revanche, la présence de particules dans ces cavités (piégées lors de la cristallisation du métal, par exemple) provoquera une grande fragilité du solide.

1.3. Lecture : structure hexagonale compacte

RAPPEL : la description de cette structure n'est pas à connaître.

Les métaux alcalino-terreux et de nombreux métaux de transition adoptent la structure cristalline de type « hexagonal compact ».

Comme son nom l'indique [figures 6.10 et 6.11], elle appartient à la famille des structures « hexagonales ».

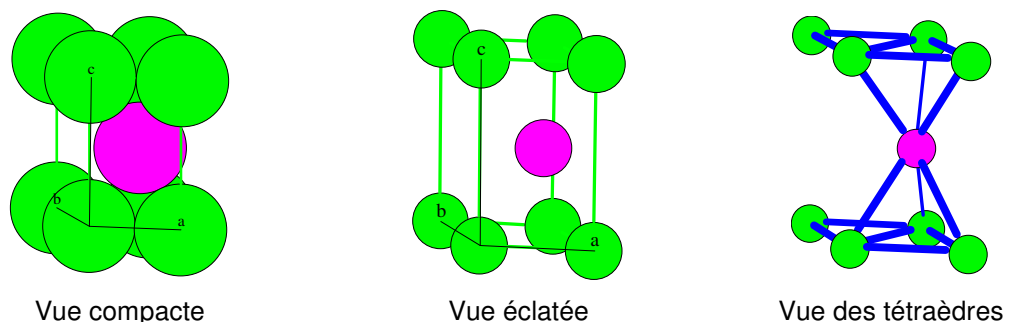


Figure 6.10 – Maille hexagonale

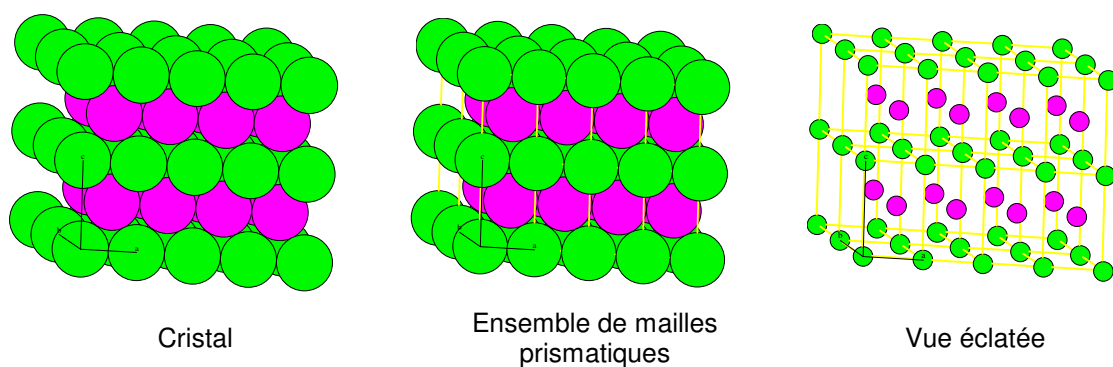


Figure 6.11 – Structure hexagonale compacte : vue de côté [plan (0,1,0)]

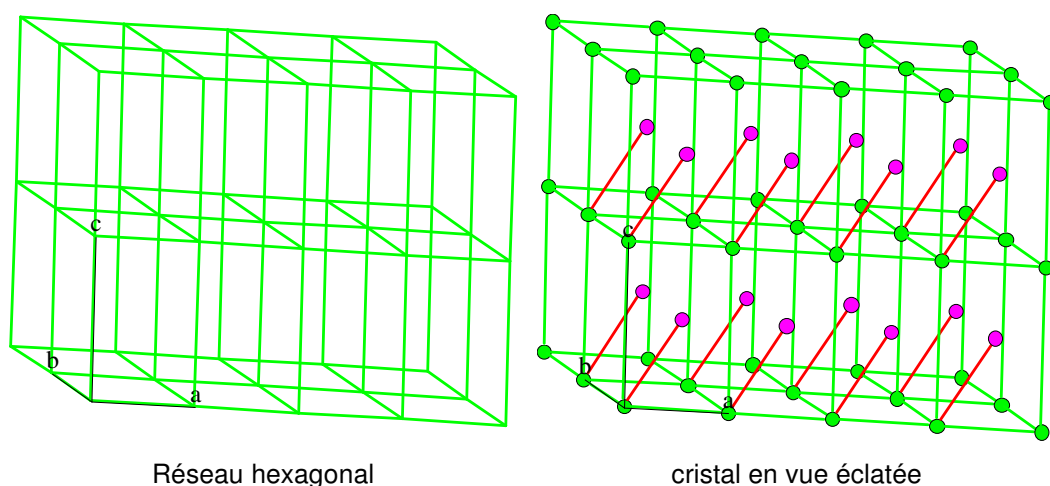


Figure 6.12 – Structure hexagonale compacte

Nous pouvons la décrire [figure 6.12] comme la superposition :

- d'un réseau hexagonal décrit par une maille prismatique droite, de hauteur c , à base losange de côté a , construite sur les vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ — figure de gauche,
- d'un motif constitué de deux atomes dont les positions relativement aux vecteurs de base sont $(0,0,0)$ — dans le plan A — et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ — dans le plan B.

La maille ainsi définie est alors une maille primitive puisqu'elle ne contient qu'un nœud et un seul motif composé. La répétition de cet ensemble par translation {maille + motif double} permet d'engendrer le cristal [figure 6.13].

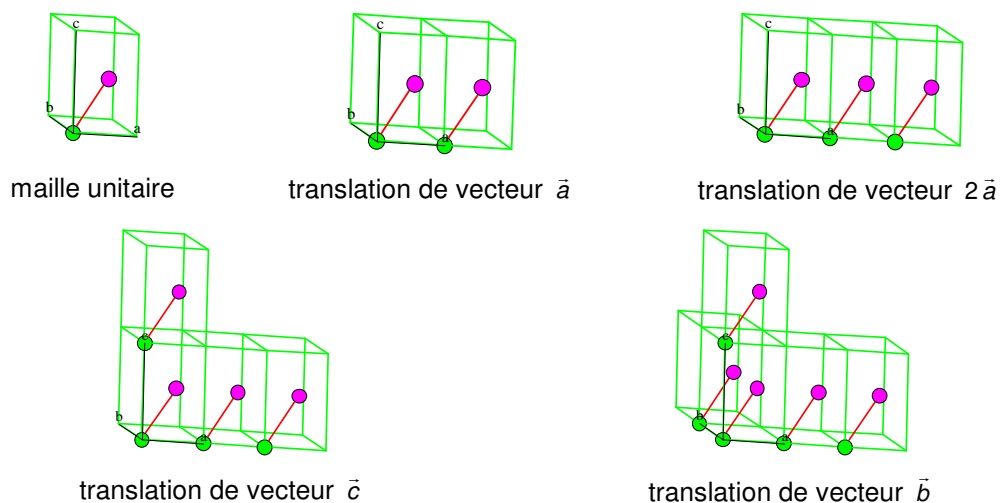


Figure 6.13 – Construction pas à pas du cristal

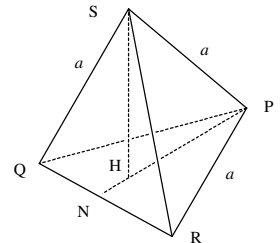
Signalons que par deux rotations d'angle $2\pi/3$ nous retrouvons les hexagones obtenus lors du peuplement de l'espace

Pour déterminer les paramètres géométriques de la structure hc, raisonnons dans un modèle de sphères parfaites au contact, situées aux sommets du tétraèdre PQRS. Par construction, la tangence des sphères le long des arêtes des losanges du plan A entraîne la relation $a = 2R$. De plus, il y a tangence des sphères disposées sur deux plans successifs A et B, ce qui impose une condition entre a et c . Pour l'obtenir, utilisons les propriétés géométriques du tétraèdre PQRS.

