

STRUCTURE DE LA MATIERE

Module de Complément de formation en chimie

Cycle de qualification des professeurs de l'enseignement secondaire



Réalisé par : Pr. Khadija Elkababi

Année scolaire : 2017/2018

Sommaire

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : STRUCTURE DES ATOMES	2
I. CARACTERISTIQUE DE L'ATOME	3
I.1 Historique	3
I.2 Les constituants de l'atome	4
I.2.1 Le noyau	5
I.2.2 Le nuage électronique	5
I.2.3 Représentation du noyau	5
II. MODELE DE BOHR	6
II.1. Application à l'atome d'hydrogène	6
II.2. Energie dans un état stationnaire donné	6
II.3. Spectre d'émission de l'atome d'Hydrogène	7
II.4. Transitions entre niveaux électroniques	8
III. EXTENSION DU MODELE DE BOHR AUX HYDROGENOÏDES	9
III.1. Description quantique de l'atome	9
III.1.1 Nombres quantiques	9
III.2. Règles de remplissage	10
III.2.1 La règle d'exclusion de Pauli	10
III.2.2 Règle de Hund	10
III.2.3 Règle de Klechkowski :	11
III.3. Représentation des électrons de la configuration électronique	12
III.3.1 Représentation dans le diagramme énergétique	12
III.3.2 Représentation en cases quantiques	13
III.3.3 Ecriture simple de la configuration électronique	13
III.3.4 Couche de valence (ou externe) d'un atome	13
IV. CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS CHIMIQUES.	13
IV.1. Classification de Mendeleïev (1869).	13
IV.1.1. Les règles de remplissages	14
IV.2. Les Familles d'éléments chimiques	15
CHAPITRE 2 : STRUCTURE DES MOLECULES	18
I. DIFFERENTES REPRESENTATIONS DES MOLECULES	19
I.1 Formule brute	19
I.2 Formule développée	19
I.2.1 Quelques exemples de formules développées :	20
I.3 Formule semi-développée	21
I.4 Formule de Lewis	21
II. THEORIE DE LEWIS	22
II.1. Règle de duet	22
II.2. Règles de l'octet	22
II.3. Les règles du modèle de Lewis	22
II.3.1 Formules brutes	22
II.3.2 Configurations électroniques	22
II.3.3 Électrons de valence	22
II.3.4 Nombre de doublet	22
II.4. Exceptions à la règle de l'octet	23
III. LA METHODE VSEPR	24
III.1. Principe	24
IV. DETERMINATION DE LA GEOMETRIE MOLECULAIRE	25
IV.1. Structure de type AX _n	25
IV.2. Structure de type AX _n E _m	27
V. MOMENT DIPOLAIRE	29
V.1. Définition	29
V.2. Moment dipolaire de quelques molécules	30

CHAPITRE 3 : SYSTEME CRISTALLIN	33
I. DEFINITION D'UN CRISTAL	34
I.1 Définition	34
I.2 Définition du polyèdre	35
II. MAILLE, MOTIF, RESEAU ET STRUCTURE CRISTALLINE	36
II.1. Définition de la maille	36
II.2. Définition du réseau cristallin	38
II.3. Définition du motif	38
II.4. Définition de la structure cristalline :	38
II.5. Réseaux à trois dimensions (7 Systèmes cristallins et 14 réseaux de Bravais)	39
II.6. Indices de Miller (Directions-rangées- et plans dans un cristal)	41
II.7. Densité d'empilement ou compacité	43
III. TYPES DE STRUCTURE DE CRISTALLINE	46
III.1. La liaison chimique	46
III.1.1 La liaison ionique	47
III.1.2 Liaison covalente	48
III.1.3 Liaison hydrogène :	50
III.1.4 Les propriétés macroscopiques des solides ioniques	50
III.2. Les types des cristaux	50
III.2.1 Cristaux métalliques	50
III.2.2 Cristaux ioniques	51
III.2.3 Cristaux covalents	51
III.2.4 Cristaux moléculaires	51
IV. STRUCTURE DES METAUX A L'ETAT SOLIDE	51
IV.1. Empilements compacts	52
IV.2. Empilement hexagonal Compact : H.C	52
IV.3. Maille cubique à faces centrées	54
IV.4. Structure des halogénures alcalins	56
V. CRISTAUX METALLIQUES	57
VII.1 Projection de quelques structures dans le plan	58
V.1. Structure du diamant :	59
VI. INSERTION DANS LES RESEAUX	59
VI.1 Étude des conditions d'insertion dans les empilements compacts CFC et HC.	59
VI.1.1. Sites octaédriques dans CFC	59
VI.1.2. Sites tétraédriques dans CFC	60
VI.2 Condition d'insertion dans une structure HC	62
VI.2.1 Identification des Sites octaédriques.	62
VI.2.2 Identification des sites Tétraédriques	63
VII. INTERPRETATION DE LA DIFFERENCE ENTRE LE DIAMANT ET LE GRAPHITE :	64
VII.1 Le diamant	64
VII.2 Le graphite	65
VII.3 Comparaison des propriétés macroscopiques du diamant et du graphite	65
CHAPITRE 4 : BANDES D'ENERGIE DE SOLIDES	67
I. NIVEAUX ENERGETIQUES DES MOLECULES ET DES ATOMES	68
I.1 Niveaux d'énergie d'excitation des atomes	68
I.2 Niveaux d'énergie d'excitation des molécules	69
I.2.1 Niveaux d'excitation électroniques	69
I.2.2 Niveaux de vibration	69
I.2.3 Niveaux de rotation	69
II. BANDES D'ENERGIE DES SOLIDES	70
II.1. Formation des bandes d'énergie	70
II.2. Le diagramme d'énergie qui montre la formation des bandes d'énergie	72
II.3. Quelques exemples de largeur de bande interdite ainsi que de distance inter-atomique.	73
III. STRUCTURE CRISTALLINE DES MATERIAUX SEMI –CONDUCTEURS : COLONNE	73
III.1. Structure Diamant : (isolant)	73

III.2.	Structure Graphite : (Conducteur)	74
III.3.	Comparaison entre carbone diamant et carbone Graphite	75
III.4.	Structure Zinc blende et Wurtzite : GaAs, In Sb	75
III.5.	Structure de chlorure de sodium NaCl	76

Introduction

La structure de la matière consiste en l'étude des notions de chimie qui permettent de décrire sommairement la composition de la matière et de comprendre la nature des réactions chimiques. Ces notions qui permettent de prédire la plupart des propriétés des atomes et la manière dont ils s'associent pour former des molécules, et parmi ces notions c'est surtout la distribution des électrons autour du noyau atomique qui détermine les propriétés des atomes.

Le domaine de la chimie générale est très vaste et composé de divers sujets. Ces concepts sont souvent abstraits et il est important de faire exposer graduellement le contenu de ce polycopié afin de faire ressortir les liens qui les unissent. Ce polycopié réunit l'essentiel des notions fondamentales de la chimie pour donner un bon aperçu sur le premier modèle atomique et les travaux qui lui ont donné naissance. La présentation du modèle atomique moderne et les propriétés des éléments qui en découlent ont été décrit avec des explications et précisions de certaines notions. Dans ce polycopié on traite la structure des atomes, puis la structure des molécules, puis le système cristallin, puis cristaux ioniques, covalents, moléculaires et bandes d'énergie des solides.

Chapitre 1 : structure des atomes

Introduction

Les atomes sont les constituants de base de toute la matière présente dans l'univers. L'air, l'eau, la terre, les plantes, les êtres vivants, les étoiles, les planètes sont composées d'atomes de différents types.

Tous les atomes sont bâtis selon une **structure** identique : un noyau, formé de protons et de neutrons autour duquel gravitent des électrons.

En effet l'atome n'existe pas souvent à l'état libre, il s'associe avec d'autres éléments pour former des molécules.

I. Caractéristique de l'atome

La matière qui nous entoure est formée à partir de grains élémentaires appelés atomes qui diffèrent par leurs structures et leurs masses.

I.1 Historique

Dès l'antiquité, les premiers scientifiques grecs se sont interrogés sur la constitution de la matière, d'où, Les connaissances sur l'atome sont en constante évolution jusqu'à maintenant. Pour l'éclairage historique, nous avons regroupé dans le tableau-1 au-dessous, les différentes suggestions, jusqu'à le modèle de Bohr qui a la plus proche à la réalité et la physique moderne.

Scientifiques	Démocrite et Leucipe	Dalton	Thomson	Rutherford	Bohr	Physique moderne
Portrait						
Date de découverte	400 avant JC	1810	1897	1911	1922	
	Particules indivisibles « atomos » qui signifie indivisible en grec. (grain de matière, grain de poussière...)	Les atomes sont représentés par des sphères.	Il imagine l'atome comme une sphère remplie d'une substance électriquement positive et fourrée	L'atome est surtout constitué de vide. Au centre de l'atome doit se trouver une masse importante positive (que Rutherford	Son travail s'inspira du modèle nucléaire de l'atome de Rutherford, dans lequel l'atome est considéré comme un	Un noyau central entouré d'électrons en mouvement. Les électrons n'ont pas

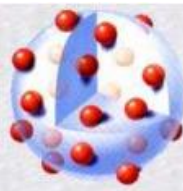
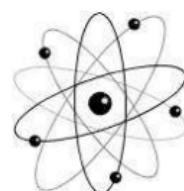
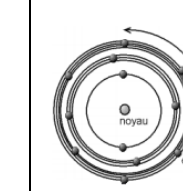
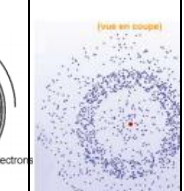
Modèle utilisé			d'électrons négatifs "comme des raisins dans un cake".	appela noyau). Ce noyau doit être extrêmement petit et dense. L'atome est neutre, il y a autant de charges positives que de charges négatives.	noyau compact entouré d'un nuage d'électrons. Les charges négatives gravitent autour du noyau comme les planètes autour du soleil.	un trajet bien défini mais une certaine probabilité de présence.
Schéma du modèle						

Tableau-1 : Les différents modèles de l'atome dans l'histoire

I.2 Les constituants de l'atome

L'atome est un ensemble électriquement neutre comportant une partie centrale, le noyau chargé positivement et constitué de deux types de particules, protons et neutrons, appelées nucléons, ou est centrée pratiquement toute sa masse, et autour duquel gravitent des charges négatives élémentaires ou électrons.

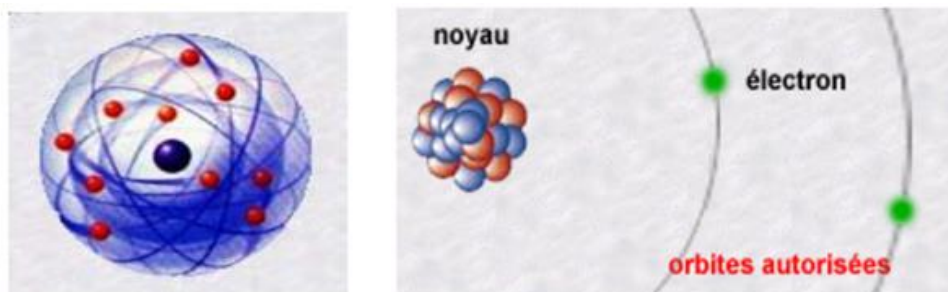


Figure 1 : les constituants de l'atome

I.2.1 Le noyau

Le noyau est composé de neutrons et de protons, ce sont des nucléons. Les protons (notés p) de masse $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27}$ Kg et les neutrons (notés n), ont sensiblement la même masse $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27}$ Kg, mais ils ont une charge différente.

Le noyau étant composé de neutrons et de protons, il est donc chargé positivement. La charge électrique d'un proton est appelée charge élémentaire, on la note e. Avec : $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C La charge du noyau est égal au nombre de protons Z multiplié par la charge du proton, e.

$$(Q_{\text{noyau}} = Z \times e)$$

I.2.2 Le nuage électronique

Le nuage électronique est composé d'électrons, notés e^- . L'électron est chargé négativement, de charge $-e = -1,6 \times 10^{-19}$ C. La masse de l'électron est : $m_{e^-} = 9,109 \times 10^{-31}$ kg, soit environ 2000 fois plus faible que celle des protons et des neutrons, elle sera souvent négligée. La charge d'un nuage électronique est égale au nombre d'é Z multiplié par la charge de l'électron (-e) :

$$Q_{\text{nuage}} = Z \times (-e)$$

I.2.3 Représentation du noyau

Le noyau le plus simple est celui de l'hydrogène. Il contient 1 seul proton. Le nombre de protons et neutrons caractérisent un type d'atomes que l'on définit par les valeurs :

Z : appelé : numéro atomique (le nombre de protons)

A : appelé : nombre de masse ($A = Z + N$) avec N : nombre de neutrons.

La formule ${}_Z^A X$: représente un nucléide de symbole chimique X

a. Quelques notions

✓ Élément chimique :

C'est l'ensemble des entités atomes ou ions qui présentent le même nombre Z de protons dans leur noyau. Nous connaissons aujourd'hui 118 éléments chimiques différents.

✓ Isotopes

Deux atomes d'un même élément chimique X sont dits isotopes s'ils possèdent le même numéro atomique Z et diffèrent par leurs nombres de masse (nombre de neutron différent). Les isotopes d'un même élément chimique ont toujours des propriétés physico-chimiques très voisines.

✓ Entité chimique :

L'entité chimique est soit un atome soit un groupe d'atomes liés entre eux (molécule) ou un ion.

✓ Espèce chimique :

Une espèce chimique désigne généralement toute structure de nature chimique, quel que soit le nombre d'entités moléculaires qui la composent. Par conséquent, un ensemble d'un nombre inconnu d'entités moléculaires du même type constitue une espèce chimique.

✓ Corps simple :

Le corps simple est constitué par des molécules identiques, dont les atomes sont les mêmes.

II. Modèle de Bohr

Selon le modèle de Bohr semi-classique, l'électron tourne autour du noyau dans une orbite circulaire, comme une planète autour du Soleil.

Un électron en orbite autour du noyau devrait rayonner et perdant son énergie par rayonnement, tomber sur le noyau. Or ceci ne se produit pas, puisque les atomes sont stables. Bohr supposa alors qu'il existe certaines orbites où l'électron n'émet pas de rayonnement.

II.1. Application à l'atome d'hydrogène

L'hydrogène ${}^1_1\text{H}$ est le plus léger de tous les éléments. Il est constitué d'un proton et d'un électron. L'absence des répulsions électroniques font de lui l'élément le plus simple. On fera toujours appel à cet élément pour introduire les différentes théories. Ensuite on procédera par analogie aux résultats et au modèle de l'atome d'hydrogène pour l'étude de tout autre élément.

II.2. Energie dans un état stationnaire donné

L'électron décrit une orbite circulaire de **rayon r** centrée sur le noyau immobile.

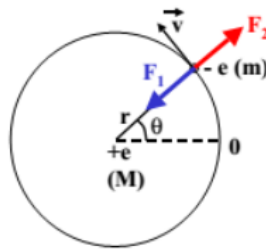


Figure 2 : la représentation de la force d'attraction et la force de répulsion

- L'électron est soumis à la force d'attraction coulombienne F_1 :
- $$F_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

Avec $\epsilon_0 = 8,8510^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$: Permittivité du vide et r : rayon d'orbite

- L'électron est aussi soumis à la force de répulsion F_2 :
- $$F_2 = ma = \frac{mv^2}{r}$$

A l'équilibre :

$$F_1 = F_2 \rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \rightarrow r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mv^2} \quad (1)$$

- L'énergie de l'électron : L'énergie totale du système est égale à la somme de l'énergie cinétique E_c et l'énergie potentiel E_p .

$$E_T = E_c + E_p$$

L'énergie potentielle est :

$$E_p = \int_{\infty}^r |F_1| dr \rightarrow E_p = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

L'énergie cinétique est :

$$E_c = \frac{m_e v^2}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right]$$

L'énergie totale devient :

$$E_T = -\frac{1}{2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (2)$$

II.3. Spectre d'émission de l'atome d'Hydrogène

Lorsqu'on soumet du dihydrogène H_2 sous très faible pression (10-3 bar) à une décharge électrique créée par un générateur haute tension (GHT), on observe une émission lumineuse qui constitue le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, c'est un spectre discontinu constitué de séries de raies. Le spectre est constitué de radiations monochromatiques de longueurs d'onde λ bien définies (spectre de raies).

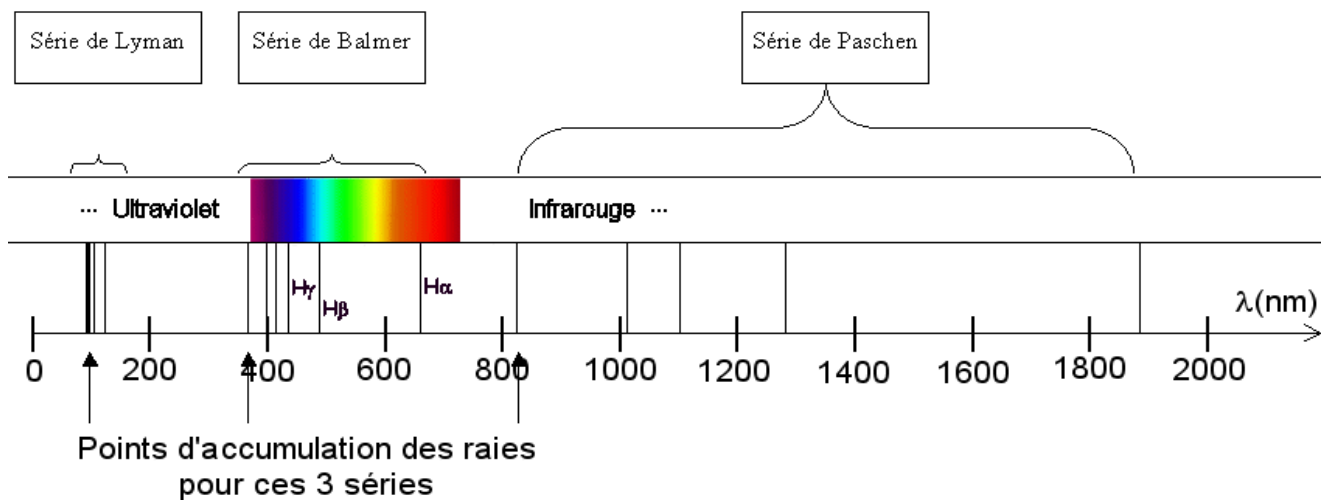


Figure 3 : le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Pour expliquer le spectre discontinu de l'atome d'hydrogène, Bohr proposa en 1913 un modèle atomique constituant le premier essai d'application de la théorie des quanta à la mécanique de l'atome. Dans son modèle,

Bohr eut recours aux hypothèses suivantes :

Hypothèse 1 : L'électron ne peut se situer que sur certaines orbites bien précises ou permises, de telle sorte que son énergie reste constante.

Hypothèse 2 : Lorsque l'électron absorbe ou émet de l'énergie, il change d'orbite ou de niveau d'énergie.

Le rayon de l'orbites permises ou stationnaires est donné par la relation : $2\pi r = n \lambda$ ($n = 1, 2, 3 \dots$).

Louis de Broglie (1924) :

A toute particule en mouvement (de masse m et de vitesse v), on associe une onde monochromatique de longueur d'onde λ telle que : $\lambda = \frac{h}{mv}$ avec $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$: la constante de Planck

On a alors :

$$2\pi r = \frac{nh}{mv} \quad \text{Soit} \quad v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

En remplaçant r par sa valeur dans l'équation (1), on détermine le rayon des orbites :

$$r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$$

r_n étant le rayon de l'orbite de Bohr de rang n . Cette relation montre que le rayon de l'orbite est quantifié c.à.d il ne peut prendre que des valeurs discontinues.

En remplaçant r par sa valeur dans l'équation (2), on détermine l'énergie totale de rang n :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m e^2}{8 \varepsilon_0^2 h^2} = -\frac{1}{n^2} K = -13,6 \frac{1}{n^2} (eV)$$

On remarque aussi que l'énergie totale est aussi quantifiée ; chaque orbite de rang n possède une énergie bien Définie de valeur E_n .

Conclusion

Selon le modèle de Bohr pour l'atome d'hydrogène, l' e^- ne peut se trouver que sur des orbites de rang n de rayon r_n avec une énergie E_n .

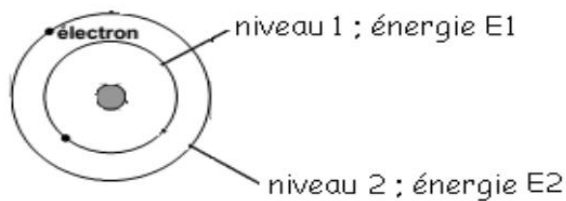


Figure 4 : la représentation des orbites d'atome d'hydrogène

II.4. Transitions entre niveaux électroniques

D'après la seconde hypothèse de Bohr, le passage d'un e^- d'une orbite n_i à une orbite n_f , se fait par un

échange d'un quantum d'énergie :

$$|\Delta E| = |E_f - E_i| = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Avec :

ν : fréquence de la radiation

λ : La longueur d'onde

c : La vitesse de la lumière ($c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

h : la constante de Planck ($h = 6,63.10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg.s}^{-1}$)

Or, l'expression de l'énergie totale pour l'atome d'hydrogène H est :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m e^2}{8 \varepsilon_0^2 h^2} = -13,6 \frac{1}{n^2} (eV)$$

➤ L'écart d'énergie entre deux niveaux n_i et n_f s'écrit :

$$|\Delta E| = |E_f - E_i| = 13,6 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

L'énergie d'excitation : L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n_1 à une orbite supérieure n_2 .

L'énergie d'ionisation : L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite $n = 1$ à $n = \infty$. Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome.

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est : $H \rightarrow H^+ + 1e^-$

$$I_{\text{ionisation}} = E_{\infty} - E_1 = -E_1 = 13,6(\text{eV})$$

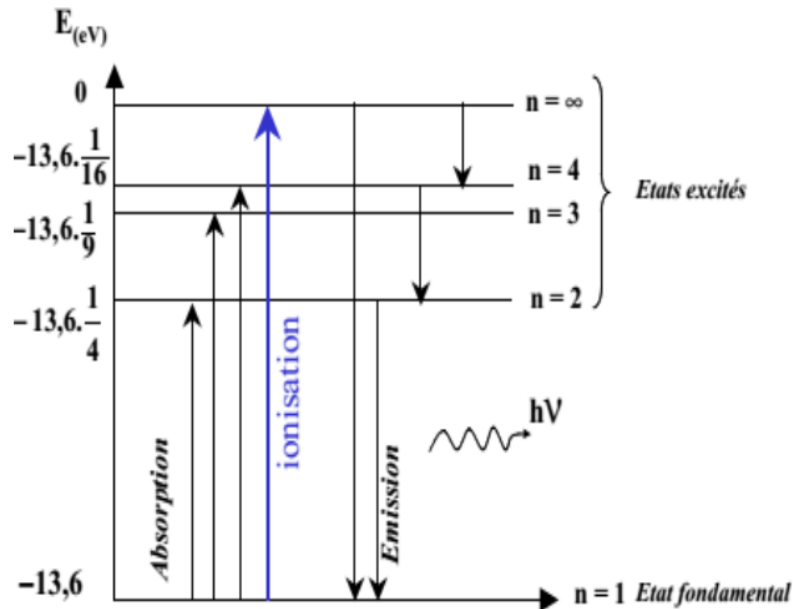


Figure 5 : Diagramme d'énergie lors de l'ionisation d'atome d'hydrogène

III. Extension du modèle de Bohr aux hydrogénoïdes

Un hydrogénoïdes est un ion qui a Z protons ($+Z.e$) et un seul électron ($-1.e$) gravitant autour du noyau : ${}_2\text{He}^+ ; {}_3\text{Li}^{2+} ; {}_4\text{Be}^{3+} \dots$

Les expressions de r_n et de E_n pour les hydrogénoïdes sont calculées en remplaçant la charge du noyau de l'Hydrogène ($Z=1.e$) par ($Z.e$) :

$$r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} \frac{n^2}{Z} \quad \text{en } (\text{\AA}) \quad \text{et} \quad E_n = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{en (eV)}$$

III.1. Description quantique de l'atome

Dans la description quantique de l'atome, l'état d'un électron c'est-à-dire : son énergie, ses mouvements autour du noyau et la forme de l'orbitale, est défini par 4 paramètres appelés nombres quantiques : n , l , m et s .

III.1.1 Nombres quantiques

a-Nombre quantique principale n : $n \in \mathbb{N}^*$ Permet de :

-Quantifier l'énergie de l'électron.

-Définir une couche électronique ou un niveau d'énergie.

$n = 1 \Rightarrow$ couche K.

$n = 2 \Rightarrow$ couche L.

$n = 3 \Rightarrow$ couche M. etc...

b- Nombre quantique secondaire ou azimutal $l : l \in \mathbb{N}$

Dans la notation spectroscopique, à chaque valeur de l , on lui fait correspondre une fonction d'onde que l'on désigne par une lettre :

$$0 \leq l \leq n-1$$

l caractérise la "forme" de l'orbitale; il définit une sous-couche électronique, ou un sous niveau d'énergie.

$l = 0 \Rightarrow$ sous-couche s $l = 1 \Rightarrow$ sous-couche p

$l = 2 \Rightarrow$ sous-couche d $l = 3 \Rightarrow$ sous-couche f

c- Nombre quantique magnétique $m_l : m_l \in \mathbb{Z}$

$$-l \leq m_l \leq +l$$

m_l définit l'orientation de l'orbitale :

$l = 0 \Rightarrow m_l = 0 \Rightarrow 1$ seule orientation $\Rightarrow 1$ orbitale s

$l = 1 \Rightarrow m_l = -1; 0; 1 \Rightarrow 3$ orientations $\Rightarrow 3$ orbitales p de même énergie

$l = 2 \Rightarrow m_l = -2; -1; 0; 1; 2 \Rightarrow 5$ orientations $\Rightarrow 5$ orbitales d de même énergie

$l = 3 \Rightarrow m_l = -3; -2; -1; 0; 1; 2; 3 \Rightarrow 7$ orientations $\Rightarrow 7$ orbitales f

d- Nombre quantique de spin S

Le nombre quantique de spin S définit le sens de la rotation de l'électron sur lui-même.

Deux orientations sont possibles : $S = +1/2 (\uparrow)$ et $S = -1/2 (\downarrow)$

III.2. Règles de remplissage

Il y a trois règles à suivre lors du remplissage

III.2.1 La règle d'exclusion de Pauli

L'état d'un électron est déterminé par les quatre nombres quantiques : n , l , m_l et m_s .

Deux électrons d'un même atome ne peuvent être dans le même état quantique, ils diffèrent au moins par leur nombre quantique de spin : $S = +1/2 (\uparrow)$ ou $S = -1/2 (\downarrow)$

III.2.2 Règle de Hund

Pour des orbitales atomiques dégénérées, l'état de stabilité maximum est obtenu lorsque les électrons occupent le maximum de ces OA dégénérées.

Sur les orbitales atomiques de même énergie, les électrons se répartissent avec un nombre maximum de spins parallèles.

Exemple :

np^3 :

↑	↑	↑
---	---	---

 : (Remplissage respectant la règle de Hund.)

np^3

↑↓	↑	
----	---	--

 : (Remplissage non-conforme à la règle de Hund.)

➤ La sous-couche $3d^6$ n'est pas complète.

Donc la couche de valence du fer ${}_{26}Fe$ est $4s^2 3d^6$ ${}_{26}Fe : [Ar] 4s^2 3d^6$

III.2.3 Règle de Klechkowski :

L'énergie des sous-couches augmente quand la somme $(n + l)$ augmente.

Lorsque la somme $(n + l)$ est identique pour 2 sous-couches, la sous-couche de plus basse énergie est celle pour laquelle n est le plus petit.

A l'état fondamental, les électrons dans un atome occupent d'abord les O.A. les plus stables, c'est à dire celles de plus basse énergie. Le remplissage des orbitales atomique se fait suivant l'ordre :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p$$

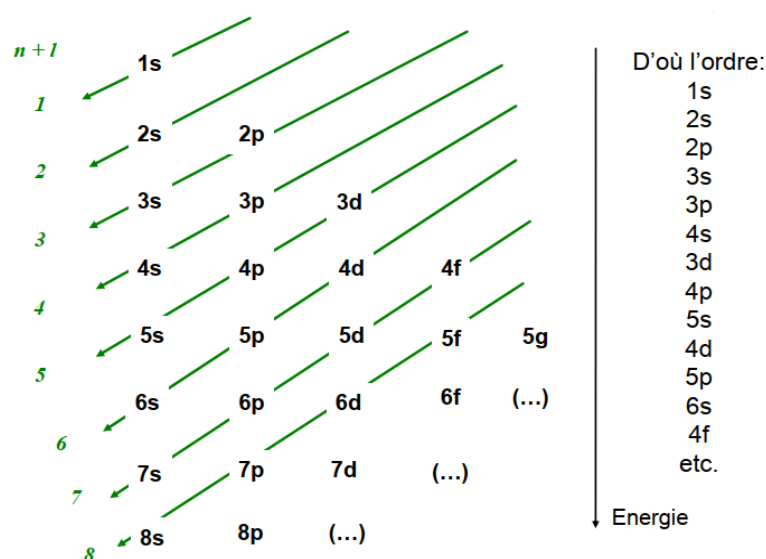
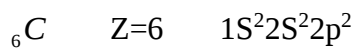


Figure 6 : La règle de KLECHKOWSKY pour le remplissage des niveaux d'énergie par les électrons

Exemples : configuration électronique à l'état fondamental





Exceptions à la règle de KLECHKOWSKY :

La règle citée précédemment n'est pas toujours respectée, tout particulièrement pour les orbitales atomiques d et f, les configurations avec orbitales atomiques totalement ou demi remplies sont plus stables.

Exemple :

le chrome : ${}_{24}Cr : 1S^2 2S^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^1 3d^5$ et non pas : $4s^2 3d^4$

$[Ar] 4s^1 3d^5$ C'est la configuration réduite de ${}_{24}Cr$

le cuivre : ${}_{29}Cu : 1S^2 2S^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^1 3d^{10}$ et non pas : $4s^2 3d^9$

$[Ar] 4s^1 3d^{10}$ C'est la configuration réduite de ${}_{29}Cu$

III.3.Représentation des électrons de la configuration électronique

III.3.1 Représentation dans le diagramme énergétique

Le diagramme d'énergie nous permet de placer les électrons dans les orbitales atomiques. Les orbitales de plus faible énergie sont remplies avant celles de plus haute énergie.

Les électrons sont représentés par des flèches verticales : $\uparrow$: électron de $m_s = +\frac{1}{2}$

$\downarrow$: électron de $m_s = -\frac{1}{2}$

$\uparrow\downarrow$: Deux électrons décrits par la même OA d'électrons appariés.

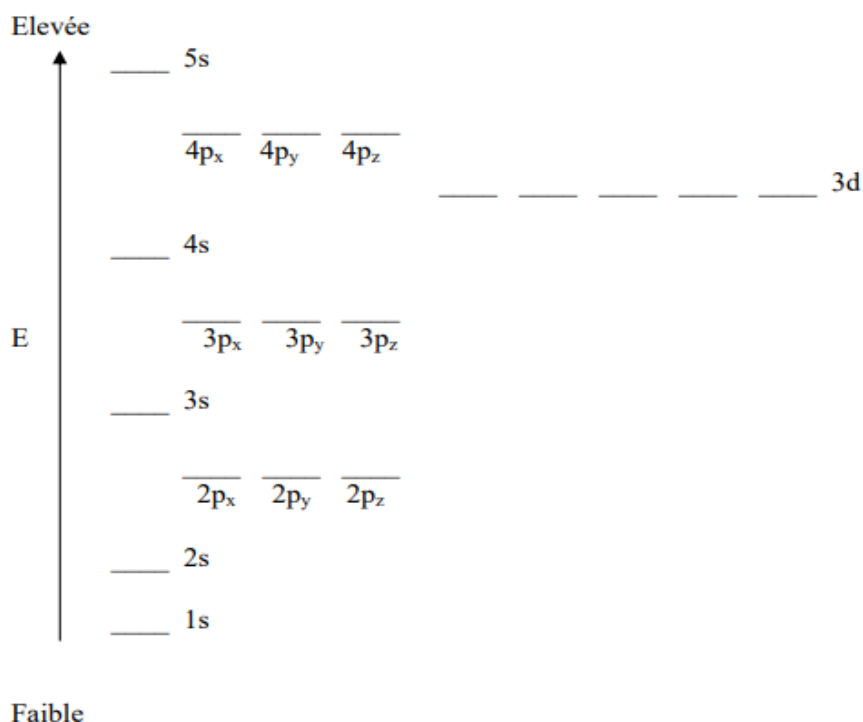


Figure 7 : diagramme énergétique des orbitales atomique

III.3.2 Représentation en cases quantiques

Les électrons sont représentés par des cases appelées "cases quantiques".

Les cases sont placées de gauche à droite par ordre croissant d'énergie, les cases accolées représentent des OA dégénérées.

Pour une couche donnée de nombre quantique principal n , on dispose de n^2 cases quantiques que l'on arrange suivant les nombres quantiques l et m les cases de même valeur de l étant groupées ensemble et formant les sous-couches. Chaque sous-couche contient $2l+1$ cases.

l =		0			1			2			3						
m =		0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
K L M N	n = 1																
	n = 2																
	n = 3																
	n = 4																
		s		p		d			f								

Figure 8 : La représentation des OA S, p, d, f par des cases quantiques

III.3.3 Ecriture simple de la configuration électronique

Les sous-couches sont placées de gauche à droite par ordre croissant d'énergie. Le nombre d'électron peuplant chaque sous-couche étant indiqué en exposant. Exemple ${}_5B : 1s^2 2s^2 2p^1$

III.3.4 Couche de valence (ou externe) d'un atome

Les électrons de valence d'un élément sont ceux qui occupent la dernière couche ; (nombre quantique principal le plus grand) et les sous-couches en cours de remplissage.

Exemple :

L'oxygène ${}_8O$ sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^4$. Sa couche de valence est : $2s^2 2p^4$

IV. Classification périodique des éléments chimiques.

IV.1. Classification de Mendeleïev (1869).

La classification périodique telle que nous la connaissons est essentiellement due à MENDELEIEV qui en 1869 publia une table dans laquelle les éléments étaient sensiblement classés par ordre de masse atomique croissante, la classification moderne est basée sur le classement des éléments par numéro atomique Z croissant, donc s'appuie sur la structure électronique des atomes.

Le tableau périodique est constitué de 7 lignes appelées "périodes" et de 18 colonnes appelées "familles".

IV.1.1. Les règles de remplissages

Pour pouvoir remplir de tableau en suit strictement la règle de Klechkowski :

La première ligne correspond au remplissage de la première couche K ($n=1$) donc il contient 2 éléments.

La deuxième ligne correspond au remplissage de la couche L ($n=2$) et contient donc 8 éléments de configuration.

La troisième ligne devrait contenir les éléments correspondants au remplissage de la couche M ($n=3$) soit au totale 18 électrons. Mais d'après Klechkowski le niveau 3d se remplit après le niveau 4s, alors pour cette raison 3d fera parti de la 4^{ème} ligne et non pas du 3^{ème}. Finalement la 3^{ème} ligne contient 8 électrons configuration.

La quatrième ligne devrait contenir des éléments correspondants au remplissage de la couche N. De même d'après Klechkowski la couche 4d se remplit après le niveau 5s, Alors 4d fera parti de la cinquième ligne et non pas de la quatrième. De même 4f se remplit après le niveau 6s, alors 4f fera partie de la sixième ligne et non pas de la quatrième. Pour des raisons de manque de place les sous couche f sont placées au bas du tableau. 5, 6 et 7^{ème} ligne pour les éléments de la cinquième, la sixième et la septième ligne contiennent des niveaux g or ce dernier n'existe pas pour les éléments connus actuellement et il n'y a pas lieu d'en tenir compte.

- Le numéro atomique croît de gauche à droite dans une période et de haut en bas dans une colonne.
- Les éléments d'une même période ont la même valeur du nombre quantique principal maximal n .
- Les éléments appartenant à une même colonne ont généralement la même structure électronique externe, donc ont souvent des propriétés chimiques ou physiques voisines.

1 H Hydrogène 1,01																	2 He Hélium 4,01																					
3 Li Lithium 6,94	4 Be Béryllium 9,01																	5 B Bore 10,81	6 C Carbone 12,01	7 N Azote 14,01	8 O Oxygène 16,00	9 F Fluor 18,99	10 Ne Neon 20,18															
11 Na Sodium 22,99	12 Mg Magnésium 24,31																	13 Al Aluminium 26,98	14 Si Silicium 28,09	15 P Phosphore 30,97	16 S Soufre 32,06	17 Cl Chlore 35,45	18 Ar Argon 39,95															
19 K Potassium 39,10	20 Ca Calcium 40,08	21 Sc Scandium 44,96	22 Ti Titane 47,87	23 V Vanadium 50,94	24 Cr Chrome 52,00	25 Mn Manganèse 54,94	26 Fe Fer 55,85	27 Co Cobalt 58,93	28 Ni Nickel 58,69	29 Cu Cuivre 63,55	30 Zn Zinc 65,38	31 Ga Gallium 69,72	32 Ge Germanium 72,64	33 As Arsenic 74,92	34 Se Sélénium 78,96	35 Br Brome 79,90	36 Kr Krypton 83,79																					
37 Rb Rubidium 85,47	38 Sr Strontium 87,62	39 Y Yttrium 88,91	40 Zr Zirconium 91,22	41 Nb Niobium 92,91	42 Mo Molibdène 95,94	43 Tc Technetium 98	44 Ru Ruthénium 101,07	45 Rh Rhodium 102,91	46 Pd Paladium 106,42	47 Ag Argent 107,87	48 Cd Cadmium 112,41	49 In Indium 114,82	50 Sn Étain 118,71	51 Sb Antimoine 121,76	52 Te Tellure 127,60	53 I Iode 126,90	54 Xe Xénon 131,29																					
55 Cs Césium 132,91	56 Ba Baryum 137,33	57-71	72 Hf Hafnium 178,49	73 Ta Tungstène 180,95	74 W Wolfram 183,85	75 Re Rhenium 186,21	76 Os Osmium 190,23	77 Ir Iridium 192,22	78 Pt Platine 195,08	79 Au Or 196,97	80 Hg Mercure 200,59	81 Tl Thallium 204,38	82 Pb Plomb 207,19	83 Bi Bismuth 208,98	84 Po Polonium (209)	85 At Astatide (210)	86 Rn Radon (222)																					
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89-103	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (281)	111 Rg Roentgenium (282)	112 Cn Copernicium (285)	113 Uut Ununtrium (284)	114 Fl Flerovium (289)	115 Uup Ununpentium (288)	116 Lv Livermorium (293)	117 Uus Ununseptium (294)	118 Uuo Ununoctium (294)																					
																		57 La Lanthane 138,91							58 Ce Cérium 140,12	59 Pr Praseodyme 140,91	60 Nd Néodyme 144,24	61 Pm Prométhée (145)	62 Sm Samarium 150,36	63 Eu Europium 151,96	64 Gd Gadolinium 157,25	65 Tb Terbium 158,93	66 Dy Dysprosium 162,50	67 Ho Holmium 164,93	68 Er Erbium 167,26	69 Tm Thulium 168,93	70 Yb Ytterbium 173,04	71 Lu Lutécium 174,97
																		89 Ac Actinium (227)							90 Th Thorium 232,04	91 Pa Protactinium 231,04	92 U Uranium 238,03	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium 244,06	95 Am Américium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkélium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)

Figure 9 : Le tableau périodique des éléments

La classification périodique est divisée en 4 blocs en fonction de la structure électronique externe des éléments. Ces blocs, dénommés s, p, d et f, comportent des éléments dont les électrons de valence appartiennent aux sous-couches correspondantes :

➤ **Bloc s** : Structure électronique externe : ns^1 ou ns^2 .Colonnes 1 et 2.