Dans le triangle de base, la hauteur du triangle équilatéral PQR de côté a vaut $PN = a\sqrt{3}/2$. Le centre H du triangle PQR est situé aux $2/3$ de la hauteur PN soit à la distance du sommet $PH = a/\sqrt{3}$.

En écrivant que le triangle SHP est rectangle ($SP^2 = SH^2 + HP^2$) nous trouvons la relation :

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{2/3} \approx 1,63$$



Le rapport c/a a été mesuré pour diverses espèces qui adoptent la structure hc :

- pour le magnésium, nous mesurons $c/a = 1,62$. Cette valeur est très proche de la valeur obtenue en supposant que les atomes sont des sphères au contact.
- pour le titane ($c/a = 1,59$) et pour le cadmium ($c/a = 1,89$) les écarts sont importants. Dans le cadre d'une description de la structure par empilement, les motifs ne sont plus des sphères mais des ellipsoïdes, aplatis dans le cas du cadmium, étirés dans le cas du titane.

Compacité, masse volumique

Calculons la compacité du système dans la maille prismatique. La surface de base est celle du losange de côté a , donc l'aire de la surface de base vaut $a^2 \sin(\pi/3)$.

Le volume de la maille prismatique à base losange vaut dès lors : $V = a^2 \cdot c \frac{\sqrt{3}}{2}$

La valeur de la compacité C s'obtient en divisant le volume des deux atomes appartenant à la maille par le volume de cette maille. Tous calculs faits : $C = \pi\sqrt{2}/6$, valeur évidemment identique à celle de la structure cfc compte tenu de la similitude des modes d'empilement.

Nous pouvons aussi calculer la masse volumique comme précédemment.

Cavités de la structure hc

Nous signalons simplement les points essentiels.

Le cristal possède des cavités tétraédriques et des cavités octaédriques comparables à celles mises en évidence dans la structure cfc. Compte tenu de l'analogie structurale qui existe entre les deux systèmes, nous admettons que la taille des cavités de la structure hc prend la même valeur que pour les cavités correspondantes de la structure cfc. Pareillement nous admettons que le nombre de cavités octaédriques est le même que le nombre de motifs présents dans la maille, soit deux. Il y a aussi deux fois plus de cavités tétraédriques, soit quatre, que de motifs dans la maille.

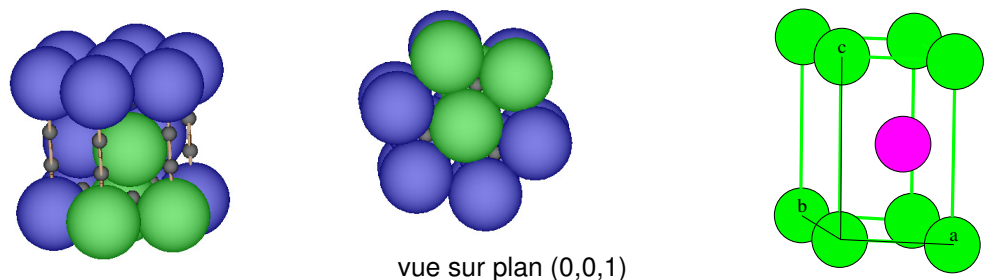


Figure 6.14 – Cavités tétraédriques en structure hexagonale compacte

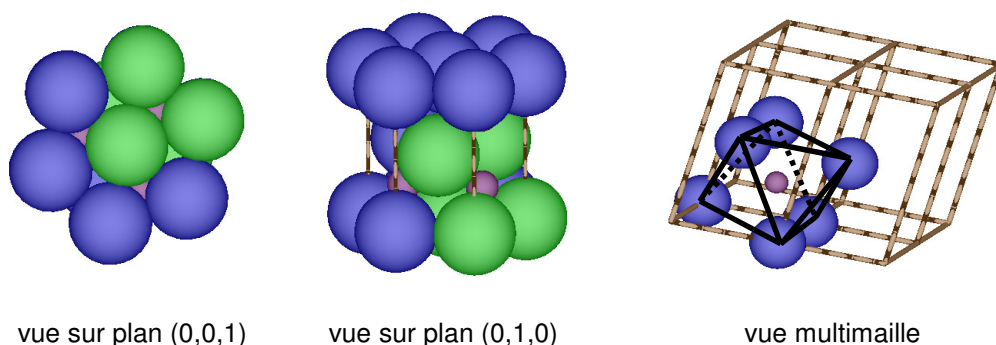


Figure 6.15 – Cavités octaédriques en structure hexagonale compacte

1.4. Lecture : structure cubique centrée

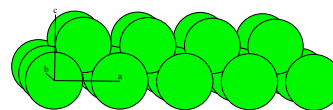
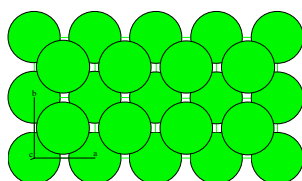
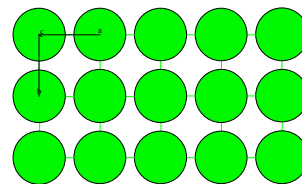
Les métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que quelques métaux de transition comme le fer α cristallisent dans ce type de système. En accord avec le fait que ces structures sont moins compactes, il est à signaler que les métaux correspondants (comme le sodium) sont plus fragiles et plus malléables.

Précisons que cette structure n'a pas à être connue.

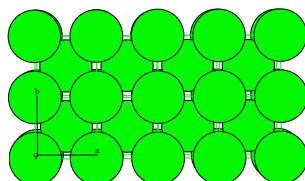
Construction par empilement

Il s'agit d'une structure moins compacte que les précédentes, que nous pouvons aussi engendrer à l'aide de plans d'accumulation de sphères rigides.

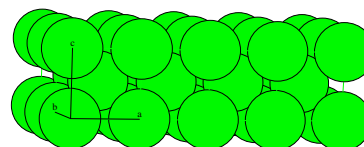
- Dans un premier temps, réalisons un pavage du plan A en plaçant les sphères indéformables de rayon R aux sommets de carrés de côté a , avec $a > 2R$.
- REMARQUE : les sphères ne sont donc pas en contact dans le plan A.
- Plaçons ensuite, dans les creux laissés par les sphères du plan A, d'autres sphères. Leurs centres, tous situés dans un plan noté B, parallèle au plan A, se projettent sur les centres des carrés du plan initial.



- Le troisième plan est obtenu en plaçant les sphères dans les creux laissés par les sphères du plan B, donc rigoureusement au-dessus des sphères du plan A.



vue de dessus – plan (0,0,1)



vue de côté – plan (0,1,0)

Coordinance

L'empilement cubique obtenu, de type ABABAB... est par construction moins compact que les précédents. Ici, les sphères sont tangentes le long de la grande diagonale du cube ayant pour arête le côté a du carré de base. Chaque sphère est donc entourée par huit autres sphères en contact : la coordinaire est de **huit**.

Description de la structure cubique centrée

La structure cubique centrée est conventionnellement associée au réseau de BRAVAIS de type CI mais elle est souvent notée par ses initiales françaises cc. La *maille multiple* de symétrie maximale (maille conventionnelle) est un cube d'arête a . Chaque « motif-sommet » appartient à huit mailles et le « motif-centre » est propre à la maille. La maille contient par conséquent *deux* motifs (la multiplicité vaut deux).

NOTE : la maille primitive, ne contenant qu'un seul atome, est délicate à représenter. Il s'agit d'un rhomboèdre qui est construit à partir d'un sommet du cube et des centres de trois cubes n'ayant en commun que ce sommet. Elle ne possède pas la symétrie maximale du cristal (d'ordre quatre) et n'est donc pas utilisée.