➤ **Bloc p** : Structure électronique externe : ns^2, np^x (avec : $1 \leq x \leq 6$). Colonnes 13 à 18.

Remarque :

${}_2He$ (configuration : $1s^2$) est classé dans la colonne 18, car il a les mêmes propriétés que celles des éléments de cette colonne (gaz inertes).

➤ **Bloc d** : Structure électronique externe : $(n-1)d^x, ns^y$ (avec : $1 \leq x \leq 10$ et $0 \leq y \leq 2$). Colonnes 3 à 12 : "métaux de transition".

➤ **Bloc f** : Structure électronique externe : $(n-2)f^x, (n-1)d^y, ns^2$ (avec $n = 6$ ou $7, 0 \leq x \leq 14 ; y = 0$ ou 1).

Les éléments pour lesquels $n = 6$ sont appelés "Lanthanides"; ceux pour lesquels $n = 7$ sont appelés "Actinides" (ces derniers sont tous radioactifs).

Bloc s		Bloc d										Bloc p					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw	
			104 Unq	105 Unp	106 Unh												

Figure 10 : Les blocs S , p ,d et f dans le tableau périodique

IV.2. Les Familles d'éléments chimiques

Les alcalins : Ce sont les éléments de la première colonne mis à part l'hydrogène. Ils ont un électron sur leur couche externe qu'ils perdent facilement pour donner des ions de charge $+e$: Li^+ , Na^+ et K^+ . Ce sont des métaux mous qui réagissent très vivement avec l'eau pour devenir une base. Ils sont tous brillants, mous et ont un point de fusion (point où un élément passe de l'état solide à l'état liquide) très bas.



Ces métaux ont tendance à former des oxydes.

Les alcalino-terreux : possèdent deux électrons de valence. Ils se trouvent généralement dans des minéraux. Ils sont brillants et argentés et conduisent bien l'électricité. Ils sont plus dur et ont un point de fusion plus haut que les alcalins. Eux-aussi réagissent avec l'eau mais ont des réactions moins violentes.

1												18					
ALCALINS		ALCALINO-TERREUX										GAZ RARES					
1	2	3										13	14	15	16	17	18
H	He											B	C	N	O	F	Ne
Li	Be	MÉTAUX DE TRANSITION										Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg							
Fr	Ra	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uuh	Uuu	Uub		114		116		118	
		LANTHANIDES ou TERRES RARES															
		La	Ce	Pr	Nd	Pm*	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np*	Pu*	Am*	Cm*	Bk*	Cf*	Es*	Fm*	Md*	No*	Lr*	
		ACTINIDES															

★ artificiel

Figure 11 : les différentes familles d'éléments chimiques

Les halogènes : Ce sont les éléments non-métaux de l'avant dernière colonne de la classification. Ils ont 7 électrons sur leur couche externe, ils vont donc facilement gagner un électron supplémentaire pour donner des ions de charge -e : F^- , Cl^- , Br^- et I^- .

Ils sont tous dans des états de la matière (Solide, liquide, gazeux) à température de la pièce. Ces éléments ne se trouvent pas dans la nature en tant qu'atomes simple dans la nature. Normalement, ils sont liés à des métaux ce qui fait d'eux des sels. Ils peuvent aussi se lier avec l'hydrogène pour former des acides. Les halogènes sont corrosifs, peuvent établir des liaisons covalentes (mise en commun d'électrons) aussi bien que des liaisons ioniques. Ils établissent par exemple des liaisons covalentes en formant des molécules de di halogènes X_2 (molécules possédant un pouvoir très oxydant) :

Difluor F_2 : gaz jaune pâle (très oxydant);

Dichlore Cl_2 : gaz jaune-vert;

Dibrome Br_2 : liquide rouge-brun;

Diode I₂ : solide violacé.

Les gaz inerte/gaz rare/gaz noble : Ils se situent à la droite du tableau et sont sous la forme gazeuse à température ambiante. Ces gaz ont comme propriété d'être très stable chimiquement car, sauf s'ils sont soumis à des conditions spéciales, ils ne se lient pas avec d'autre atomes. On les utilise surtout pour les tubes lumineux (que l'on appelle néons). Seul le xénon et le krypton peuvent manifester une réactivité chimique (XeO₃ ; XeF₄ ; XeF₆). Ils sont donc gazeux et très peu présents dans l'atmosphère terrestre mis à part l'hélium, deuxième élément le plus abondant dans l'univers après l'hydrogène.

Les éléments de transitions : sont les éléments des blocs d et f, des réducteurs (donnent des cations. Grande variété dans les cations formés : +, 2+, 3+, 4+) et chaque élément peut conduire à plusieurs cations stables. Sont moins réducteurs que les métaux alcalins et alcalino-terreux. Ils ont une grande importance biologique. Certains sont des oligoéléments essentiels. Entrent dans la composition de molécules biochimiques (enzymes, pigments).

Les métaux et non métaux :

METAUX ET NON METAUX

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure 12 : les métaux et non métaux

- Les métaux donnent des Cations, leurs oxydes sont basiques.

Exemple : $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ et $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$

- Les non-métaux donnent des Anions, leurs oxydes sont acides.

Exemple : $\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-}$ et $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$

La « frontière » n'est pas nettement tranchée : les semi-métaux (semi-conducteurs) utilisés en électronique (Si, Ge, As, Sb) sont intermédiaires entre métaux et métalloïdes.

Chapitre 2 : structure des molécules

Introduction :

La structure d'une molécule permet d'en expliquer en grande partie les propriétés chimiques. Ceci est particulièrement important dans le cas des molécules biologiques. Une légère modification de la structure d'une grosse biomolécule peut la rendre totalement inutile pour cette cellule. Elle peut même transformer une cellule normale en cellule cancéreuse.

De nombreuses méthodes permettent de déterminer la structure d'une molécule, mais il est intéressant de pouvoir prédire la structure approximative d'une molécule. La théorie de Lewis et la règle de l'octet rendent compte du nombre de liaisons dans la molécule, mais pas de la géométrie, ni des angles de liaison, ni du magnétisme, ni des énergies de liaison.

Les règles de Gillespie, basées sur la répulsion des paires électroniques de valence (RPEV), ou méthode VSEPR – valence shell electrons pairs repulsion – rendent compte, en plus de la géométrie et des angles de liaison, en se référant au modèle de Lewis de la liaison covalente. Elles permettent de prédire la forme géométrique de molécules à atome central A formées de non-métaux.

I. Différentes représentations des molécules

I.1 Formule brute

La formule brute est la représentation la plus simple d'une molécule, connue depuis le collège. Elle est dite « brute » car elle ne fournit que le minimum d'informations sur la molécule représentée :

- La nature chimique des atomes qui composent la molécule. Leur symbole atomique est alors utilisé (par exemple : O pour Oxygène, C pour Carbone, H pour Hydrogène etc.)
- Le nombre de chaque atome, qui est précisé en indice de chaque symbole atomique.

Remarque : lorsqu'il n'y a pas de nombre en indice d'un atome, cela sous-entend qu'un seul atome est présent.

Ci-dessous quelques exemples de formules brutes :

- Eau : H_2O , soit deux atomes d'Hydrogène et un atome d'Oxygène
- Ethane : C_2H_6 , soit deux atomes de Carbone et six atomes d'Hydrogène
- Acétone : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, soit trois atomes de Carbone, six atomes d'Hydrogène et un atome d'Oxygène

I.2 Formule développée

A partir de la formule brute de la molécule, il est possible d'aller plus loin dans le développement et d'écrire la formule développée de cette molécule. Celle-ci va alors donner des indications sur la répartition des atomes dans la molécule ainsi que sur les liaisons covalentes qui existent entre les différents atomes.

Règles pour l'écriture des formules développées :

Pour écrire la formule développée d'une molécule, il faudra appliquer les règles suivantes :

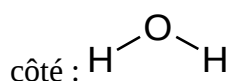
- ❖ Représenter chaque atome par son symbole chimique, autant de fois qu'il apparaît dans la molécule
- ❖ Représenter les liaisons covalentes par des tirets
- ❖ Associer à chaque atome le bon nombre de liaisons covalentes

I.2.1 Quelques exemples de formules développées :

- ❖ Exemple de l'eau : H_2O

Représentation de la molécule d'eau : au centre l'Oxygène et de chaque côté les atomes d'Hydrogène. L'eau contient deux atomes d'Hydrogène qui peuvent former chacun une liaison et un atome d'Oxygène qui peut former deux liaisons.

La configuration la plus évidente est de mettre l'Oxygène au centre et un atome d'Hydrogène de chaque

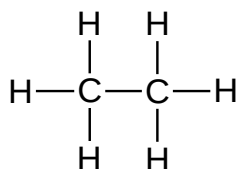


- ❖ Exemple de l'éthane : C_2H_6

L'éthane contient deux atomes de Carbone qui peuvent chacun former quatre liaisons et six atomes d'Hydrogène qui peuvent former chacun une liaison.

L'objectif est de relier ensemble tous ces atomes. Compte-tenu de ces informations, il est préférable de commencer par placer les atomes de Carbone, qui vont créer le plus de liaisons.

Les atomes de Carbone vont donc être liés ensemble, et les atomes d'Hydrogène vont venir se placer autour, respectant ainsi le bon nombre de liaisons covalentes pour les atomes de Carbone et d'Hydrogène :



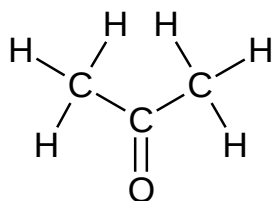
Remarque : les molécules principalement constituées d'atomes de Carbone et d'Hydrogène sont des molécules organiques.

Leurs atomes de Carbone seront toujours placés en premier au centre de la molécule, liés entre-deux et les autres atomes de la molécule viendront ensuite s'ajouter autour en respectant le bon nombre de liaisons.

- ❖ Exemple de l'Acétone : C_3H_6O

L'Acétone contient trois atomes de Carbone, qui peuvent chacun former quatre liaisons, six atomes d'Hydrogène, qui peuvent former chacun une liaison et un atome d'Oxygène, qui peut former deux liaisons.

Les trois atomes de Carbone vont être liés ensemble, au centre de la molécule.



I.3 Formule semi-développée

La dernière représentation plane possible est la formule semi-développée. Cette forme de représentation d'une molécule est un intermédiaire entre la formule brute et la formule développée. Un peu plus compacte que la formule développée mais un peu plus détaillée que la formule brute, elle consiste à partir de la formule développée, et à masquer toutes les liaisons que les atomes d'Hydrogène font avec d'autres atomes. Quant aux autres liaisons, elles restent représentées.

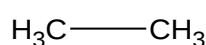
Ci-dessous se trouvent les exemples des formules semi-développées des molécules d'Eau, d'Ethane et d'Acétone.

- Sur la molécule d'eau, les liaisons entre l'Hydrogène et l'Oxygène ont été masquées
- Sur la molécule d'Ethane, la liaison covalente entre les deux atomes de Carbone reste apparente tandis que toutes les liaisons entre les atomes de Carbone et les atomes d'Hydrogène sont masquées
- Enfin, sur la molécule d'Acétone, les liaisons entre les atomes de Carbone ainsi que la double liaison entre l'atome de Carbone et l'atome d'Oxygène sont conservées, alors que les liaisons entre les atomes de Carbone et les atomes d'Hydrogène ont été masquées conformément à la règle d'écriture de la formule semi-développée.

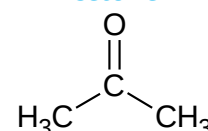
Eau



Ethane



Acétone



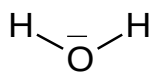
I.4 Formule de Lewis

La formule de Lewis est l'écriture d'une molécule sur laquelle on va faire apparaître l'ensemble des doublets d'électrons : les doublets qui forment les liaisons covalentes simples et multiples (= doublets liants) mais aussi les doublets qui ne participent pas aux liaisons covalentes (= doublets non liants).

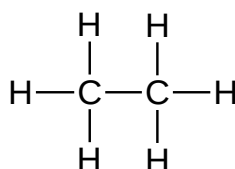
Par rapport à la formule développée, la formule de Lewis fait intervenir l'écriture des doublets non liants.

Ainsi, pour écrire la formule de Lewis, il faut suivre les mêmes règles que pour l'écriture de la formule développée et y ajouter les doublets non liants. Reprenons les exemples précédents de l'eau, de l'éthane et de l'acétone :

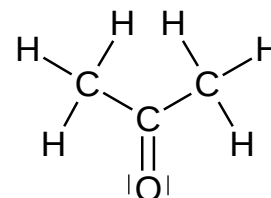
Eau



Ethane



Acétone



Inversement, en partant de la formule de Lewis, il sera possible de revenir à la formule développée en supprimant tous les doublets non liants de la représentation.

La formule de Lewis est la représentation la plus riche, qui fournit le plus d'information sur la molécule représentée.

Remarque : si les atomes d'une molécule ne comportent pas de doublets non liants alors la formule de Lewis et la formule développée sont identiques.

II. Théorie de Lewis

Les règles de Lewis est un modèle, permettent de définir l'arrangement des électrons de valence dans les molécules et de distinguer les paires d'électrons responsables de l'établissement des liaisons (les paires liantes) et celles qui conservent leur caractère atomique (les paires non liantes).

II.1. Règle de duet

On dit qu'un atome ou un ion est stable si la couche K correspond à la couche externe et comporte deux électrons.

II.2. Règles de l'octet

Les atomes d'un édifice chimique partagent autant de paires d'électrons qu'il est nécessaire pour acquérir au total 8 électrons, c'est à dire un octet, ce qui est la configuration d'un atome de gaz rare dont les électrons de valence sont en ns^2np^6 et qui est très stable chimiquement.

Cette règle permet de prévoir l'élément le plus stable sur les blocs s et p.

II.3. Les règles du modèle de Lewis

II.3.1 Formules brutes

Dans la première ligne, on écrira la formule brute de la molécule et éventuellement son nom.

$C_xH_yO_zX$

II.3.2 Configurations électroniques

On écrit le nom et le symbole de chaque atome présent dans la molécule puis leur configuration électronique.

Exemple :

C : $(K)^2(L)$, ${}^4N : (K)^2(L)$, ${}^5H : (K)^1$, O : $(K)^2(L)^6$ et Cl : $(K)^2(L)^7$

II.3.3 Électrons de valence

On donne le nombre d'électrons sur la couche externe de chaque atome.

Les atomes	C	O	N	Cl	H
Nombre d'électron de valence	4	6	5	7	1

II.3.4 Nombre de doublet

On calcule le nombre de doublet non liant qu'il y aura autour de chaque atome. $n_d = \frac{n_t}{2}$

Déterminer n_l nombre de doublet liant :

$$n_l = 8 - p$$

Déterminer n_{nl} nombre de doublet non liant :

$$n_d = \frac{p - n_l}{2}$$

Exemple :

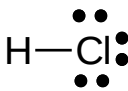
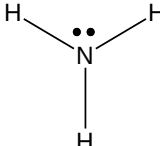
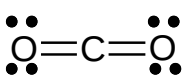
Molécule	Structure électronique	Nombre globale d'e de valence (N_t)	Nombre de doublet (N_d)	Nombre de liaisons covalentes	Nombre de doublets non liants	Représentation de Lewis
HCl	H : (K) ¹	$N_t = 1 + 7 = 8$	$N_d = \frac{nt}{2} = 4$	$2 - 1 = 1$	$\frac{1 - 1}{2} = 0$	
	Cl : (K) ² (L) ⁸ (M) ⁷			$8 - 7 = 1$	$\frac{7 - 1}{2} = 3$	
NH ₃	H : (K) ¹	$N_t = 5 + (1 \times 3) = 8$	$N_d = \frac{nt}{2} = 4$	$2 - 1 = 1$	$\frac{1 - 1}{2} = 0$	
	N : (K) ² (L) ⁵			$8 - 5 = 3$	$\frac{5 - 3}{2} = 1$	
CO ₂	C : (K) ² (L) ⁴	$N_t = 4 + (2 \times 6) = 16$	$N_d = \frac{nt}{2} = 8$	$8 - 4 = 4$	$\frac{4 - 4}{2} = 0$	
	O : (K) ² (L) ⁶			$8 - 6 = 2$	$\frac{6 - 2}{2} = 2$	

Tableau.1. Récapitulatif de la représentation de Lewis pour quelques atomes

II.4. Exceptions à la règle de l'octet

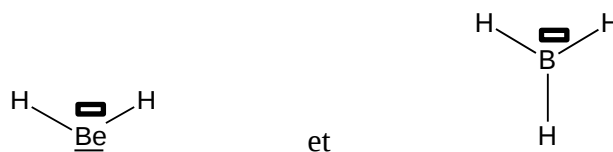
La règle de l'octet pour l'atome central est une règle simple mais qui ne reflète pas totalement la réalité. Seul un traitement par la mécanique quantique permet d'expliquer véritablement la liaison chimique. De ce fait, il y a des exceptions à cette règle, qui sont loin d'être isolées.

Exemples :

- On connaît les molécules suivantes : BeH₂ et BH₃. Or Be (Z=4) (config. électronique 1s²2s²) possède 2 électrons de valence et B (Z=5) (config. 1s²2s²2p¹) possède 3 électrons de valence. Les schémas de Lewis de ces deux molécules sont :



Il manque donc 2 paires d'électrons pour que l'octet de Be soit complet et 1 paire pour que celui de B soit complet : on parle de doublets manquants et on les symbolise par un rectangle, ce qui donne :

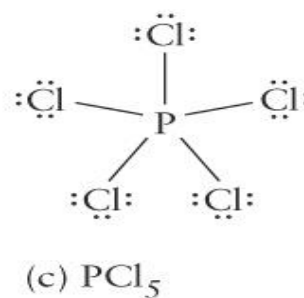
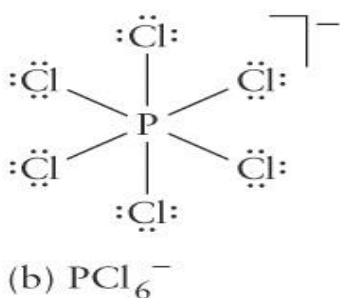
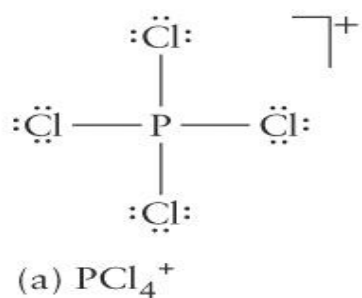


- On a découvert la molécule **PCl₅** dont l'atome central est **P**. Le nombre total d'électrons de valence de cette molécule est $N_e = 5 + 5 \times 7 = 40$, ce qui donne **20** doublets disponibles.

Son schéma de Lewis est alors :

P est donc entouré de 10 électrons, on dit qu'il est hypervalent.

Participation des orbital p ou d vide : couches des valences étendues, les composées hypervalentes (composées avec formellement plus que 8 électrons de valences).



Remarque :

La théorie de Lewis ne permet pas d'expliquer la liaison de l'électron, elle ne fait aucunes différences entre les différents types de liaisons, elle n'explique pas le paramagnétisme de la molécule d'oxygène, elle ne permet pas de déterminer la géométrie des molécules sans faire intervenir le modèle VSEPR.

La théorie de Lewis ignore les énergies et ne permet pas d'expliquer les différences d'énergie à fournir pour casser une liaison.

III. La méthode VSEPR

La connaissance de la forme géométrique des molécules ou ions moléculaires est important en chimie :

- Propriétés physico-chimiques
- Réactivité chimique, mécanismes réactionnels,....

L'objectif de ce cours va être la prévision à priori de la forme d'une molécule connaissant sa représentation dans le modèle de Lewis. Bien évidemment cela concerne les molécules composées d'au moins 3 atomes. On utilisera pour déterminer la forme géométrique des molécules, la méthode (ou modèle V.S.E.P.R (Valence Shell Electronic Pair Répulsion=Répulsion des paires Electroniques de la Couche de Valence).

III.1.Principe

Les paires électroniques (ou doublets) de valence (liantes et non liantes) d'un atome subissent des répulsions électrostatiques. Gillespie suppose qu'elles se disposent à la surface d'une sphère. Le centre est occupé par l'atome. L'énergie de répulsion doit être la plus faible possible.

Ce principe impose la géométrie de la molécule. Quelques règles qui permettent d'estimer qualitativement les angles de liaisons. La méthode V.S.E.P.R consiste à déterminer la position relative des doublets entourant l'atome central, ces doublets pourront être de deux sortes :

- Doubles participant à une liaison avec un autre atome. Ces doublets de liaison seront désignés par la lettre X.
- Doublets libres ne participant pas à une liaison avec un autre atome. Ces doublets libres seront désignés par la lettre E.

IV. Détermination de la Géométrie Moléculaire

Tous les doublets (liants et libres) de la couche de valence de l'atome central A sont placés à la surface d'une sphère centrée sur le noyau.

Les doublets d'électrons se positionnent de telle sorte que les répulsions électroniques soient minimales (les doublets sont situés aussi loin que possible les uns des autres).

Une molécule : AX_mE_n

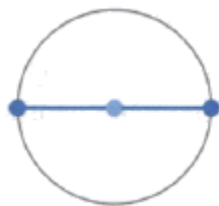
A : Atome central.

X : Atomes ou molécules liés à l'atome A par liaison de covalence et m leur nombre.

E : doublets libres ou les électrons célibataires et n leur nombre sur la couche de valence de l'atome A.

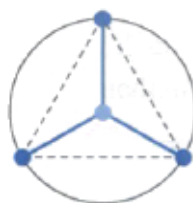
IV.1. Structure de type AX_n

-Structure AX_2



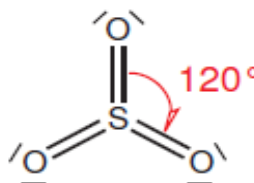
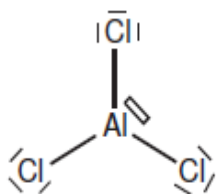
AX_2E_0 : l'édifice est linéaire ; BeH_2 , CO_2 , $HCN...$

-Structure AX_3



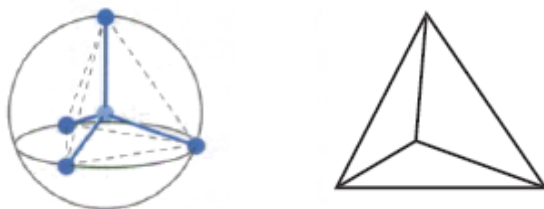
AX_3E_0 : l'édifice est triangulaire ; $AlCl_3$, NO_3^- , $SO_3...$

Exemple :



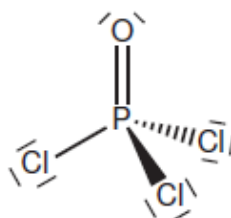
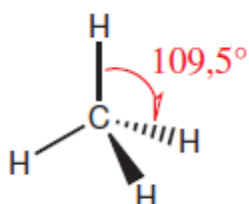
AX_3 : molécules triangulaire planes

-Structure AX_4



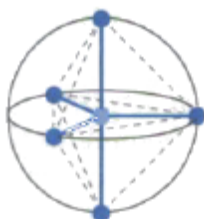
AX_4E_0 : édifice tétraédrique ; CH_4 , SO_4^{2-} , $OPCl_3$

Exemple :



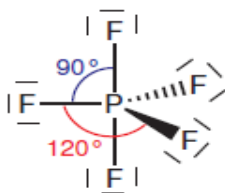
AX_4 : molécule tétraédrique

-Structure AX_5



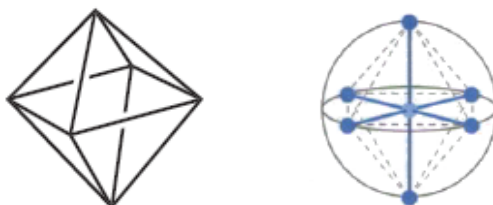
AX_5E_0 : édifice bipyramidal à base triangulaire, PCl_5 , $SOF_4...$

Exemple :



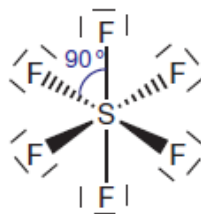
AX_5 : molécule en forme de bipyramide à base triangulaire

-Structure AX_6



AX_6E_0 : édifice octaédrique, SF_6 , PCl_6^- , $IF_5O...$

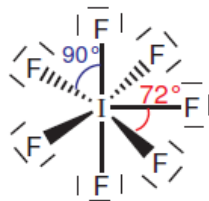
Exemple :



AX_6 : molécule en forme d'octaèdre

Remarque : ici tous les F sont équivalents

-Structure AX_7



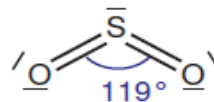
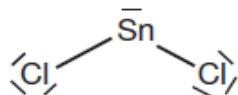
AX_7 : molécule en forme de bipyramide à base pentagonale

Remarque : ici tous les F ne sont pas équivalents.

IV.2. Structure de type AX_nE_m

La formulation VSEPR du composé s'exprime par une expression du type AX_nE_m ou m indique le nombre d'atomes X auxquels est lié l'atome central A et n celui des entités non liantes (doublets libres et électrons célibataires) qu'il possède en propre. C'est la somme $(m + n)$ qui définit la géométrie de la molécule.

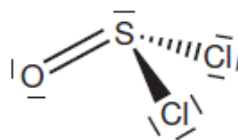
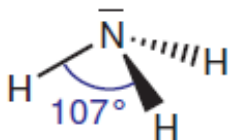
-Structure AX_2E_1



Géométrie "imposée" : AX_3

Géométrie apparente : AX_2E_1 molécule coudée

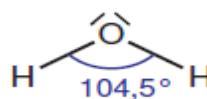
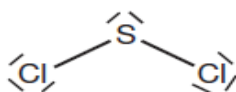
-Structure AX_3E_1



Géométrie "imposée" : AX_4

Géométrie apparente : AX_3E_1 molécule pyramidale à base triangulaire

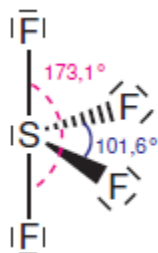
-Structure AX_2E_2



Géométrie "imposée" : AX_4

Géométrie apparente : AX_2E_2 molécule coudée

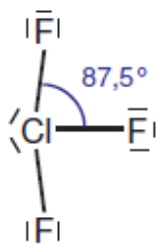
-Structure AX_4E_1



Géométrie "imposée" : AX_5

Géométrie apparente : AX_4E_1 molécule "papillon"

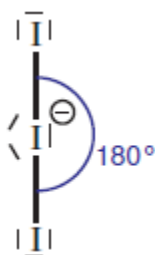
-Structure AX_3E_2



Géométrie "imposée" : AX_5

Géométrie apparente : AX_3E_2 molécule "T-shape"

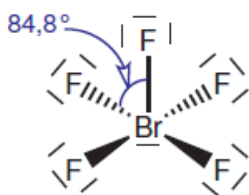
-Structure AX_2E_3



Géométrie "imposée" : AX_5

Géométrie apparente : AX_2E_3 molécule linéaire

-Structure AX_5E_1



AX_5E_1 : molécule en forme de pyramide à base carrée

Tableau récapitulatif de quelques exemples :

P	N	M	type	Figure de répulsion	Géométrie	Angles	Exemples
2	2	0	AX_2	Droite	Linéaire	180	$\underline{Be}Cl_2$, $\underline{C}O_2$
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire	180	
3	3	0	AX_3	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	120	$\underline{B}F_3$, $\underline{Al}Cl_3$
3	2	1	AX_2E	Triangle équilatéral	Coudée forme de V	119	$\underline{S}O_2$, O_3
3	1	2	AXE_2	Triangle équilatéral	Linéaire	180	
4	4	0	AX_4	Tétraèdre	Tétraèdre	109.5	$\underline{C}H_4$, $\underline{N}H_4^+$

4	3	1	AX_3E	Tétraèdre	Pyramide déformée	109.5	$\underline{N}H_3, H_3\underline{O}^+$
4	2	2	AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée forme de V	107	$H_2\underline{O}, H_2\underline{S}$
4	1	3	AXE_3	Tétraèdre	Linéaire	180	
5	5	0	AX_5	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle	120 et 90	$\underline{P}Cl_5$
5	4	1	AX_4E	Bi-pyramide triangle	Pyramide déformée	120 et 90	$\underline{S}F_4, \underline{Te}Cl_4$
5	3	2	AX_3E_2	Bi-pyramide triangle	Forme de T	90	$\underline{I}Cl_3, \underline{Cl}F_3$
5	2	3	AX_2E_3	Bi-pyramide triangle	Linéaire (3 atomes)	180	$I_3^-, \underline{Xe}F_2$
5	1	4	AXE_4	Bi-pyramide triangle	Linéaire (2 atomes)	180	
6	6	0	AX_6	Octaèdre	Octaèdre	90	$\underline{S}F_6$
6	5	1	AX_5E	Octaèdre	Pyramide carrée	90	$\underline{Br}F_5, \underline{I}F_5$
6	4	2	AX_4E_2	Octaèdre	Carrée (plane)	90	$\underline{Xe}F_4, \underline{Br}F_4^-$
6	3	3	AX_3E_3	Octaèdre	Forme de T	90	
6	2	4	AX_2E_4	Octaèdre	Linéaire	180	

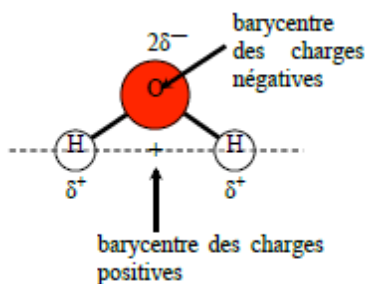
Tableau-2 : Les différents structures de type AX_nE_m

V. Moment dipolaire

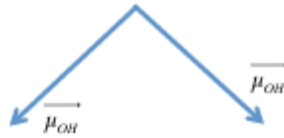
V.1. Définition

Le moment dipolaire d'une molécule est un vecteur, obtenu en faisant la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison. Il faut donc toujours commencer par déterminer la géométrie de la molécule pour pouvoir additionner les vecteurs dans l'espace. Le moment dipolaire mesure la polarité de la molécule.

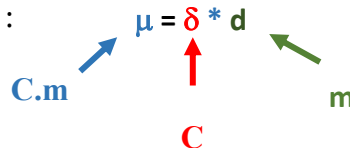
Pour qu'une molécule soit polaire, il faut qu'elle possède au moins une liaison polarisée et que le barycentre des charges négative ne coïncide pas avec le barycentre des charges positives.



Le moment dipolaire d'une liaison est orienté de la charge négative vers la charge positive (de l'atome le plus électronégatif vers l'atome le moins électronégatif).



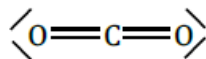
- Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle.
- Direction : celle de la liaison
- Sens : du pôle - vers le pôle +
- Module ou intensité :



V.2. Moment dipolaire de quelques molécules

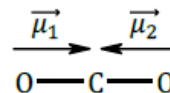
Exemple 1 : CO₂ dioxyde de carbone

- Structure de Lewis :
- Type VSEPR : AX₂
- La molécule est donc linéaire. Les deux longueurs de liaison CO sont égales.



- Les deux moments dipolaires des liaisons 180° CO s'annulent donc vectoriellement.

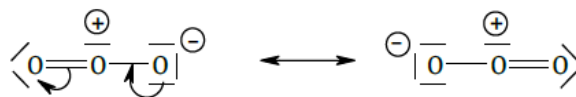
$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$$



⇒ CO₂ est une molécule apolaire

Exemple 2 : O₃ l'ozone

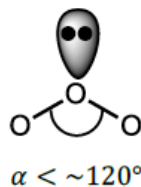
- Structure de Lewis :



- Type VSEPR : dans l'hybride, l'oxygène est entouré d'un doublet non liant et de deux liaisons équivalentes. Le type VSEPR est AX₂E₁.

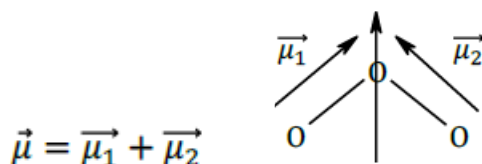
- L'ozone est une molécule coudée, d'angle légèrement inférieur à 120°, à cause du caractère plus répulsif du doublet non liant par rapport aux doublets de liaison.

Les deux longueurs de liaison sont rigoureusement identiques, en raison de l'équivalence des deux formules mésomères.



- La structure de Lewis montre que l'atome d'oxygène central porte une charge positive, alors que la charge négative se répartit sur les deux atomes périphériques. Par conséquent, les liaisons OO sont polarisées.

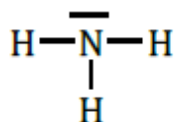
Comme l'ozone est une molécule coudée, d'angle proche de 120° , les deux moments dipolaires de liaison s'additionnent pour donner un moment dipolaire μ bissecteur de la liaison OOO .



L'ozone est une molécule polaire.

Exemple 3: NH_3 l'ammoniac

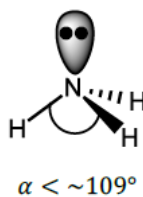
- Structure de Lewis :



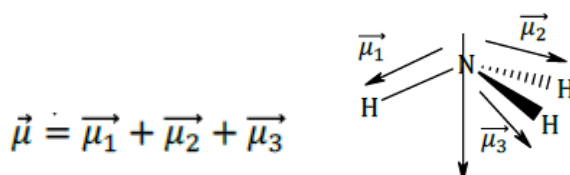
- Type VSEPR : **AX_2E_1**

- La molécule est une pyramide à base triangulaire, de sommet l'azote.

Les angles sont légèrement inférieurs à 109° en raison du caractère plus répulsif du doublet non liant par rapport aux doublets liants.



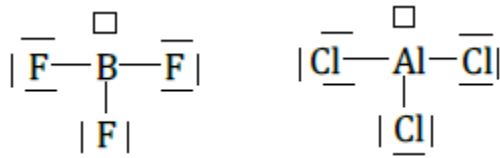
- Les trois moments dipolaires des liaisons s'additionnent vectoriellement pour donner une résultante dont la direction est celle de la droite passant par N et par le centre de gravité du triangle HHH.



La molécule est polaire.

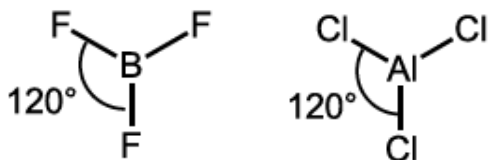
Exemple 4: BF_3 et AlCl_3

- Structures de Lewis :

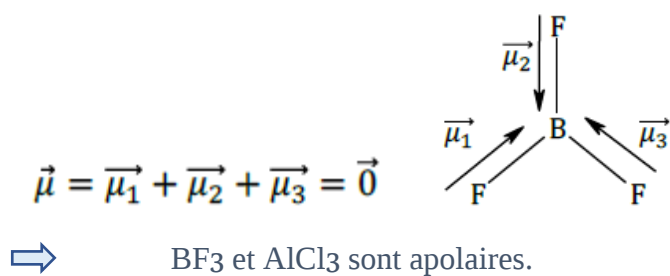


- Type VSEPR : AX₃

- La géométrie de ces molécules est le triangle équilatéral. Elles sont donc planes et tous les angles mesurent 120°.



- Les trois moments dipolaires de liaison s'annulent donc :



Chapitre 3 : système cristallin

Introduction

La cristallographie est la science des cristaux, au sens large. Elle étudie : la formation, la croissance, la forme extérieure, la structure interne et les propriétés physicochimiques de la matière cristallisée. Après avoir fait partie de la minéralogie (qui est la description et l'étude des espèces constituant les roches naturelles), la cristallographie est devenue, depuis la fin du dix-neuvième siècle, une science indépendante.

C'est maintenant une branche importante des sciences physico-chimiques, destinées à pouvoir mener l'étude de la structure des cristaux (qui est la description de l'empilement des atomes, des ions ou des molécules) constituant le cristal. La cristallographie est également l'étude des relations étroites qui relient les formes des cristaux et leurs propriétés physiques et la façon dont les atomes sont arrangés à l'échelle microscopique.

La matière peut exister sous trois états : L'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. La forme sous laquelle se trouve la matière est déterminée par les interactions entre ses particules constitutives (atomes, molécules ou ions). Les liquides et les gaz sont des fluides, déformables sous l'action de forces très faibles, ils prennent la forme du récipient qui les contient. Les solides ont une forme propre, leur déformation exige des forces importantes.

Les solides peuvent exister sous deux états différents :

- L'état désordonné caractérisé par une structure non ordonnée c'est le cas des **solides amorphes** dans lesquels l'arrangement des entités est totalement désordonné n'ont pas de fusion nette, mais ramollissent progressivement avec une diminution de viscosité. Leurs propriétés sont complètement isotropes, comme pour les liquides par exemple verres.
- L'état ordonné caractérisé par une structure ordonnée correspond aux **solides cristallins** sont constitués d'un arrangement périodique des entités dans l'espace sur de très larges domaines par exemple quartz.