Compacité

La compacité se calcule de la même façon que pour les structures précédentes. Compte tenu de la condition de tangence des sphères, nous obtenons :

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \pi \frac{\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$$

Cette valeur est inférieure à celle des structures hc et cfc. Rappelons que la coordinence vaut huit (les centres des plus proches voisins sont à la distance $d_{\min} = 2R = a\sqrt{3}/2$). Il y a aussi six atomes voisins à la distance a .

Interstices de la structure cc

Il n'y a pas dans ce système de sites de symétrie parfaite. Nous distinguons néanmoins des sites octaédriques et tétraédriques déformés.

2. QUELQUES CORPS SIMPLES NON MÉTALLIQUES

2.1. Exemple de structure covalente : le diamant

Dans cette structure nous trouvons des atomes de carbone. Chacun d'eux est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre autres atomes de carbone, qui engagent avec l'atome de référence quatre liaisons C–C de covalence, analogues à celles que nous trouvons dans les composés organiques [figures 6.16 et suivantes]. La plus courte distance entre deux atomes de carbone est de 154 pm.

Description de la structure

Différentes descriptions sont envisageables.

Première approche

Le second réseau est l'image du premier par la translation de vecteur $(1/4, 1/4, 1/4)$

La structure diamant résulte de l'imbrication de deux réseaux de points cfc décalés d'un quart de grande diagonale $\frac{a}{4}$. Le motif est alors un atome de carbone, situé sur un nœud de chacun des réseaux de points. Le cristal est représenté en vues compacte et éclatée à la **figure 6.16**.

Deuxième approche

Nous considérons un réseau de points de type cfc. Chaque nœud porte un atome de carbone. Des atomes supplémentaires sont situés aux centres de la moitié des sites tétraédriques, en alternance.

NOTE : la structure diamant est analogue à la structure blende (page 21) où tous les atomes seraient identiques.

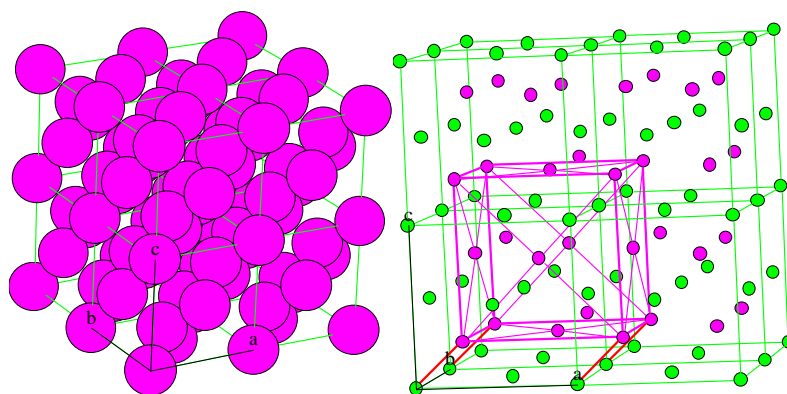


Figure 6.16 – Structure diamant

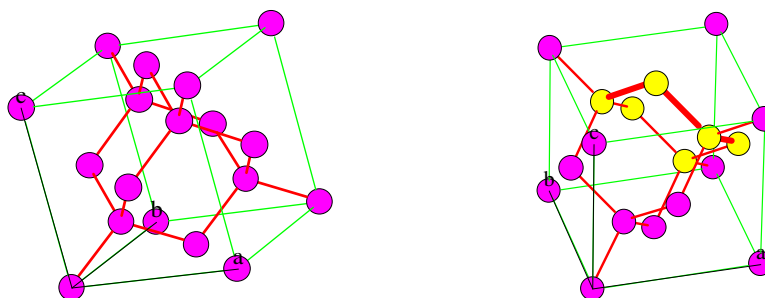


Figure 6.17 – Coordinence tétragonale dans le diamant

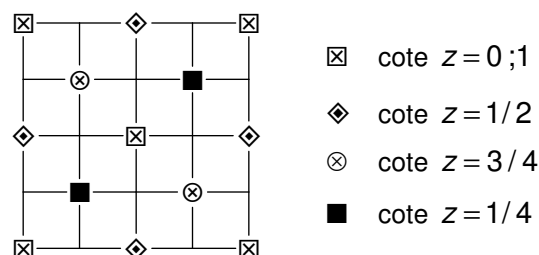
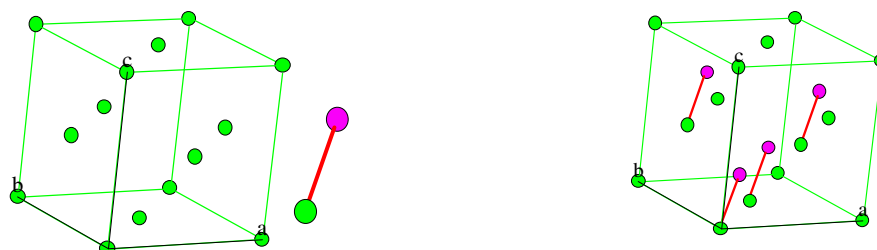


Figure 6.18 – Cristal de diamant : projection cotée sur le plan (0,1,0)

Troisième approche

Considérons un réseau de points cfc ; le motif est alors un **motif double**, formé de deux atomes de carbone situés aux points de coordonnées $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Le premier atome du motif est donc situé aux nœuds du réseau cfc (un sommet et les trois centres de faces qui ont ce sommet en commun) et le second dans les sites tétraédriques correspondants [figure 6.19].

Figure 6.19 – maille *cf* et motif composé

Cette description géométrique est la plus simple à mémoriser, mais il convient surtout de noter la grande analogie structurale qui existe entre le diamant et les molécules hydrocarbonées. En effet, nous retrouvons dans l'enchaînement des atomes de carbone des motifs de type *cyclohexane* en conformation chaise [figure 6.17].

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.

2.2. Structure covalente plus complexe : le graphite hexagonal

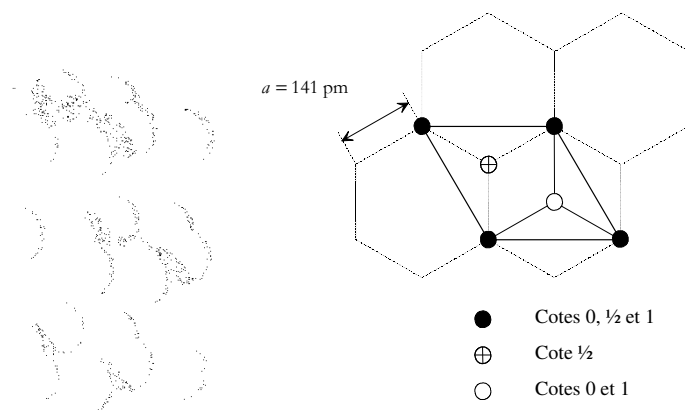


Figure 6.20 – Cristal de graphite

Le graphite hexagonal est constitué de feuillets parallèles d'atomes de carbone.

- Au sein de chaque feuillet, les atomes sont liés par des liaisons de covalence délocalisées, analogues à celles que l'on rencontre dans le benzène. Chaque feuillet peut être considéré comme une macromolécule bidimensionnelle formée de cycles aromatiques condensés. Les distances $d(\text{C} - \text{C})$ au sein d'un feuillet sont identiques et égales à 141 pm.
- Les différents feuillets interagissent par des forces de VAN DER WAALS, faisant intervenir l'interaction des électrons délocalisés d'un feuillet avec les noyaux des atomes de carbone des feuillets les plus proches. Les distances entre feuillets sont nettement plus élevées, de l'ordre de 335 pm [figure 6.20].

Par conséquent, le graphite peut aussi bien être classé dans la famille des cristaux covalents que des cristaux macromoléculaires.