I. Définition d'un cristal

I.1 Définition

Un cristal est un solide polyédrique, à structure régulière et périodique, formée d'un ensemble ordonné d'un grand nombre d'atomes (**Figure 1**), de molécules ou d'ions.

Un cristal est constitué d'un assemblage périodique de particules. Il peut être décrit par translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelle la maille. La description du cristal nécessite la connaissance du réseau et celle du motif.

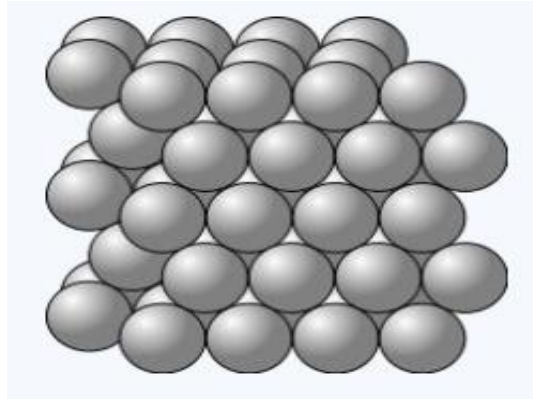


Figure 1. Arrangement des atomes dans un cristal

Il existe deux types de solides cristallisés :

- Les cristaux moléculaires
 - Les cristaux macromoléculaires
- Les cristaux moléculaires sont formés par des empilements réguliers de molécules : c'est le cas par exemple du diode I_2 , du dioxyde de carbone CO_2 , de l'eau H_2O ...

Dans les cristaux macromoléculaires, la notion de molécule en tant qu'entité chimique indépendante est remplacée par le cristal qui constitue ainsi une molécule. On classe parmi les cristaux macromoléculaires :

- Les cristaux ioniques ($NaCl$, $CsCl$, CaF_2).
- Les cristaux covalents (carbone à l'état graphite et diamant, Si , Ge).
- Les cristaux métalliques (Na , Fe , Cu)

I.2 Définition du polyèdre

Un polyèdre (du grec polus, nombreux, indiquant la pluralité, et hedra, face-base) est une forme géométrique à trois dimensions ayant des faces planes qui se rencontrent le long d'arêtes droites (figure 2)

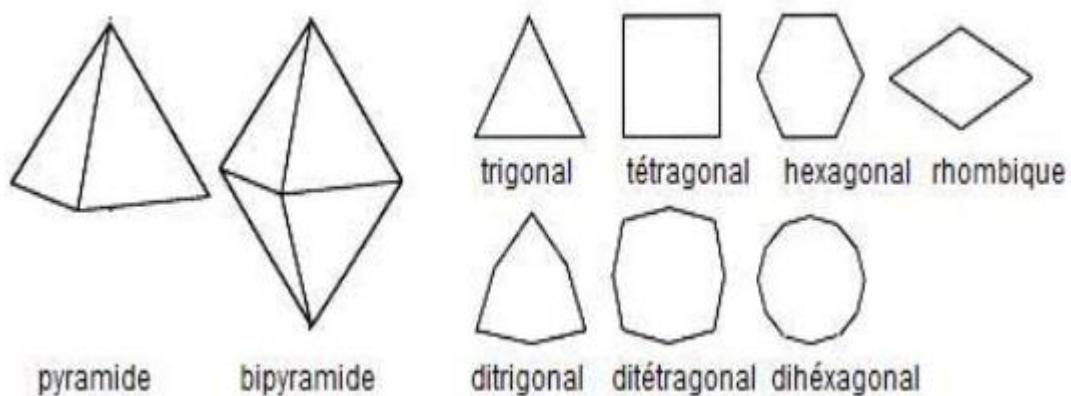


Figure 2. Les différents types de polyédriques.

Les cinq polyèdres réguliers convexes (solides de Platon) sont : le tétraèdre, l'hexaèdre (ou cube), l'octaèdre, le dodécaèdre et l'icosaèdre (Tableau.3).

Les cinq Polyèdres solides de platon	Sommets	Arêtes	Faces
Tétraèdre	4	6	4
Hexaèdre	8	12	6
Octaèdre	6	12	8
Dodécaèdre	20	30	12
Icosaèdre	12	30	20

Tableau. 3. Les cinq polyédriques réguliers de **Platon**

II. Maille, motif, réseau et structure cristalline

II.1. Définition de la maille

Du point de vu géométrique, à deux dimensions, la maille est le plus petit parallélogramme qui suffit à décrire le plan (remplir tout le plan sans laisser de lacunes), cette maille est définie par les vecteurs **a** et **b** et l'angle compris entre ces deux vecteurs.

A trois dimensions, la maille est la plus petite entité (le plus petit volume) correspondant à un parallélépipède, elle est définie par trois vecteurs **a**, **b** et **c** (les périodes suivants les axes ox, oy et oz, respectivement) non coplanaires et trois angles α , β et γ (**Figure 3**). Avec cette maille on peut remplir tout l'espace du cristal sans laisser des lacunes.

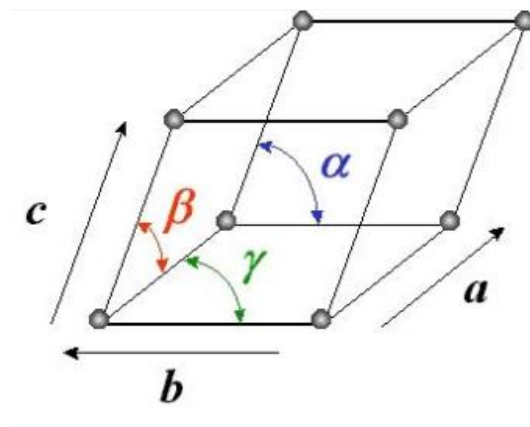


Figure 3. La maille cristalline

Du point de vu physique, une maille est le plus petit groupement de constituants (atomes, ions ou molécules) suffisant pour décrire tout le cristal.

Une maille cristalline quelconque (triclinique : $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) est définie par six paramètres cristallographiques, à savoir les paramètres linéaires (trois vecteurs **a**, **b** et **c**) et les paramètres angulaires (trois angles α , β et γ), tels que : $\alpha = \{\vec{b}, \vec{c}\}$, $\beta = \{\vec{a}, \vec{c}\}$, $\gamma = \{\vec{a}, \vec{b}\}$

Le volume de cette maille est le module du produit mixte suivant :

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

Qui donne l'expression de V comme suit :

$$V = a \cdot b \cdot c [1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma]^{1/2}.$$

La position occupée par un atome dans la maille s'appelle **un nœud**.

On distingue deux types de mailles, simple et multiple (**Figure 5**) :

a- Une maille simple contient seulement des nœuds aux sommets de la maille.

b- Une maille multiple en contient plus des nœuds aux sommets soit au centre du volume, soit aux centres de toutes les faces soit aux centres de deux faces opposées.

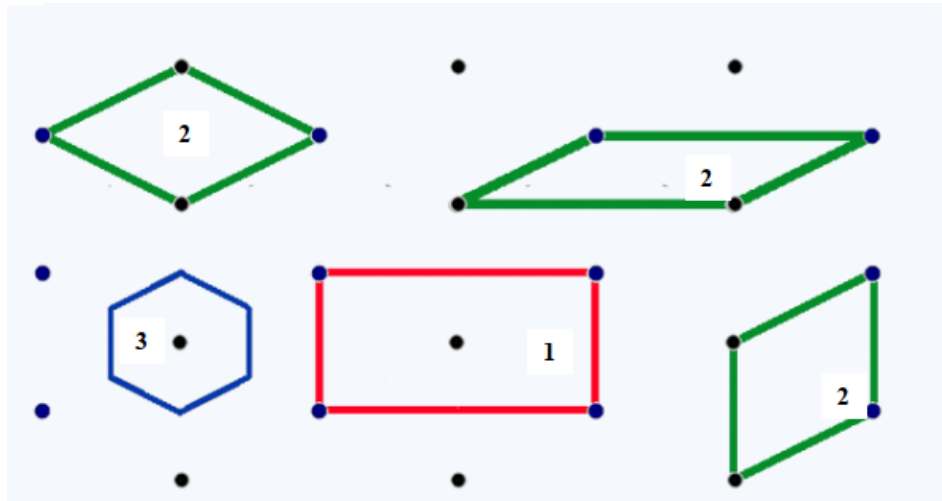


Figure 4. Différents types de mailles dans un réseau rectangulaire centré en 2 dimensions.

La maille conventionnelle (multiple) du réseau (numéro 1 dans la figure) possède des côtés parallèles aux axes de symétrie du réseau et englobe deux motifs. Les mailles (numéro 2 dans la figure) sont des exemples de mailles primitives (simple). La maille de Wigner-Seitz (numéro 3 dans la figure).

A trois dimensions pour le système cubique on distingue trois structures qui sont (**Figure 6**) :

Cubique simple (cs), cubique centrée (cc) et cubique a faces centrées.

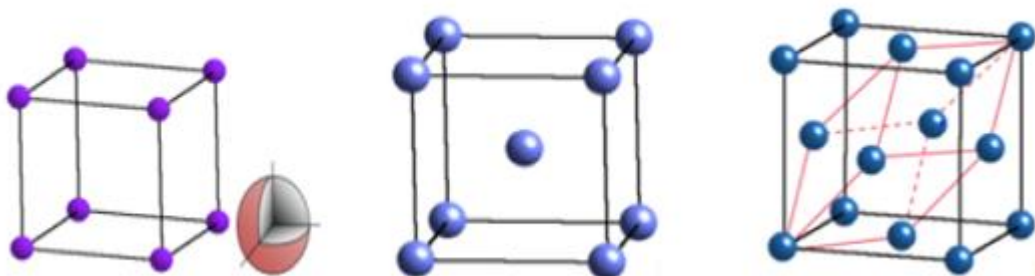


Figure 5. Les trois structures du système cubique avec le nombre d'atome par maille.

Remarque

Comme choix non trivial, citons l'exemple de la maille primitive (un seul nœud au centre) de Wigner-

Seitz (**Figure 7**). Elle est constituée en traçant les segments qui relient un nœud particulier à tous ses voisins et en construisant les plans médians (en deux dimensions les médiatrices) de ces segments. La maille de Wigner-Seitz est alors le plus petit volume (en 2 D la plus petite surface) enfermé par ces plans (médiatrices)

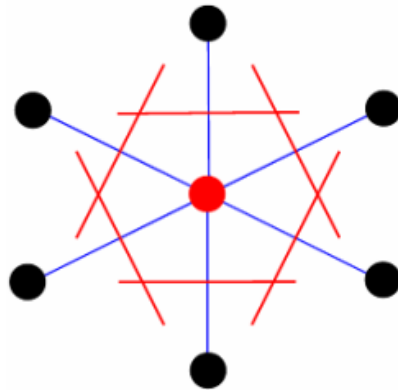


Figure 6. Méthode de détermination d'une cellule de *Wigner-Seitz*.

II.2. Définition du réseau cristallin

Le réseau est engendré par la translation de la maille par les vecteurs de base, tous les nœuds du réseau sont définis par cette translation. Ou autrement dit, le réseau cristallin est une notion purement géométrique, il est constitué de l'ensemble de points, extrémités de tous les vecteurs de translations possibles.

Vecteur de Translation s'écrit : $\mathbf{T} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c}$

Tel que : u, v et w trois entiers. a, b et c les trois périodes suivant les trois directions de l'espace ox, oy et oz , respectivement.

II.3. Définition du motif

Un motif est un atome (ion ou molécule) ou un groupement d'atomes de même nature ou de nature différente qui se répète, périodiquement, suivant les trois directions de l'espace pour décrire le cristal.

II.4. Définition de la structure cristalline :

D'une façon plus simple on peut mettre (**Figure 8**) :

$$\text{Structure cristalline} = \text{Réseau} + \text{Motif}$$

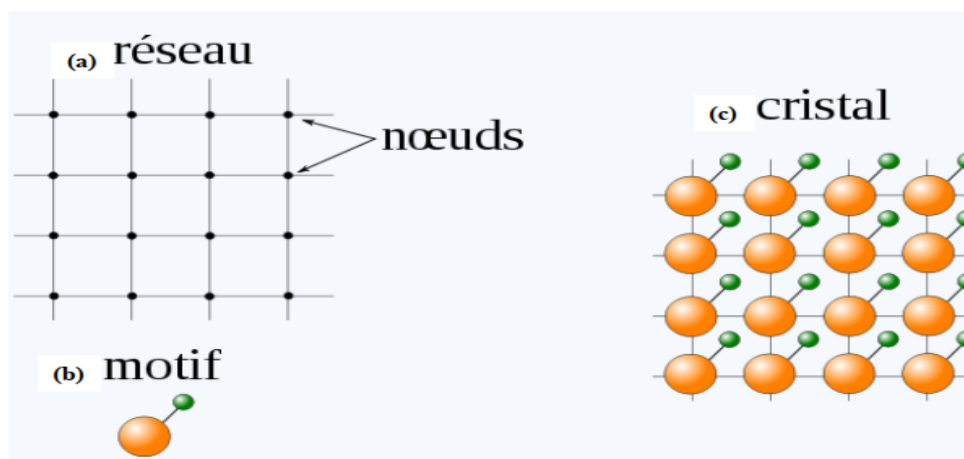


Figure 7. Représentation à 2 dimensions : (a) réseau (b) motif (c) structure cristalline (cristal)

II.5. Réseaux à trois dimensions (7 Systèmes cristallins et 14 réseaux de Bravais)

Bien avant la description atomique des cristaux, en recherchant mathématiquement les structures qui sont compatibles avec une périodicité dans les trois directions de l'espace, Auguste Bravais (1848) a montré que le nombre de systèmes cristallins possibles était très limité. Il a répertorié **14 types de réseaux** qui sont des variantes de seulement **7 systèmes cristallins**.

Les 7 systèmes cristallins sont engendrés par les différentes combinaisons possibles d'un côté entre les paramètres linéaires (a , b et c) et de l'autre côté entre les paramètres angulaires (α , β et γ). Ainsi dans la nature, seulement 7 formes polyédriques de base, **7 briques élémentaires**, permettent de construire l'infinité structurale des minéraux. Toutefois, si leurs formes sont semblables d'un minéral à l'autre, elles varient par leurs **dimensions**.

Longueur, largeur, hauteur d'une maille sont spécifiques à chaque forme chimique cristalline. La maille est parfois primitive (P) avec un seul site par maille. Si un deuxième site existe au centre de la maille, c'est une maille centrée (I, de l'allemand Innenzentriestes). Lorsque chacune des 6 faces comportent un site (F, de l'allemand Flächenzentriestes), ce site étant commun à deux mailles contigües, cela fait 4 sites par maille. On rencontre parfois aussi des mailles avec seulement deux faces centrées (C : plan (a , b) centré ; B : plan (a , c) centré et A : plan (b , c) centré), soit 2 sites par maille. Pour ce dernier type on compte seulement un seul type C, B ou A, parce que sont identique du de vu symétrique. **(Figure 9)** Donc en fin, on compte 4

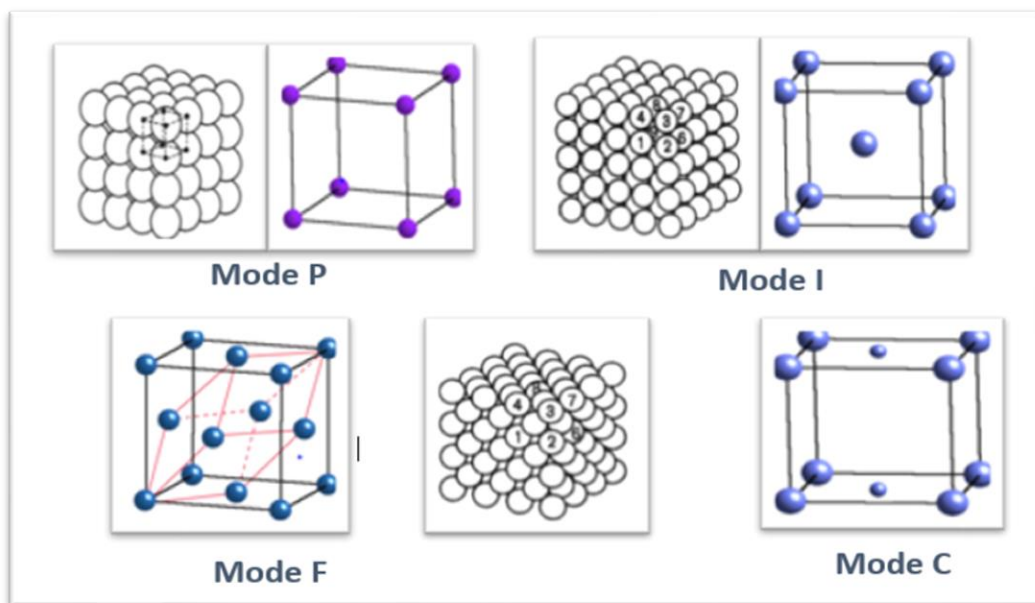


Figure 8. Les quatre modes

Toutes les combinaisons possibles entre les 7 systèmes cristallins (c'est-à-dire les 7 formes géométriques des mailles sans tenir compte de la présence des atomes) **(Figure 9)** avec les 4 modes de réseaux (présence des atomes) aboutissant aux 14 réseaux de Bravais. Voici ces 14 types de réseaux **(Figure 10)**

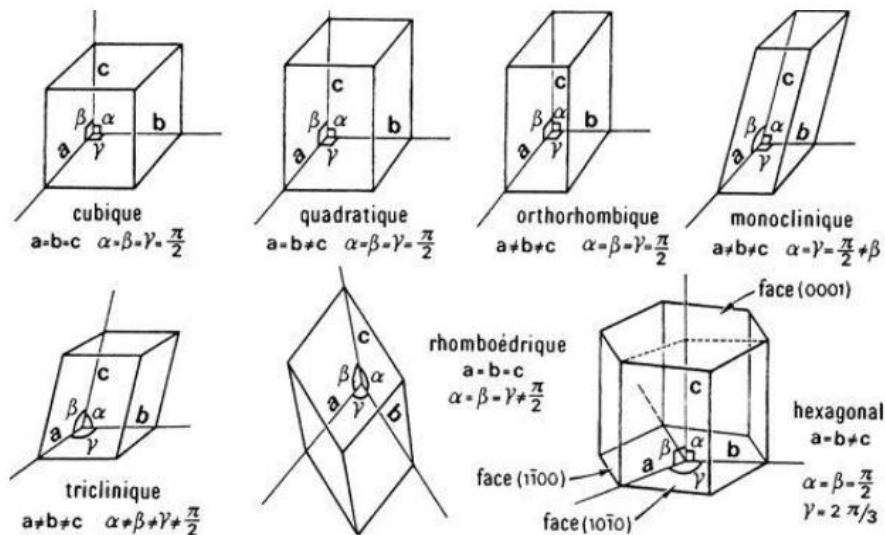


Figure 9. Les 7 systèmes cristallins

Système	simple (P)	centré (I)	deux faces centrées (C)	toutes faces centrées (F)
Parallélépipèdes rectangle				
parallélépipèdes cubique			N'a pas les symétries du système	
quadratique (tétraogonal)			C = P	F = I
orthorhombique				
Prismes droits				
hexagonal				
monoclinique				
Prismes obliques				
rhomboédrique (trigonal)				
triclinique				

Figure 10. Les 14 réseaux de Bravais

II.6. Indices de Miller (Directions-rangées- et plans dans un cristal)

Suivant les conventions internationales, une direction-rangée- du réseau cristallin on a l'équation :

$\mathbf{R} = \mathbf{u} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{b} + \mathbf{w} \cdot \mathbf{c}$; $\mathbf{u}$, $\mathbf{v}$ et $\mathbf{w}$ entiers. Ou une rangée $\mathbf{r} = \mathbf{u} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{b} + \mathbf{w} \cdot \mathbf{c}$ d'un réseau cristallin se note $[\mathbf{uvw}]$.