Les propriétés physiques et chimiques du graphite sont en accord avec la description précédente :

- les cristaux sont clivables, il est observé des glissements entre les différents feuillets.
- le graphite est un cristal anisotrope, la conduction électrique est 200 fois plus forte dans une direction parallèle à un feuillet que dans la direction orthogonale.

3. STRUCTURES IONIQUES BINAIRES

Dans un premier temps, nous assimilons les ions à des sphères indéformables de rayon donné. C'est le modèle du système ionique parfait, justifié par l'observation de cartes de densité électronique [cf chapitre précédent]. La confrontation à la réalité sera envisagée par la suite.

3.1. Modes de description

Les systèmes ioniques binaires sont décrits de plusieurs manières.

À partir du « cristal hôte » des anions

Les anions, en général plus volumineux que les cations, constituent un « cristal hôte ». Les cations s'insèrent dans les sites de ce cristal en respectant des contraintes purement géométriques (des contraintes électroniques peuvent aussi intervenir mais elles ne sont pas envisagées ici). Les ions de signes opposés sont en contact, de sorte que l'interaction attractive soit la plus forte possible. Les anions constituant le cristal hôte ne sont alors pas tangents. La proportion anions/cations dans la structure cristalline est bien entendu régie par la règle de neutralité électrique.

À l'aide de deux structures ioniques imbriquées

Une autre description des systèmes ioniques est envisageable. Elle consiste à considérer que les cations forment un premier assemblage et que les anions en forment un second que nous positionnons par rapport au premier.

Par utilisation d'un motif composé, électriquement neutre

Nous considérons un réseau de translation et nous positionnons aux nœuds du réseau un motif électriquement neutre constitué des différents ions qui composent la structure. C'est cette approche que nous privilégions, toujours dans le but de diminuer l'effort de mémorisation.

Les structures ioniques portent un nom générique, celui d'un composé chimique qui cristallise dans la structure correspondante. C'est pourquoi il est fait état, par exemple, de la « structures NaCl ». En nous limitant aux instructions du programme officiel, nous allons nous intéresser à la description géométrique des systèmes ioniques les plus courants : chlorure de sodium NaCl, chlorure de césium CsCl, sulfure de zinc ZnS (blende) et fluorure de calcium CaF_2 (fluorine), obtenus soit par remplissage des sites d'un assemblage de type cubique (simple ou CF) hôte d'anions, soit par apposition d'un motif multiple sur un réseau de translation cubique (simple ou CF).

Il faut savoir que de nombreuses autres structures binaires existent, de même que des structures ternaires comme le spinelle déjà mentionné.

3.2. Structure NaCl : coordinence 6-6

Quelles que soient les conditions, le chlorure de sodium cristallise dans la structure géométrique qui porte son nom. Signalons que de nombreux oxydes métalliques de formule brute MO cristallisent dans cette structure, l'ion oxyde O^{2-} étant relativement petit ($r_{\text{O}^{2-}} = 126 \text{ pm}$).

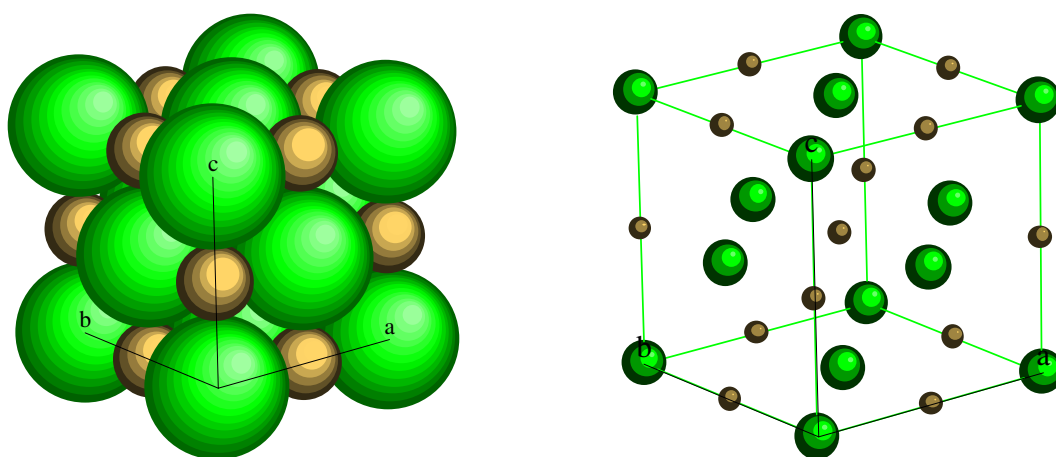


Figure 6.21 – Cristal de chlorure de sodium : vues compacte et éclatée

Description de la structure*À partir de l'assemblage hôte des anions*

Les anions occupent les nœuds d'un réseau de translation *cubique faces centrées* et les cations occupent les *cavités octaédriques* de la structure, au centre du cube et aux milieux des arêtes. La maille conventionnelle a pour arête a (paramètre de maille).

NOTE : nous pouvons aussi bien considérer que les anions occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées et que les cations occupent les nœuds d'un deuxième réseau cfc, obtenu par une translation de vecteur $\vec{T} = \frac{1}{2}\vec{a}_1$.

La maille cubique anionique [figure 6.21] contient :

- quatre anions : huit « anions-sommets » appartenant chacun à huit mailles soit un anion-sommet en propre et six « anions-centre de face », appartenant chacun à deux mailles soit trois anions-face en propre,
- quatre cations dans les quatre cavités octaédriques : un au centre du cube et douze aux milieux des arêtes, comptant chacun pour un quart [figure 6.22].

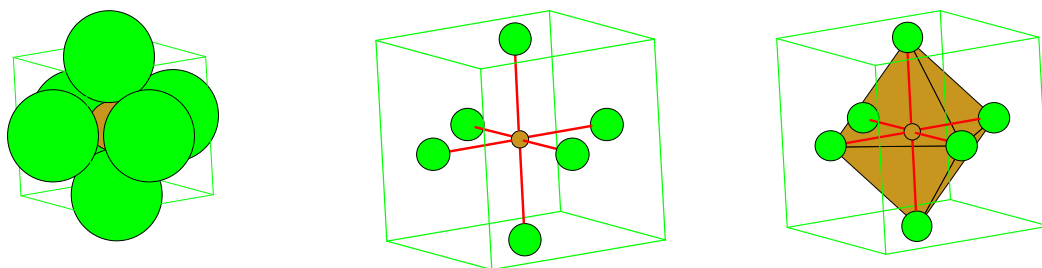
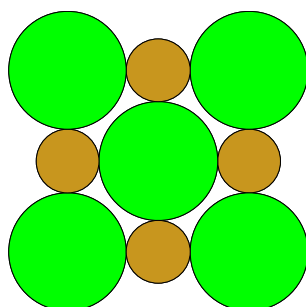


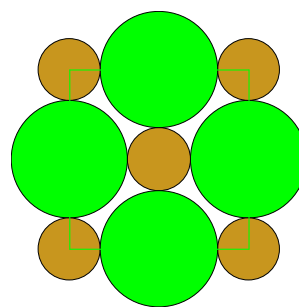
Figure 6.22 – Coordinence octaédrique d'un ion sodium

La stœchiométrie et la neutralité électrique sont bien respectées et il y a quatre motifs NaCl par maille. Chaque cation est alors, par construction, entouré de manière octaédrique par six anions de signe opposé, à la distance $a/2$. Comme les réseaux cfc des anions et des cations sont équivalents, il s'agit bien d'une coordinence 6-6.

Le long d'une arête, les cations sont tangents aux anions et la relation $r_+ + r_- = a/2$ est donc toujours vérifiée.



vue dans le plan (1,0,0)



vue dans le plan parallèle de cote 1/2

Figure 6.23 – Cristal de chlorure de sodium : tangence des ions de signes opposés

Utilisation d'un motif composé, électriquement neutre

Considérons un réseau de translation de type CF. La maille conventionnelle est un cube d'arête a . Le motif est double, constitué d'un ion sodium et d'un ion chlorure. Nous pouvons envisager plusieurs motifs différents :

- un motif Cl–Na constitué d'un ion chlorure de coordonnées (0,0,0) dans la base sur laquelle la maille cubique est construite et d'un ion sodium de coordonnées $(\frac{1}{2}, 0, 0)$,
- un motif Cl–Na constitué d'un ion chlorure de coordonnées (0,0,0) et d'un ion sodium de coordonnées $(0, 0, \frac{1}{2})$,
- un motif Cl–Na constitué d'un ion chlorure de coordonnées (0,0,0) et d'un ion sodium de coordonnées $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Bien entendu, nous pouvons sans difficultés inverser les positions des deux ions dans le motif.

La figure 6.24 page suivante présente le réseau de translation et la structure obtenue par application du deuxième motif sur 4 nœuds de la maille. Nous laissons le soin au lecteur de

vérifier que l'utilisation des autres motifs proposés permet de retrouver la structure cristalline.

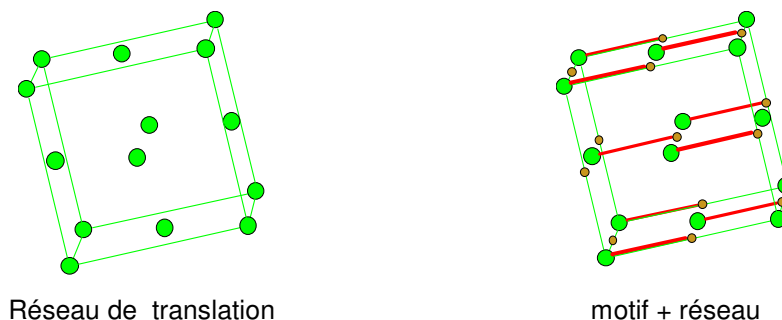


Figure 6.24 – Cristal de chlorure de sodium : réseau cf et motif composé

Condition limite de stabilité de la structure NaCl

La condition critique est réalisée lorsque les anions sont tangents sur la diagonale de face de leur « cristal », ce qui donne $4r_- = a\sqrt{2}$. Nous en déduisons la condition limite :

$$x_{\text{lim}} = \frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,41$$

Par conséquent, la condition de stabilité est donnée par : $x \geq \sqrt{2} - 1$

- REMARQUE : si le rapport des rayons ioniques dépasse la valeur $\sqrt{3} - 1$, la structure stable devient la structure CsCl étudiée plus loin. En effet, autour d'un cation relativement volumineux peuvent désormais s'organiser huit anions. Ainsi l'interaction attractive entre anions et cations devient-elle plus importante, ce qui stabilise le système.

La condition de stabilité est vérifiée pour le chlorure de sodium : avec $r_{\text{Na}^+} = 98 \text{ pm}$ et $r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}$ nous trouvons $x_{\text{NaCl}} = 0,54$

La compacité maximale du système est importante et les impuretés peuvent très difficilement s'insérer entre les ions.

3.3. Lecture – Structure blende (sphalérite) : coordination 4-4

Le sulfure de zinc ZnS existe sous deux variétés allotropiques : la *blende* et la *würtzite*. Ces deux structures, dérivées respectivement de la structure cf et de la structure hc par remplissage de la moitié des cavités tétraédriques des structures anioniques hôtes correspondantes, présentent de nombreuses analogies.

Description de la structure blende

À partir du « cristal hôte » des anions

Les anions – ici les ions sulfure – occupent les nœuds d'un réseau cf et les cations – ici les ions zinc(II) – occupent la moitié des cavités tétraédriques de l'assemblage anionique, soit alternativement quatre des centres des huit petits cubes en lesquels on peut découper le cube de base de l'assemblage anionique [figure 6.25].

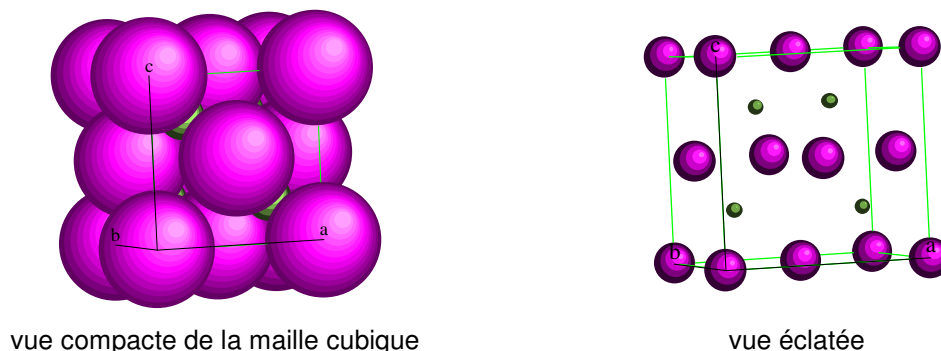


Figure 6.25 – Cristal de blende : vues compacte et écartée de la maille cubique

Nous constatons que la structure diamant est une structure de type blende où les atomes seraient tous identiques.

Nous pouvons aussi représenter la maille cubique en effectuant des coupes plan par plan [figure 6.26] :

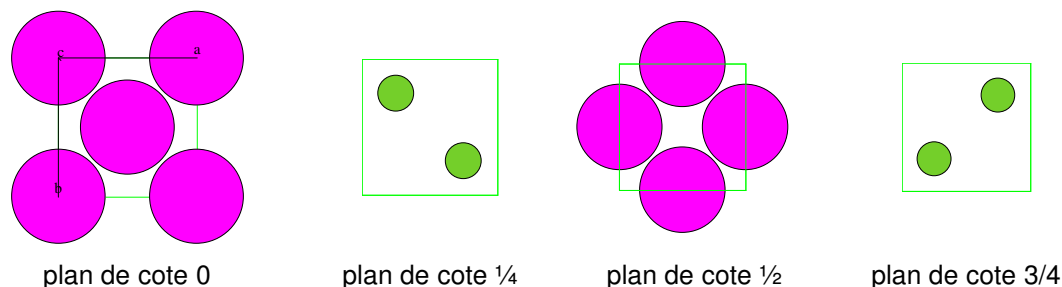


Figure 6.26 – Cristal de blende : vues plan par plan, parallèles au plan $[0,0,1]$

NOTE : nous pouvons aussi bien considérer que les anions occupent les nœuds d'un premier réseau *CF* et que les cations occupent les nœuds d'un autre réseau *CF* obtenu par translation de vecteur $\vec{T} = \frac{1}{4}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$.

La maille cubique *cf* de la structure anionique contient alors quatre groupes ZnS. Chaque ion est entouré de manière tétragonale par quatre ions de signes opposés et sa coordinence est égale à quatre.

Notons que, par construction, les anions sont tangents aux cations le long de la diagonale du cube.

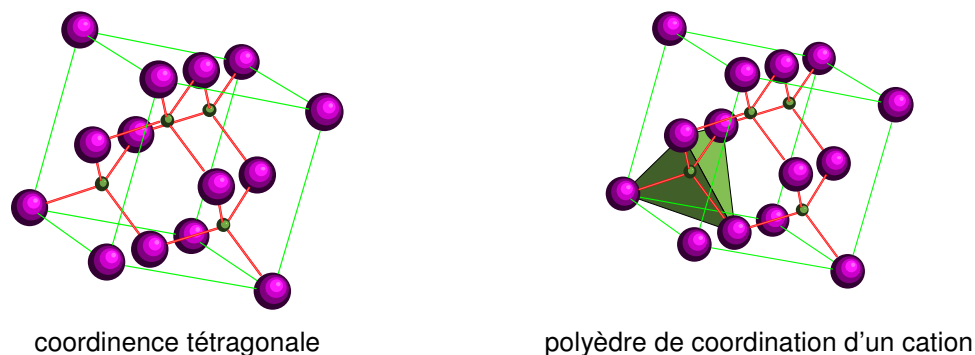


Figure 6.27 – Cristal de sulfure de zinc, coordinence tétragonale

Utilisation d'un motif composé, électriquement neutre

Considérons un réseau de translation de type *cf*. La maille conventionnelle est un cube d'arête a . Le motif est double, constitué d'un ion sulfure de coordonnées $(0,0,0)$ dans la base usuelle ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) et d'un ion zinc de coordonnées $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Nous retrouvons bien la présence de quatre motifs doubles dans la maille conventionnelle (la maille *cf* comporte 4 nœuds). La figure 6.28 illustre ce mode de description.