On note $[uvw]$ entre des crochets, sans virgules de séparation.

Les indices négatifs sont surlignés u, v, w.

Un plan réticulaire (plan cristallin) d'équation :

$h.x + k.y + l.z = m$; $m = (0, 1, 2, \dots)$ et h, k, l entiers.

On note (hkl). (Indices entre des parenthèses sans virgules de séparation).

Ces indices u, v, w pour les directions et h, k, l pour les plans sont les indices de Miller.

Pour u , v et w sont tout simplement les coordonnées d'un vecteur reliant l'origine O $(0,0,0)$ du repère $oxyz$ avec un autre point qui se trouve sur la surface de la maille (le cube pour le système cubique).

Pour h , k et l sont les inverses des longueurs découpées sur les axes ox , oy et oz respectivement par le plan noté (hkl) .

Examples :

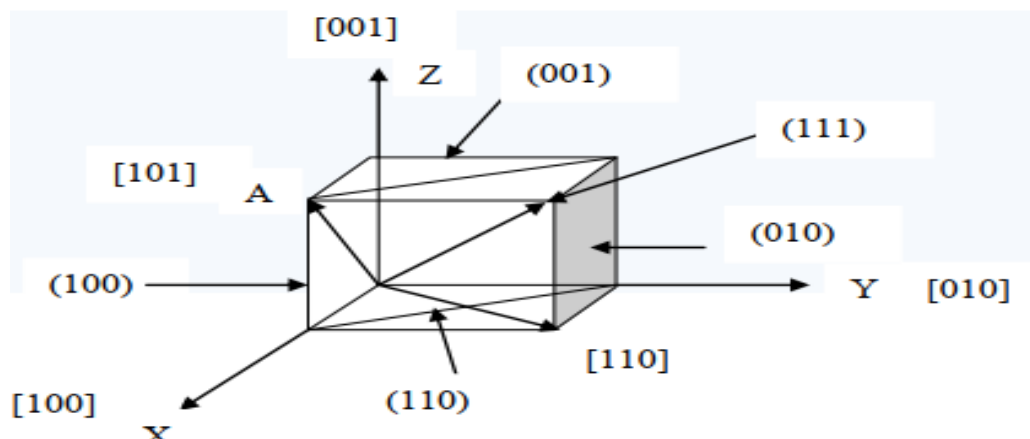
Pour la direction cristallographique noté $[101]$ et représentée dans la figure ci-dessous (**Figure12**).

Cette direction représente le vecteur qui relie l'origine O (0,0,0) au point A de coordonnées (1,0,1).

Le paramètre de maille $\mathbf{a}$ est considéré égal à 1.

Par exemple le plan noté (110) :

- Il découpe l'axe ox en 1 : l'inverse de 1 est égal à 1 donc $h=1$
- Il découpe l'axe oy en 1 : l'inverse de 1 est égal à 1 donc $k=1$
- Il est parallèle à oz (donc il découpe oz dans l'infini) : l'inverse de l'infini est égal à 0 donc $l = 0$.



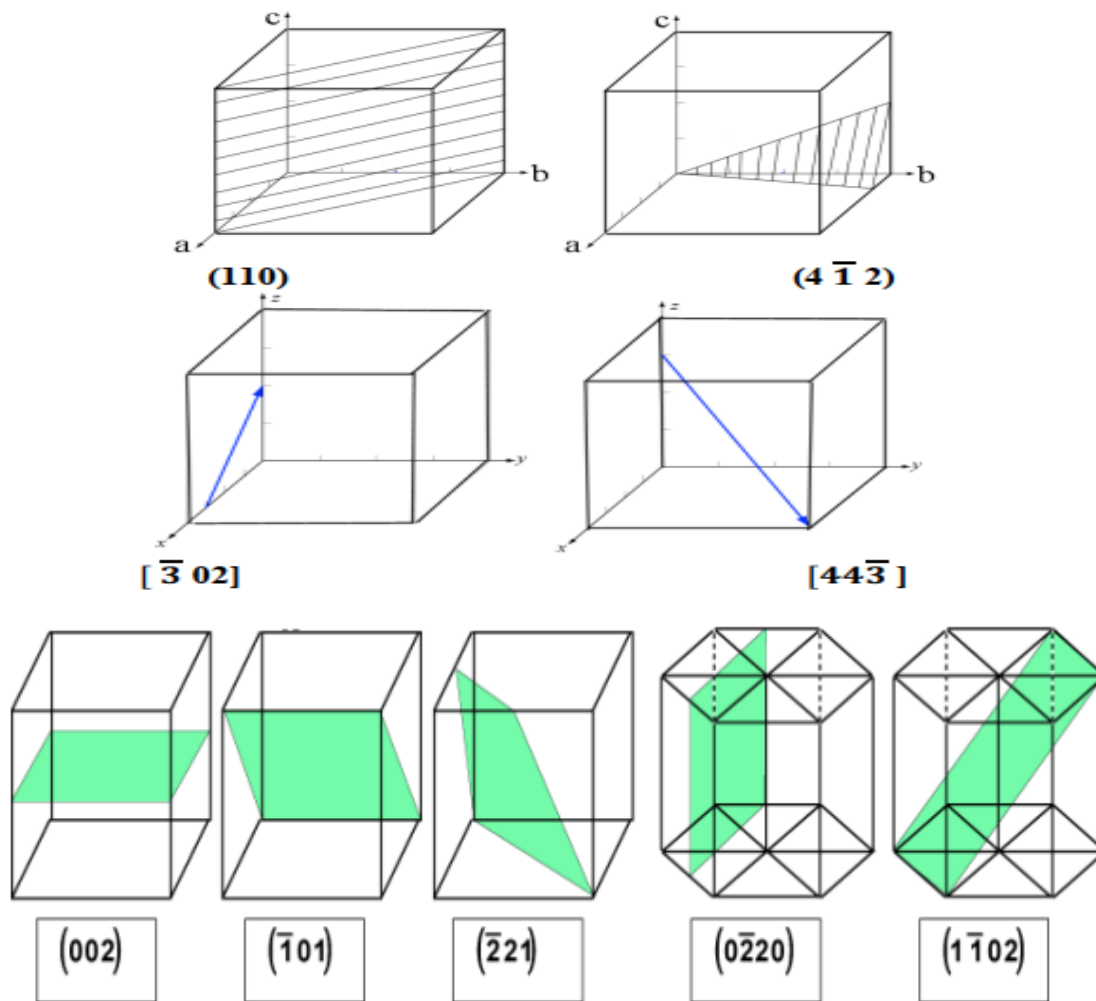


Figure 11. Exemples des indices de *Miller* pour les directions et les plans

Remarque

Dans le cas général, pour trouver rapidement les indices d'une famille de plans réticulaires à partir d'un plan il faut considérer :

- qu'une famille de plans est définie par 3 entiers ($h k l$) appelés indices de **Miller**.
- que ces indices h , k et l sont proportionnels aux inverses des longueurs interceptées sur chaque axe par ce plan.

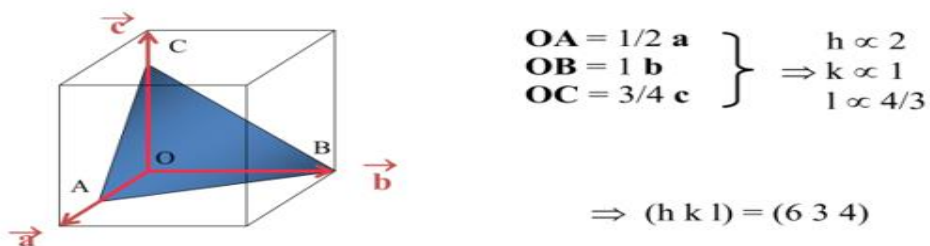


Figure 12. Cas général des indices de Miller pour plan (dont les inverses ne sont pas des entiers)

Remarque 2 :

Indices de Miller-Bravais :

Les trois indices de Miller (hkl) sont utilisés pour tous les systèmes cristallins (6 systèmes) sauf le système hexagonal on utilise quatre (4) indices (hkk'l) (et non plus trois), et ce pour une raison de symétrie hexagonale du réseau, qui n'apparaît pas avec la maille simple à base losange. Tel que : $k' = -(h+k)$

Le quatrième indice k' est obtenu en considérant un axe supplémentaire, oy' , qu'est la bissectrice extérieure de l'angle $xôy$. Ainsi les axes ox , oy , oy' sont à 120° l'un de l'autre.

Voir des exemples dans la figure ci-dessous (**Figure 13**).

Par exemple le plan noté (1100) :

- Il découpe l'axe ox en 1 : l'inverse de 1 est égal à 1 donc $h=1$
- Il découpe l'axe oy en 1 : l'inverse de 1 est égal à 1 donc $k=1$
- Il est parallèle à oy' (donc il découpe oy' dans l'infini) : l'inverse de l'infini est égal à 0. donc $k'=0$.

Ou autrement en utilisant l'équation $k' = -(h+k) = -(1+1) = 0$

- Il est parallèle à oz (donc il découpe oz dans l'infini) : l'inverse de l'infini est égal à 0 donc $l = 0$

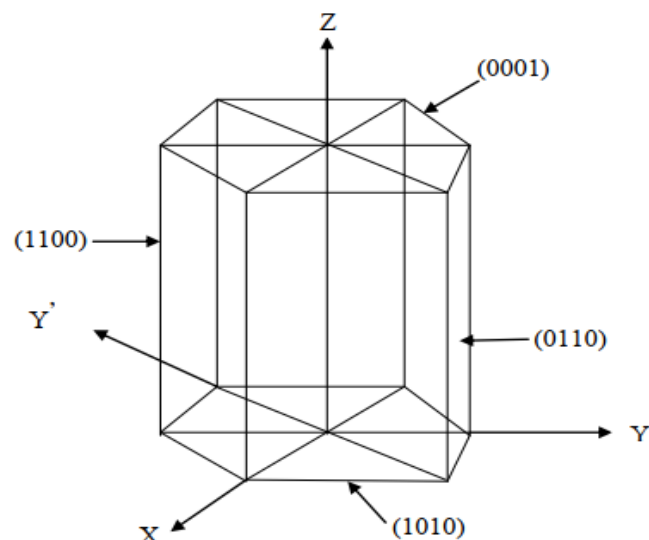


Figure 13. Illustration des indices de *Miller-Bravais* pour le système hexagonal

II.7. Densité d'empilement ou compacité

En cristallographie, on fait l'hypothèse que les constituants du cristal (ions, atomes, molécules...) se comportent comme des « sphères dures rigides et indéformables ». La question qui se pose est : quel est le meilleur moyen d'empiler de telles sphères ? En d'autres termes, comment les disposer de sorte à en placer un maximum, dans un espace minimum ?

Donc la densité d'empilement τ est définie comme suit :

$$C = (\text{volume occupé par les atomes} / \text{volume de la maille})$$

Exemple 1 :

On calcule la densité d'empilement de la structure cubique à faces centrées (cfc).

L'empilement cubique à faces centrées (cfc) est caractérisé par les nœuds de son réseau qui sont situés :

- aux 8 sommets d'un cube.
- au centre des faces de ce cube.

La maille possède 14 nœuds, mais certains de ces nœuds sont partagés avec les mailles voisines : les huit sommets sont partagés chacun avec huit mailles, les 6 nœuds au centre des faces sont partagés entre deux mailles. Le nombre de nœuds **propres à la maille** est donc :

$$n = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 1 + 3 = 4$$

Plus concrètement, cela veut dire que 4 atomes (du point de vu volumique) appartiennent en propre à la maille (si on ne considère que ce qu'il y a à l'intérieur du cube formé par la maille, nous avons 4 atomes).

Notons r le rayon des atomes constituant le cristal étudié. On peut alors chercher le paramètre de maille a , c'est-à-dire le côté du cube en fonction de r , pour ce là nous traçons le plan (111) (le plan le plus dense)

(Figure 14). En effet, puisque les sphères ne s'interpénètrent pas, sur une face, trois atomes sont mitoyens : sur une diagonale, on a :

- la moitié de l'atome du sommet.
- l'atome au centre.
- la moitié de l'atome à l'autre sommet.

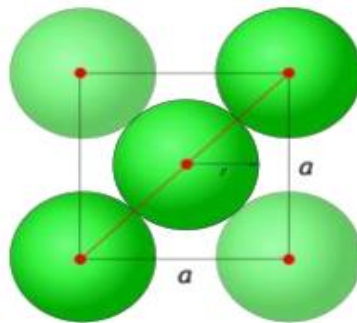


Figure 14. La diagonale de la face (111) (la face la plus dense dans la structure cfc)

Ainsi, la diagonale de la face est de longueur : $r + 2r + r = 4r$. D'un autre côté, elle est de longueur $a\sqrt{2}$ comme diagonale d'un carré de côté a . Par conséquent :

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

Calculons maintenant la compacité de ce cristal :

- Volume de la maille : $V_{\text{maille}} = a^3 = r^3 16\sqrt{2}$.
- Volume occupé par les atomes : $V_{\text{atomes}} = 4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$

4 étant le nombre d'atomes appartenant en propre à la maille et $4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$ étant le volume de la sphère de rayon r , autrement dit le volume d'un atome.

La compacité (densité d'empilement) est : $\tau = (V_{\text{atomes}}/V_{\text{maille}}) = 0,74$ c'est-à-dire la maille est remplie à 74%.

Exemple 2 :

Dans le cas d'un réseau cubique centré, par exemple, les sphères sont situées sur un seul des sommets du cube plus un au centre. On a donc huit fois un huitième de sphère (étant donné qu'un sommet est partagé entre huit cubes) plus une sphère complète. Le volume total des sphères est donc égal au volume de deux sphères, soit $V_{\text{atomes}} = 4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$, où r est le rayon de la sphère (donc le rayon atomique).

Le volume de la maille est donné par $V_{\text{maille}} = a^3$, où a est l'arrête du cube. Les sphères sont en contact selon la grande diagonale du cube (les atomes aux coins ne se touchant pas) (**Figure 15**) ; cette grande diagonale vaut $a\sqrt{3}$, et équivaut à quatre fois le rayon ($4r$) des sphères (une fois le rayon pour la sphère d'un des coins, deux fois le rayon pour la sphère centrale et un dernier rayon pour la sphère du coin opposé) :

$4 \cdot r = a\sqrt{3}$. On en déduit donc que : $a = 4\sqrt{3}r$

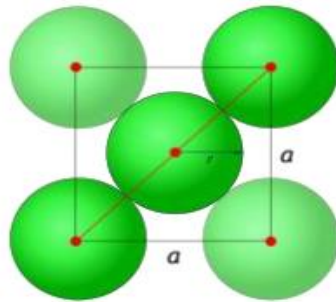


Figure 15. La diagonale de la face (110) (la face la plus dense dans la structure cc).

- Volume occupé par les atomes : $V_{\text{atomes}} = 4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$

2 étant le nombre d'atomes appartenant en propre à la maille (du point de vu volumique) (**Figure 16**) et $\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$ étant le volume de la sphère de rayon r , autrement dit le volume d'un atome.

La compacité (densité d'empilement) est :

$\tau = (V_{\text{atomes}}/V_{\text{maille}}) = 0,68$ c'est-à-dire la maille est remplie à 68%.

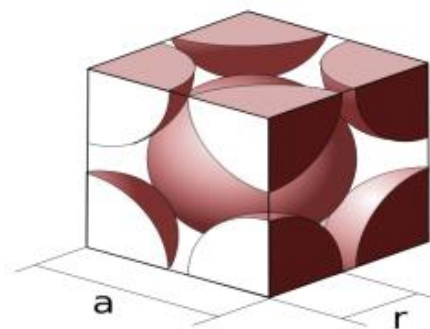


Figure 16. Illustration du nombre d'atomes appartenant à la maille de la structure (cc)

Aux sommets : $8 \times (1/8) = 1$

Au centre du cube : 1 (cet atome appartient uniquement à cette maille).

La **figure 17** représente la configuration réelle des atomes et la compacité des trois structures cubiques.

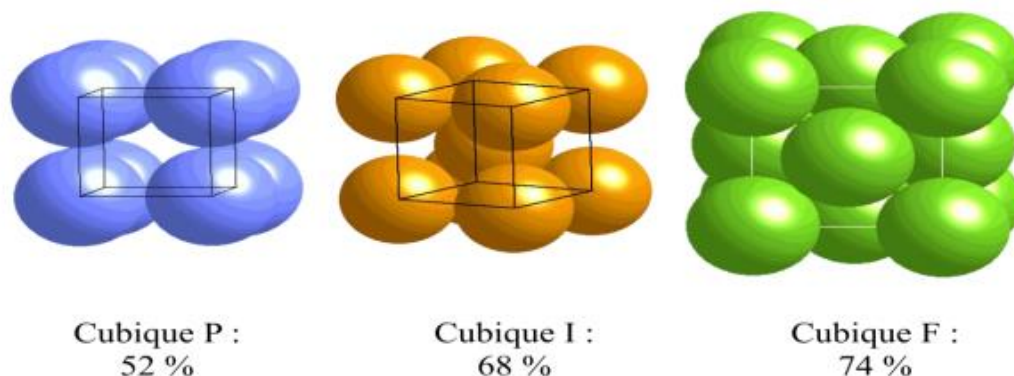


Figure 17. Illustration de la compacité (densité d'empilement τ) pour les trois structures du système cubique.

III. Types de structure de Cristalline

III.1. La liaison chimique

Une liaison chimique se forme pour que les atomes forment des édifices plus stables que les atomes isolés. Donc elle est causée par l'interaction entre les électrons de valence des atomes en jeu.

On appelle **liaison chimique** toute interaction attractive qui maintient des atomes à courte distance. Cette interaction peut être directionnelle comme la liaison entre deux atomes au sein d'une molécule, ou non directionnelle comme l'interaction électrostatique qui maintient les ions d'un cristal ionique en contact. Elle peut être forte comme les deux précédents exemples, ou faible comme les interactions de van der Waals qui sont de nature dipolaire.

De nombreux modèles existent pour décrire ces interactions. Par exemple la liaison chimique entre deux atomes au sein d'une molécule peut être décrite avec le modèle de Lewis ou avec un modèle quantique, comme la théorie des orbitales moléculaires. Dans les deux cas, l'origine de l'interaction est un partage d'électrons entre les deux atomes partenaires de la liaison chimique.

Les liaisons plus faibles sont expliquées, en général, par des polarités entre des molécules. C'est le cas des interactions très faibles comme les forces de London qui font partie des forces de van der Waals. De telles forces interprètent le maintien dans un état condensé solide ou liquide de composés moléculaires comme le diiode ou les hydrocarbures.

Conclusion : La description d'une liaison chimique doit préciser le modèle utilisé et l'énergie de la liaison.