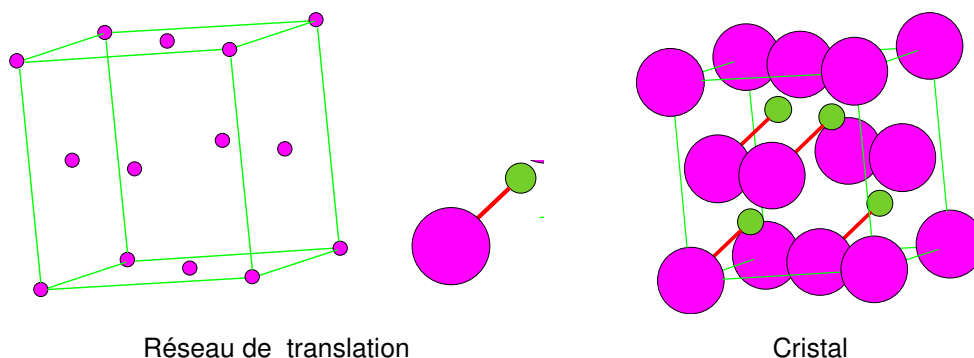


Figure 6.28 – Cristal de sulfure de zinc, vue éclatée

Observons à nouveau la grande similitude des structures blende et diamant : elles ne diffèrent que par la composition du motif.

Condition limite de stabilité de la structure blende

Le remplissage critique est déterminé par le contact entre anions (ils sont alors tangents le long de la diagonale d'une face). La condition $4r_- = a\sqrt{2}$ est alors satisfaite. Nous en déduisons la valeur critique x_{lim} du rapport x des rayons ioniques :

$$x_{\text{lim}} = \frac{r_+}{r_-} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,22$$

La condition de stabilité de la structure blende dans le modèle ionique idéal de sphères indéformables est donnée par l'encadrement suivant :

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq x \leq \sqrt{2} - 1$$



ATTENTION ! Pour le sulfure de zinc, les valeurs des rayons ioniques donnent $x = 83/190 \approx 0,44$. Ce résultat est incompatible avec la condition géométrique et, pourtant, le sulfure de zinc cristallise bien dans la structure qui porte son nom ! L'explication de cette incohérence apparente tient à une modélisation abusive : les ions sulfure, fortement polarisables, sont déformés par la présence des cations Zn^{2+} , petits, fortement chargés et par conséquent fortement polarisants. Le caractère covalent commence alors à devenir important et les considérations géométriques ne peuvent plus seules être invoquées pour rationaliser les structures.

3.4. Lecture – Structure CsCl : coordinence 8-8

Très peu de composés ioniques cristallisent dans cette structure, en particulier aucun oxyde binaire métallique. Seuls les halogénures de césium – excepté le fluorure – cristallisent dans la structure CsCl, dans les conditions ordinaires de température et de pression⁽¹⁾. Cette structure est néanmoins courante pour les composés « intermétalliques » ou les alliages. L'exemple qui donne son nom à la structure géométrique est le chlorure de césium.

Description de la structure CsCl

À partir de l'assemblage anionique

L'assemblage hôte est un système cubique simple de paramètre a . Les anions sont situés aux sommets du cube et les cations aux centres des cubes anioniques, dans une cavité à symétrie cubique.

NOTE : nous pouvons tout aussi bien considérer que les deux réseaux anionique et cationique sont de type cubique simple imbriqués. Le réseau des cations est décalé de celui des anions d'une translation de vecteur $\vec{T} = \frac{1}{2}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$ – figure 6.29 page suivante.

La maille cubique (réseau des anions, **figure 6.29**) contient en propre un anion et un cation, soit un groupe CsCl. La neutralité électrique et la stœchiométrie sont bien respectées.

Chaque cation est alors entouré par huit anions à la distance $a\sqrt{3}/2$ et, comme les réseaux anioniques et cationiques sont équivalents, chaque anion est entouré par huit cations à la distance $a\sqrt{3}/2$. La coordinence de chaque ion prend la valeur 8 annoncée dans le titre.

La **figure 6.32** représente des sections selon plusieurs plans, notamment selon le plan réticulaire (0,1,1). Le cation y est tangent aux anions le long de la grande diagonale du cube et nous en déduisons la relation de contact : $2(r_+ + r_-) = a\sqrt{3}$

⁽¹⁾ Les halogénures de rubidium – fluorure excepté – possèdent cette structure à une pression supérieure à 5000 bars...

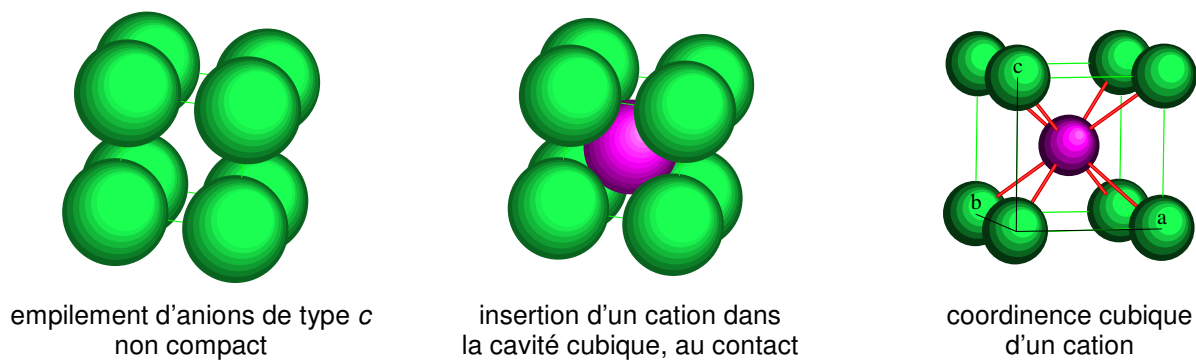


Figure 6.29 – Cristal de chlorure de césium, coordination cubique

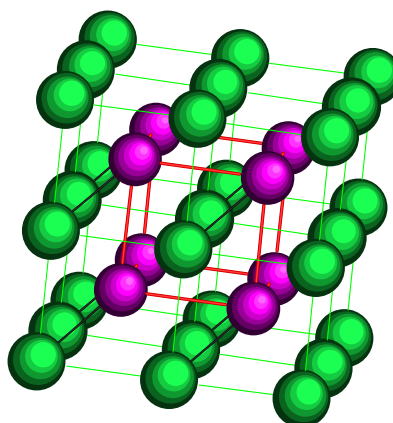


Figure 6.30 – Double réseau anionique et cationique

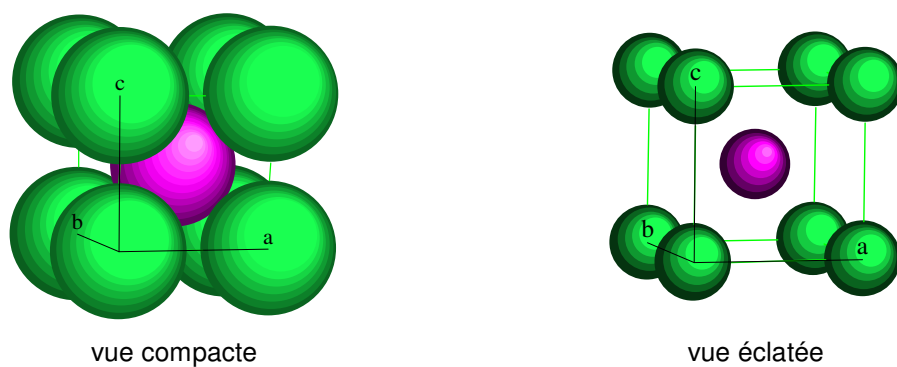


Figure 6.31 – Cristal de chlorure de césium, vues compacte et écartée de la maille cubique