On trouve quatre types de liaisons : **Liaison ionique**, **Liaison covalente** et **Liaison métallique**

III.1.1 La liaison ionique

Les composés ioniques ne sont pas constitués d'unités moléculaires distinctes, mais d'un empilement plus ou moins régulier (cristal) de cations et d'anions (ionique) quand les atomes transfèrent des électrons de valence.

Exemple : Un échantillon solide d'oxyde d'aluminium ou alumine (Al_2O_3) est constitué d'un très grand nombre d'ions oxygène (O^{2-}) et d'un très grand nombre d'ions aluminium (Al^{3+}) formant un réseau cristallin électriquement neutre. Dans un cristal d'alumine, il y a 2 ions aluminium (Al^{3+}) pour 3 ions oxygène (O^{2-}) : d'où la formule conventionnelle empirique Al_2O_3 .

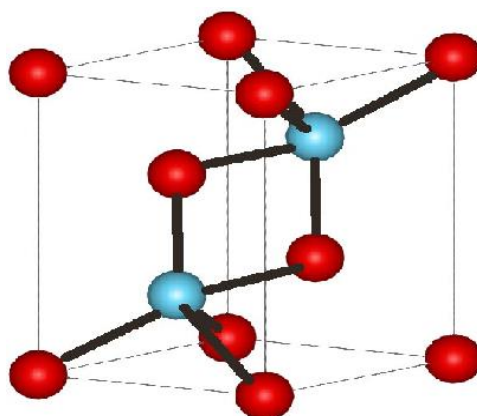


Figure 18 : Un échantillon solide d'oxyde d'aluminium ou alumine (Al_2O_3)

a- Définition :

L'interaction ionique résulte de l'interaction électrostatique attractive entre les cations et les anions du cristal. Il existe des forces électriques attractives entre ions de signes différents et des forces électriques répulsives entre ions de même signe. Globalement, les forces attractives l'emportent sur les forces répulsives : l'ensemble de ces forces constitue la liaison ionique.

La stabilité d'un cristal ionique résulte de l'interaction entre les différents ions qui le constitue, il est favorable qu'un maximum d'anions entoure de manière compacte chaque cation (contact anion-cation). Les structures de coordinence anion/cation les plus élevées sont donc a priori plus stables...

b- La formation de liaisons ioniques :

Dans une liaison ionique, les électrons sont transférés d'un atome à l'autre pour former des ions de charges opposés. Il existe une force d'attraction électrostatique entre les ions de charges opposées qui les unit ensemble pour former des composés ioniques.

Exemple 1 : Chlorure de sodium, NaCl



Étape 1 : Le transfert de l'électron selon la règle.

Étape 2 : Les charges de signes opposés s'attirent.

Étape 3 : Les ions forment une liaison ionique.

Exemple 2 : Oxyde de magnésium, MgO

Le Mg a 2 e⁻ à donner et l'O les accepte.



Exemple 3 : Fluorure de calcium, CaF₂



Ca a 2 e⁻ à donner et le F peut seulement en accepter un e⁻. Donc il faut 2 atomes de F.

III.1.2 Liaison covalente

Dans un modèle simple, un atome d'un cristal covalent se lie à ses plus proches voisins par mise en commun d'une paire d'électrons avec chacun d'eux : c'est la liaison covalente. Elle de même nature que dans une molécule quand les atomes partagent des électrons de valence.

a- Définition :

Il s'agit d'une liaison de type intermoléculaire qui s'exerce entre les molécules d'une substance (contrairement aux liaisons de covalence qui sont des liaisons intramoléculaires car elles s'établissent entre les atomes d'une même molécule).

Cette liaison est plus précisément une interaction électrique de faible intensité qui s'exerce entre les molécules présentant un moment dipolaire.

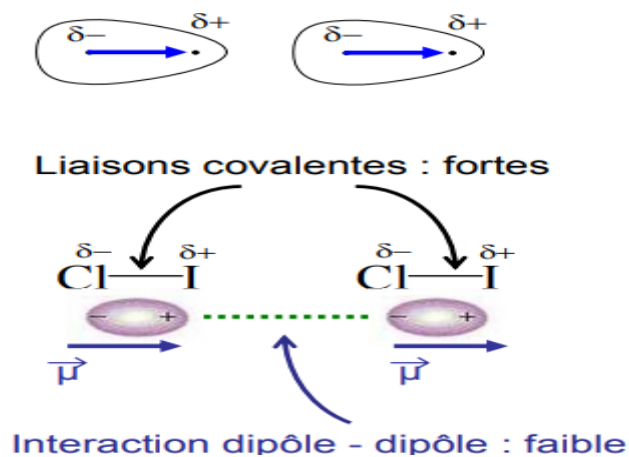
Par définition ces molécules sont globalement neutres mais présentent un pôle positif (centre des charges partielles positives localisées sur les atomes les moins électronégatifs) et un pôle négatif (centre des charges partielles négatives). Il s'exerce une force électrique globalement attractive entre les pôles de signes opposés des différentes molécules.

b- les forces d'attraction de Van Der Waals :

- **Interaction dipôle-dipôle:**

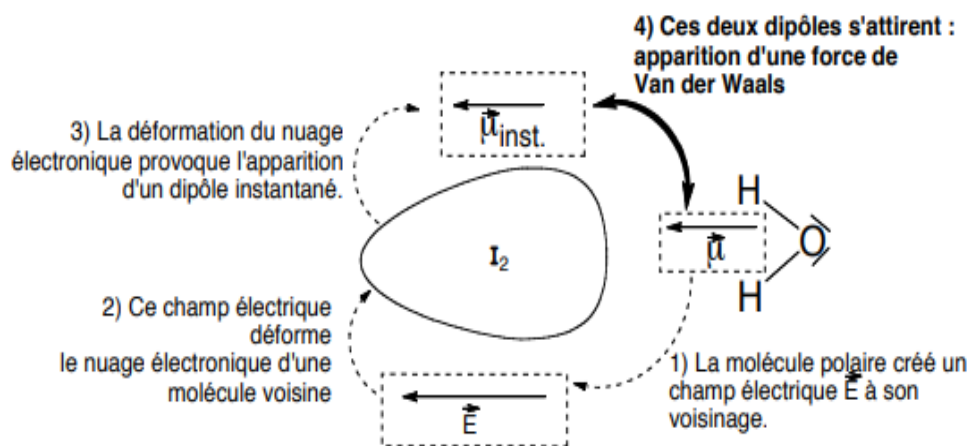
L'interaction entre deux dipôles permanents de deux molécules polaires cette interaction s'appelle « **forces d'orientation** » ou **interaction de Keesom**.

Les interactions dipôle-dipôle sont d'autant plus fortes que les moments dipolaires sont élevés et que la température est basse



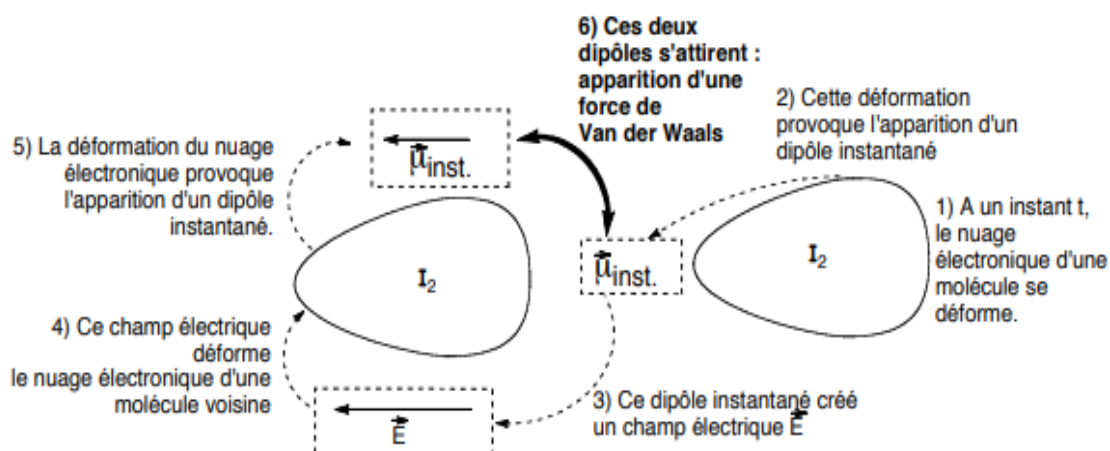
- Interaction liée à la création d'un dipôle induit :**

Interaction entre une espèce polaire et une espèce apolaire, cette interaction s'appelle « **forces d'induction** » ou **interaction de Debye**.



- Interaction dipôle instantané – dipôle instantané :**

Interaction entre deux espèces apolaires, cette interaction s'appelle « **forces de dispersion** » ou **interaction de London**.



III.1.3 Liaison hydrogène :

La liaison hydrogène est une interaction attractive entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tels que l'azote, l'oxygène et le fluor, et un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur. La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes.

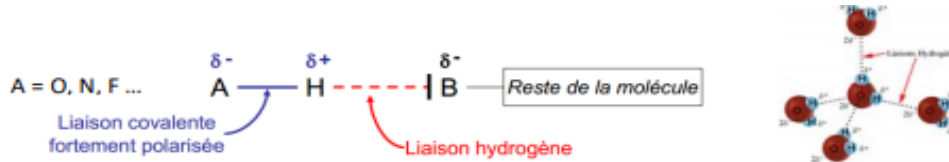


Figure 19 : exemple d'une liaison

Remarque : la Liaison métallique est où les électrons de valence sont partagés par tous les ions métalliques.

III.1.4 Les propriétés macroscopiques des solides ioniques

- La liaison ionique est forte et non directionnelle.
- Ordre de grandeur : Énergie de la liaison ionique est entre $E \approx 100\text{--}600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- La force de la liaison ionique explique :
 - la température de fusion élevée de la plupart des cristaux ioniques : $T_{\text{fus}} \approx 500\text{K--}1000\text{K}$,
 - la dureté des cristaux ioniques.
- La nature de la liaison ionique explique :
 - la solubilité des cristaux ioniques dans un solvant polaire (typiquement dans l'eau).
- Les solides ioniques sont caractérisés par
 - . Une température de fusion élevée ;
 - . Une mauvaise conductivité électrique ;
 - . Des propriétés mécaniques de dureté mais de fragilité, donc peu déformables ;
 - . Une forte solubilité dans les solvants polaires.

III.2. Les types des cristaux

Un cristal parfait est constitué d'un arrangement périodique d'entités (atomes, ions, molécules) selon les trois directions de l'espace. Il est sans défaut et de dimension infinie.

un cristal réel présente des défauts comparativement au modèle théorique du cristal parfait qui sont autant de ruptures dans la périodicité de l'arrangement des entités chimiques constituant le cristal (dislocations, impuretés, lacunes).

III.2.1 Cristaux métalliques

Les interactions entre atomes ne possèdent pratiquement pas de directions privilégiées dans l'espace cristallin. La coordinnence est très élevée, égale à 12 dans les métaux cubiques à faces centrées compacts (cuivre) et hexagonaux compacts (magnésium), à 8 dans les métaux pseudo compacts cubiques centrés (fer alpha). Les modèles d'empilements de sphères rigides identiques décrivent ces cristaux.

III.2.2 Cristaux ioniques

Les interactions électrostatiques entre ions assurent la cohésion du cristal et correspondent à des coordinences variant de 8 (chlorure de césium) à 6 (chlorure de sodium) et à 4 (sulfure de zinc).

Un cristal ionique est un assemblage électriquement neutre de cations et d'anions. Dans le cadre du modèle des sphères dures : on note r^+ le rayon des cations, et r^- le rayon des anions.

En général on a $r^- > r^+$. Ce sont donc les anions qui vont imposer le type d'empilement (CS, CC, CFC ou HC), les cations vont alors se loger dans les sites cristallographiques.

III.2.3 Cristaux covalents

Les atomes sont unis par des liaisons covalentes à l'origine de la cohésion cristalline qui présente un caractère covalent tridimensionnel pour le carbone diamant. Dans le cas du carbone graphite, la cohésion cristalline est de caractère covalent bidimensionnel et résulte de forces de van der Waals dans la troisième dimension.

III.2.4 Cristaux moléculaires

Des espèces monoatomiques (cristaux des gaz nobles) ou polyatomiques isolées (I_2 , N_2 , CO_2 , H_2O) sont observables dans le solide. La cohésion cristalline est assurée par des interactions de van der Waals auxquelles peuvent s'ajouter des liaisons hydrogène.

Une étude précise des éléments qui se trouve dans la nature montre que la plupart des cristaux minéraux appartiennent aux réseaux cubiques ou hexagonal.

Les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs.....), quelques éléments d'équivalence binaire (Ba), ainsi qu'une partie des métaux de transition (Fe, Cr, V) et autres cristallisent dans le système cubique centré (cc en anglais bcc).

Les métaux nobles (Au, Ag, Cu, Al, Pb.....) ainsi que le (Ni, Ir, Pt) et autres cristallisent dans le système cubique à faces centrées (cfc en français et fcc en anglais).

Les éléments (Be, Mg, Zn, Cd) et autres cristallisent dans le système hexagonal. Il faut citer ici l'existence de deux types du système hexagonal ; le premier type est l'hexagonal compact (hc) (en anglais hcp : Hexagonal close-packed) (séquence des couches **ABAB.....** (**Figure 19**).

Le deuxième type est l'hexagonal simple : la séquence des couches est AAA (Absence de la couche B).

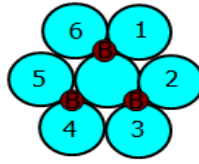
IV. Structure des métaux à l'état solide

Que l'on peut décrire par deux types d'assemblages de sphères rigides :

- ✓ Les empilements compacts

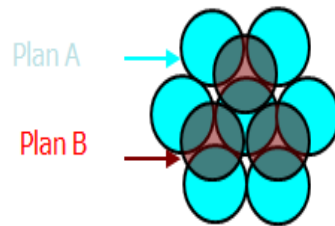
✓ Les empilements semi compacts.

IV.1. Empilements compacts



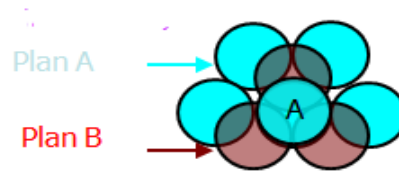
Association des atomes dans le plan A

Dans l'empilement compact, chaque sphère est tangente à six autres sphères identiques formant ainsi un hexagone régulier autour de l'atome central.



L'édification d'une structure compacte tridimensionnelle impose l'addition d'une seconde couche (B) dont les sphères sont posées sur la moitié des creux de la couche A. La troisième couche peut être placée selon deux possibilités :

La première consiste à la superposition de façon identique à la couche A.



IV.2. Empilement hexagonal Compact : H.C

Vue de coté de la séquence de l'empilement compact dans la structure Hexagonal compacte

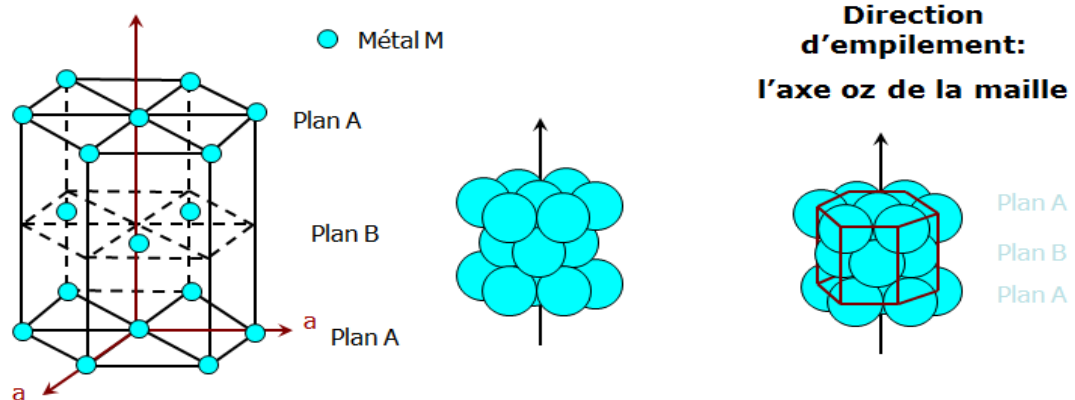


Figure 20 : Représentation en perspective de la maille hexagonale

-Multiplicité de la maille H.C

- Chaque atome au sommet de la maille
- Hexagonale compte pour 1/6
- Chaque atome au centre d'une face compte pour 1/2
- $12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 \times 1 = 6$ motif / maille

-Multiplicité de la maille élémentaire H.C

- Nombre de motifs

Il y a un atome à chaque sommet de la maille.

Aux sommets à 120° : $4 \times 1/6$

Aux sommets à 60° : $4 \times 1/12$

$Z = (4 \times 1/6) + (4 \times 1/12) + 1 = 2$ motif/pseudo maille.

- Coordination

Le nombre de coordination =12

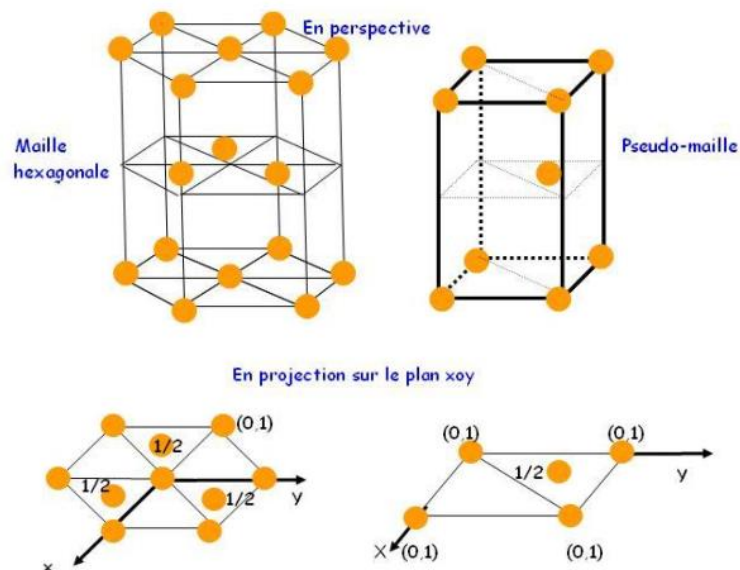
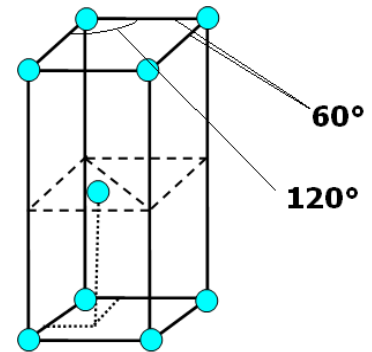
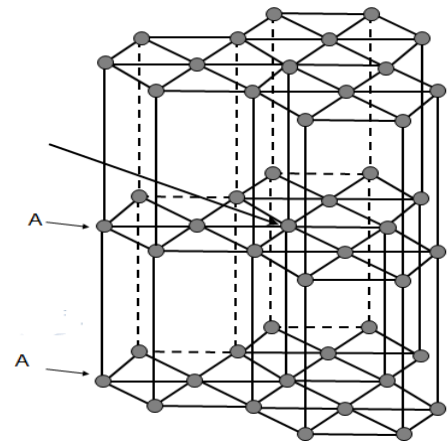


Figure 21. Projection de la structure hexagonale compacte (hc)

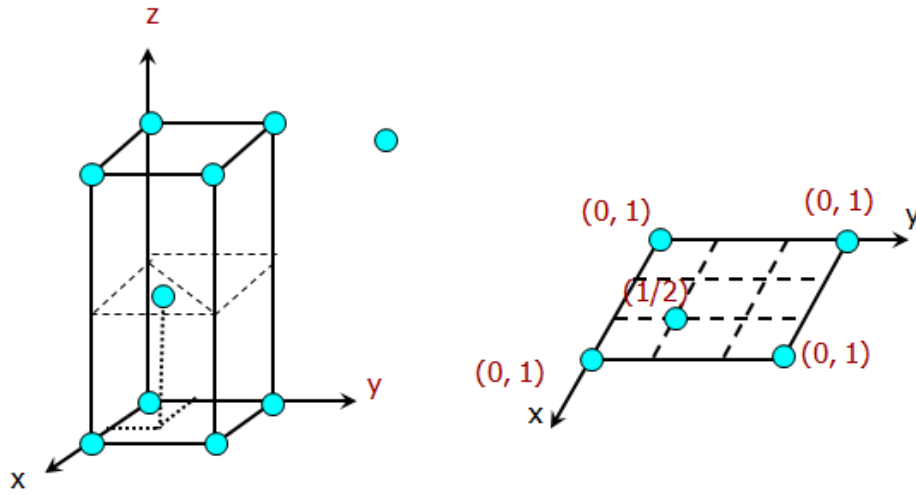


Figure 22. Projection d'une maille élémentaire H.C sur le plan (xoy)

coordonnées réduites des atomes de la maille élémentaire H.C

(000) ; $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$ ou $[(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2})]$.