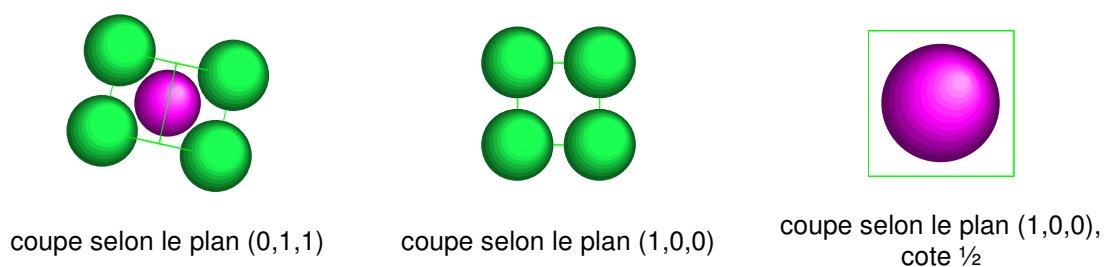


Figure 6.32 – Cristal de chlorure de césium : coupes selon plusieurs plans

Utilisation d'un motif composé, électriquement neutre

Considérons un réseau de translation de type *cp*, cubique simple. La maille conventionnelle est un cube d'arête a , le motif est double, constitué d'un ion chlorure de coordonnées $(0,0,0)$ dans la base usuelle $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ et d'un ion césium de coordonnées $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [figure 6.33].

Nous retrouvons la présence d'un unique motif composé dans la maille cubique qui est ici une maille primitive.

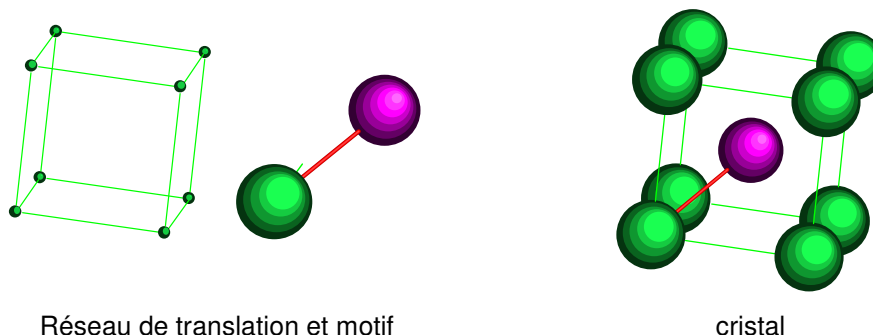


Figure 6.33 – Cristal de chlorure de césium, vue éclatée

Condition limite de stabilité de la structure CsCl

Dans la situation critique, les anions sont tangents le long de l'arête du cube. La condition limite supplémentaire s'écrit :

$$2r_- = a$$

Nous en déduisons la valeur critique du rapport x des rayons ioniques :

$$x_{\text{lim}} = \sqrt{3} - 1 \approx 0,73$$

La condition de stabilité du système, sans interpénétration des anions, avec tangence anion/cation est donc :

$$x \geq \sqrt{3} - 1$$

Si le rapport devient plus petit que la valeur critique, il est nécessaire, pour que le contact anion/cation persiste, que les gros ions se rapprochent et s'interpénètrent. L'énergie du système augmente considérablement et la structure change.

Pour CsCl le rapport x vaut 0,92 et les résultats expérimentaux sont compatibles avec le modèle. Il en est de même pour CsBr ($x = 0,86$) et pour CsI ($x = 0,77$).

NOTE : à $T > 469^\circ\text{C}$, le chlorure de césium prend la structure NaCl (coordination 6/6).

3.5. Lecture – Structure fluorine : un exemple de structure AB_2

La structure fluorine est adoptée par le fluorure de calcium ou fluorure de formule brute CaF_2 . Elle se rencontre pour d'autres fluorures métalliques comme BaF_2 , CdF_2 ou des oxydes comme l'oxyde de thorium ThO_2 .

Description de la structure fluorine

À partir du « cristal » des cations

Il est plus simple ici de considérer le « sous-cristal » des cations comme structure de base où viendront se loger les anions [figure 6.34].

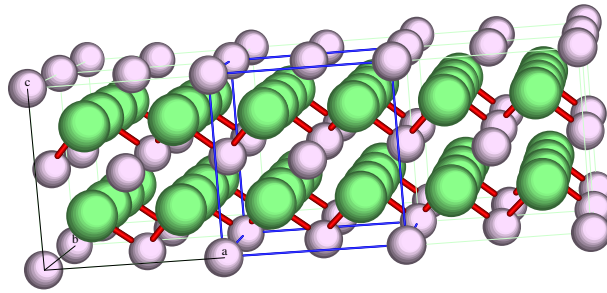


Figure 6.34 – Cristal de fluorure de calcium : ensemble de mailles cationiques

Les cations occupent les nœuds d'un réseau de points *cf* de côté a_+ , très peu compact. Les anions occupent l'ensemble des sites tétraédriques de la structure cationique, c'est-à-dire les centres des huit petits cubes en lesquels on peut découper le cube précédent [figure 6.35]. Chaque maille de cations contient par conséquent quatre groupes CaF_2 .

Chaque anion est donc entouré de manière tétragonale par quatre cations : la coordinence d'un anion est de quatre.

À partir du « cristal hôte » des anions



(a) – vue compacte des mailles anioniques (b) – projection cotée d'une maille cationique

Figure 6.35 – Cristal de fluorine

Le réseau des anions est un système cubique simple, les anions occupent les nœuds du réseau. La maille est cubique d'arête $a_- = \frac{1}{2}a_+$. Les cations occupent les centres de quatre cubes diagonaux alternés (sites cubiques). Il faut donc un ensemble de huit mailles cubiques d'anions pour obtenir une maille de description de la structure, permettant la reproduction par translation [figure 6.35.a]. Au sein de cet ensemble nous trouvons huit anions (un par maille anionique) et quatre cations, soit en tout quatre groupes CaF_2 .

Chaque cation est entouré « cubiquement » par huit anions : la coordinence d'un cation est égale à huit. La coordinence est donc de type 8-4.

La figure 6.35b présente une projection cotée de la structure fluorine perpendiculairement au plan (0,1,0).

Le contact anion/cation est réalisé le long d'une demi diagonale de cube anionique, ce qui donne la condition suivante : $r_+ + r_- = a_- \sqrt{3}/4$

Utilisation d'un motif multiple ,électriquement neutre

Nous considérons un réseau de translation de type *cfc* et un motif multiple constitué :

- d'un cation au point de coordonnées (0,0,0),
- d'un premier anion fluorure au point de coordonnées $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, au centre du site tétraédrique le plus proche,
- d'un second anion fluorure au point de coordonnées $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, au centre d'un second site tétraédrique situé à la verticale du précédent – **figure 6.36**.

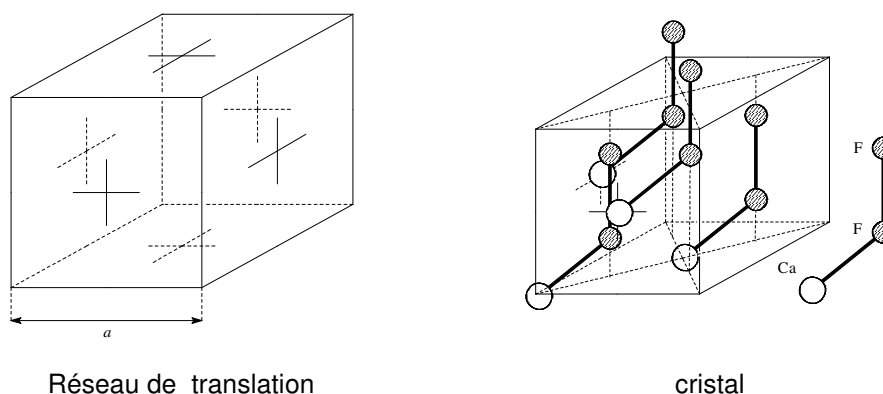


Figure 6.36 – Cristal de fluorine, vue éclatée

Condition limite de stabilité de la structure fluorine

La condition à respecter est la non-interpénétration des anions le long d'une arête du cube anionique. Le remplissage critique correspond à la condition $2r_- = a_-$. Le rapport x_{lim} des rayons ioniques prend par conséquent la valeur $x_{\text{lim}} = \sqrt{3} - 1$ et, pour que la structure soit stable, le rapport des rayons ioniques doit obéir à la relation $x \geq \sqrt{3} - 1$. Pour le fluorure de calcium, avec $r_+ = 94 \text{ pm}$ et $r_- = 133 \text{ pm}$ nous obtenons $x = 0,74$, valeur voisine du remplissage critique.

NOTE : il existe bien entendu d'autres structures binaires comme la structure rutile qui tire son nom de l'une des formes allotropiques de l'oxyde de titane TiO_2 (coordination 6/3), la structure cristobalite $\beta\text{-SiO}_2$ (coordination 4/2). Expérimentalement, nous observons que plus la coordination diminue, plus on se rapproche de structures covalentes. Ainsi la silice SiO_2 ne peut pratiquement pas être considérée comme un cristal ionique formé d'ions Si^{4+} et d'ions O^{2-} : le quartz, une des formes allotropiques de la silice, est décrit en pratique comme un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 .

Les règles géométriques que nous venons d'énoncer ne tiennent aucun compte de la nature chimique des espèces, notamment de la possibilité de déformation des sphères (polarisabilité). Elles souffrent donc d'exceptions dès que la polarisation des ions est importante ou dès que la structure tend vers la covalence. Il faut noter que sur plus de 200 solides ioniques recensés, plus de 2/3 des prévisions de structure fondées sur des critères géométriques correspondent avec la réalité.

D'autre part, des facteurs électroniques peuvent entrer en ligne de compte, notamment lorsque les ions possèdent des orbitales d partiellement remplies. L'étude des complexes des métaux de transition met en évidence des différences dans la répartition énergétique des électrons d en coordinations octaédrique et tétraédrique (théorie du champ cristallin). Ainsi dans les structures spinelles comme les ferrites de fer, la répartition des ions métalliques dans les sites du réseau des anions se fait selon des critères électroniques et non géométriques.

Signalons aussi que les structures peuvent être déformées : nous montrerons notamment dans le chapitre suivant que l'existence de défauts ponctuels (par exemple, des lacunes) dans les cristaux est une exigence thermodynamique. Enfin, il faut signaler que les motifs ne sont pas immobiles au sein des cristaux. Le cristal possède une énergie de vibration non nulle. Les positions des motifs sont donc des positions moyennes dans le temps et dans l'espace.

4. CRISTAUX MOLÉCULAIRES : EXEMPLE DE LA GLACE (D)

4.1. Définition

Un cristal moléculaire résulte de la juxtaposition de molécules qui gardent dans le cristal leur identité (comme à l'état gazeux). Ainsi les liaisons covalentes interatomiques dans les molécules restent pratiquement inchangées par rapport à l'état gazeux.

Nous distinguons plusieurs types de cristaux moléculaires selon la nature de l'interaction qui en assure la cohésion : forces de VAN DER WAALS ou liaison *hydrogène*.

4.2. Cristaux moléculaires de VAN DER WAALS

Exemples de structures

Les gaz nobles, constitués de molécules monoatomiques, cristallisent (sauf l'hélium He) dans la structure cfc.

Le diiode, le dibrome, le dioxyde de carbone, ont une structure dérivée de la structure cfc du fait de molécules non sphériques.

Cohésion

Dans le cristal, les molécules sont associées par des interactions de VAN DER WAALS (attractives) auxquelles se superposent des répulsions à très courte distance (de même type que dans les cristaux ioniques).

Ces interactions sont :

- faibles : leur énergie est de l'ordre de quelques $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, de 10 à 100 fois plus faibles que celle des liaisons covalentes,
- non dirigées : l'assemblage est le plus compact possible, compte tenu de la forme des molécules.

Ces interactions entre molécules dans le cristal sont responsables d'une température de fusion très faible et des propriétés isolantes du composé solide.

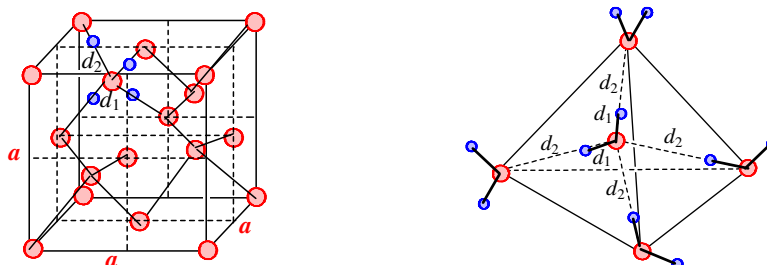
4.3. La glace, type diamant : un exemple de liaison *hydrogène*

L'eau solide – la glace – se présente selon les conditions de température et de pression sous plusieurs variétés allotropiques. La variété stable dans les conditions ordinaires est de type hexagonal (glace Ih).

La variété de glace cubique, Ic (« cubic ice ») s'observe sous de très faibles pressions dans l'intervalle de température 148 – 188 K.

Description

Dans la glace Ic, les atomes d'oxygène ont une structure diamant (occupation des nœuds d'un réseau cfc, avec occupation en alternance d'un site tétragonal sur 2). Les atomes d'hydrogène sont situés sur les segments joignant deux atomes d'oxygène plus proches voisins, mais à distance $d_1 = 98 \text{ pm}$ d'un atome d'oxygène – selon une liaison covalente – et à $d_2 = 177 \text{ pm}$ de l'autre atome, selon une liaison *hydrogène*.



Chaque atome d'oxygène est ainsi entouré de deux atomes d'hydrogène à distance d_1 , ce qui permet d'isoler pratiquement une molécule d'eau.

Chaque atome d'oxygène est au centre :

- d'un tétraèdre irrégulier aux sommets duquel se trouvent des atomes d'hydrogène
- d'un tétraèdre régulier aux sommets duquel se trouvent des atomes d'oxygène.

Cohésion

Dans la glace, les liaisons dirigées résultent de liaisons hydrogène. Il en résulte une structure lacunaire qui permet la « dissolution » de composés gazeux et la formation de « clathrates » ou « hydrates de gaz ».

Masse volumique

Les calculs ne posent aucune difficulté. Il vient successivement :

$$d_{\text{O-O}} = a \frac{\sqrt{3}}{4} = d_1 + d_2 = 275 \text{ pm} \quad a = 635 \text{ pm} \quad \rho = \frac{8 M_{\text{H}_2\text{O}}}{L_A a^3} = 9,33 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

L'eau est une des rares substances pour laquelle la masse volumique du solide est inférieure à celle du liquide.