- Compacité de la maille H.C

Le volume de la maille H.C est : $V = a^2 c \sin 120^\circ$ Avec $a = 2r$, et $n = 2$

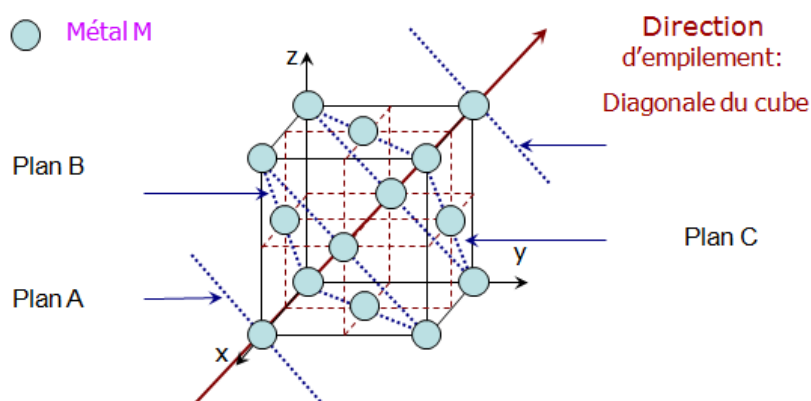
Le volume total des sphères de rayon r sur le volume de la maille élémentaire est

$$c = a \sqrt{\frac{8}{3}} = n \cdot \frac{4\pi r^3}{3a^2 c \sin 120^\circ}$$

Donc : $c = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$

La compacité est Soit $C = 0.74$

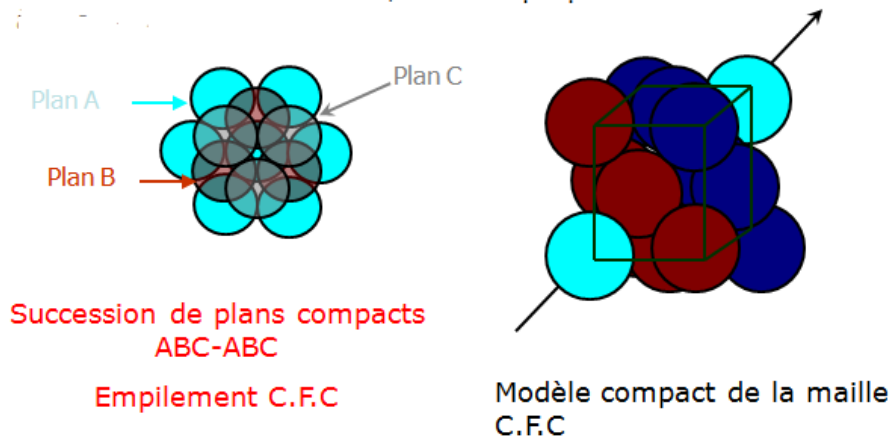
IV.3. Maille cubique à faces centrées



Représentation en perspective de la maille C.F.C

Dans la deuxième possibilité, les sphères de la troisième couche viennent occuper les centres de gravités des interstices de type C.

Cette troisième couche C, ne se superpose ni à la couche A ni à la couche B



- Multiplicité de la maille

- Atomes aux sommets :

Chaque atome au sommet appartient à 8 mailles voisines

Pour une maille cubique, Chaque atome au sommet appartient à 8 mailles voisines, il compte donc pour $1/8$.

atomes aux sommets: $8 \times 1/8 = 1$ atome par maille

- Atomes aux centres des faces:

Chaque atome au centre d'une face est commun à 2 mailles

Nous avons 6 atomes aux centres des faces: $6 \times 1/2 = 3$ atome par maille

En conclusion: Pour une maille C.F.C

$$n = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 1 + 3 = 4 \text{ motif/ maille}$$

- Coordonnées réduites des atomes de la maille élémentaire

Une maille cubique à faces centrées contient des atomes aux

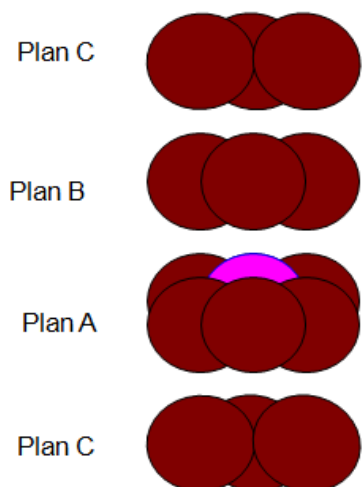
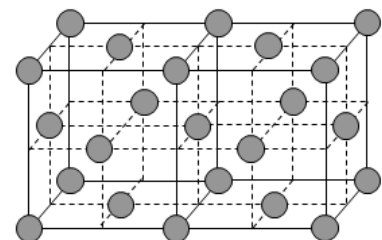
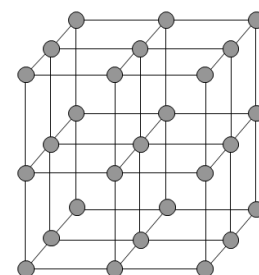
- 8 sommets du cube de coordonnée réduite (000).
- 6 centres des faces de coordonnées réduites : $(1/2 \ 1/2 \ 0)$, $(1/2 \ 0 \ 1/2)$, $(0 \ 1/2 \ 1/2)$,

- La coordinence

Dans les deux types d'empilements compacts, chaque sphère est entourée de 12 sphères voisines

6 dans le même plan, 3 dans le plan inférieur et 3 dans le plan supérieur

La coordinence est donc = 12



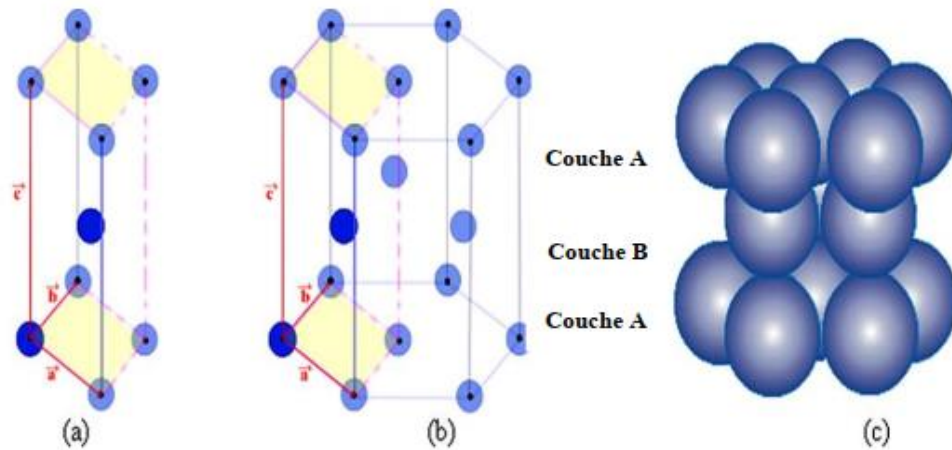


Figure 24. La structure hexagonale compacte : (a) maille élémentaire : prisme à base losangique. Les ronds bleu foncé représentent le motif de la maille hexagonale = atomes ($n=2$)
(b) maille de la structure hexagonale compacte (hc)
(c) Représentation des atomes.

IV.4. Structure des halogénures alcalins

Les halogénures alcalins comme (NaCl, LiF, NaI, KCl ...) et les oxydes (SrO, MgO, BaO, CaO.....) cristallisent dans le réseau cubique à faces centrées(cfc).

On prend la structure de NaCl (Chlorure de Sodium) comme exemple de ces structures : cette structure appartient à la famille des cristaux ioniques (Na^+ , Cl^-) elle est observée quand $0.414 < (R^+/R^-) < 0.732$. Dans la structure de NaCl, les ions du Cl^- occupent les sommets du cube et les centres de ses faces, par contre les ions Na^+ se positionnent dans les milieux des arêtes et le centre du cube (**Figure 25**). On peut imaginer que la structure du NaCl est composée de deux sous-réseau de type (cfc) (réseau cfc Na^+ et réseau cfc Cl^-). Dans la structure de NaCl chaque ion Cl^- est entouré de 6 ions Na^+ , et inversement

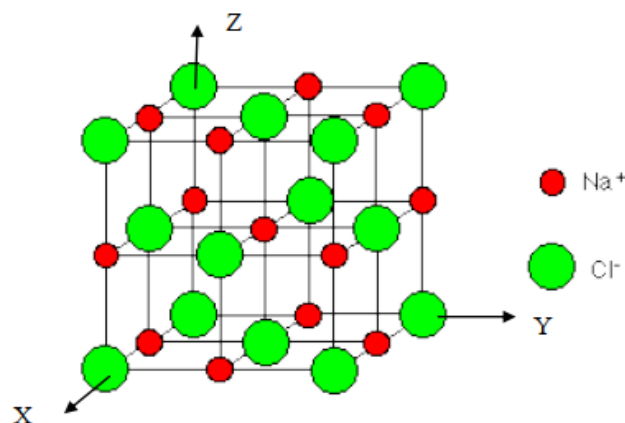


Figure 25. La structure de NaCl

Cette maille contient 8 atomes :

- 4 atomes Sodium de coordonnées :

L'atome au centre du cube : $(1/2, 1/2, 1/2, 1/2)$

L'atome le plus proche à l'origine suivant l'axe OX : (1/2,0,0)

L'atome le plus proche à l'origine suivant l'axe OY : (0,1/2,0)

L'atome le plus proche à l'origine suivant l'axe OZ : (0,0,1/2)

- 4 atomes de Chlore de coordonnées :

L'atome de l'origine : (0,0,0)

L'atome le plus proche à l'origine dans le plan XOY : (1/2,1/2,0)

L'atome le plus proche à l'origine dans le plan XOZ : (1/2,0,1/2)

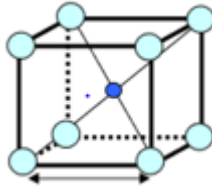
L'atome le plus proche à l'origine dans le plan YOZ : (0,1/2,1/2)

V. Cristaux métalliques

À de très rares exceptions, les métaux cristallisent selon trois modèles structuraux : les deux structures compactes d'empilement de sphères atomiques rigides, le cubique à faces centrées (c.f.c) compact et l'hexagonal compact (h.c.) et la structure pseudo-compacte cubique centrée (c.c.).

CRISTAUX IONIQUES CUBIQUES DE FORMULE CXAY : CsCl, NaCl, ZnS, CaF₂

Réseau type CsCl :

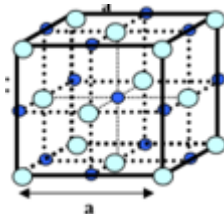


*Contact cation/anion : sur la grande diagonale : $r^+ + r^- = a \sqrt{3}/2$

*Contact anion/anion limite : sur l'arête $a = 2r^-$

$$\diamond \frac{r^+}{r^-} = \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

Réseau type NaCl :

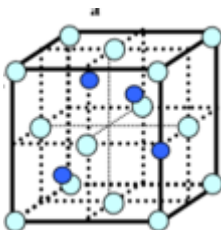


*Contact cation/anion : sur l'arête : $2r^+ + 2r^- = a \sqrt{2}$

*Contact anion/anion limite : sur la diagonale d'une face : $a = 2r^-$

$$\diamond \frac{r^+}{r^-} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

Réseau type ZnS :

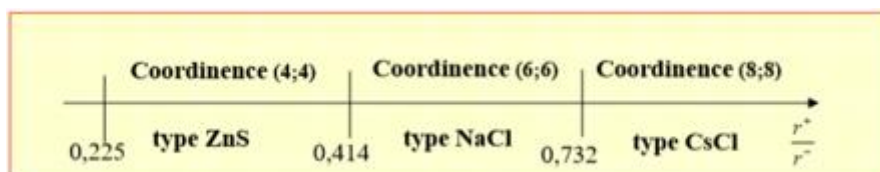


*Contact cation/anion : sur la diagonale : $r^+ + r^- = a \sqrt{3}/4$

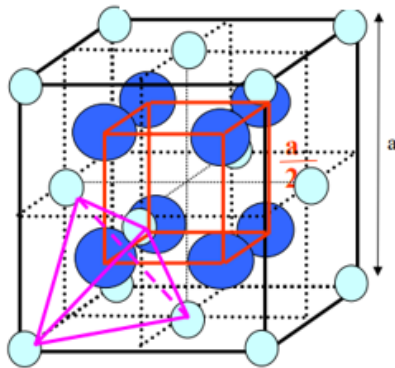
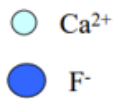
*Contact anion/anion limite : sur la diagonale d'une face : $a\sqrt{2} = 4r^-$

$$\diamond \frac{r^+}{r^-} = \sqrt{3/2} - 1 = 0,225$$

Conclusion :



Réseau type CaF_2 (la fluorine)



Compacité $C = \frac{N_{\text{Ca}^{2+}} \times V_{\text{Ca}^{2+}} + N_{\text{F}^-} \times V_{\text{F}^-}}{a^3}$

Nombre d'ions par maille:

Ions Ca^{2+} = 4 ions Ca^{2+} / maille

Ions F^- = 8 ions F^- / maille

Coordination

Ions Ca^{2+} : 8 voisins F^- à $a\sqrt{3}/4$
 Ions F^- : 4 voisins Ca^{2+} à $a\sqrt{3}/4$ } Coordination (8;4)

Paramètre de la maille a:

la grande diagonale: $r^+ + r^- = a\sqrt{3}/4$

Masse volumique

$$\rho = \frac{N_{\text{Ca}^{2+}} \times M(\text{Ca}) + N_{\text{F}^-} \times M(\text{F})}{N_a a^3}$$

n

La projection se fait dans le plan xoy suivant l'axe z (c'est-à-dire en précisant les coordonnées de Z)

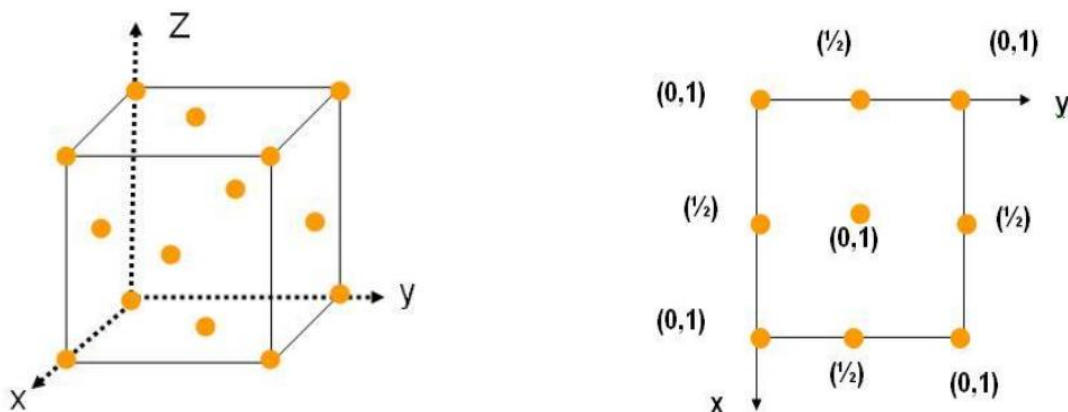


Figure 22. Projection de La structure cubique à faces centrées (cfc) dans le plan xoy

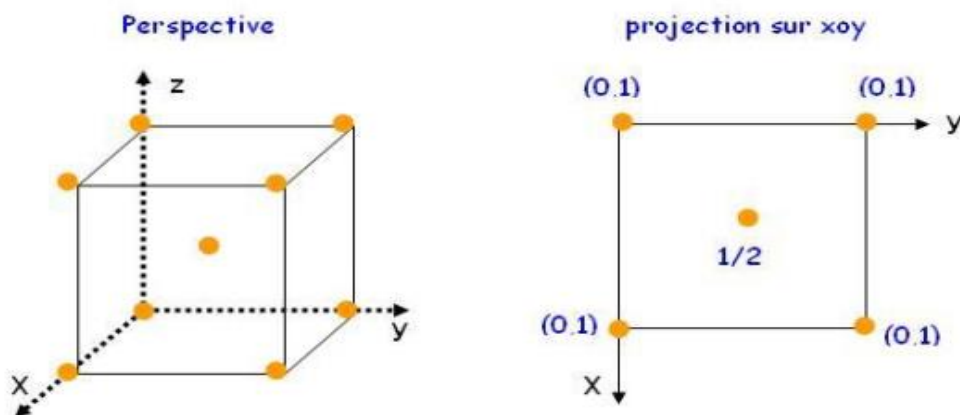


Figure 23. Projection de la structure cubique centrée (cc) dans le plan xoy.

V.1. Structure du diamant :

On parle de cristal type « diamant » lorsque tous les atomes qui composent la maille sont identiques. Les semi-conducteurs comme le silicium ou le germanium ont une structure de type « diamant ». C'est aussi le cas pour le zinc type- α , de l'étain gris (forme α , qui n'est plus métallique mais semi-conductrice), et bien entendu pour le carbone diamant. Le motif est formé d'atomes en $(0,0,0)$, $(1/4,1/4,1/4)$ + cubique faces centrées. Le paramètre de maille est $a = 3,5668 \text{ \AA}$. Chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre régulier de carbones.

La structure cristalline de type « diamant » (**Figure 24**) comporte donc :

- 8 atomes aux coins, partagés par 8 mailles et qui comptent donc pour $(1/8) \times 8 = 1$ atome pour la maille ; on prend l'atome de l'origine $(0,0,0)$.
- 6 atomes au centre des 6 faces, partagés par 2 mailles et qui comptent pour $(1/2) \times 6 = 3$ atomes pour la maille ; de coordonnées : L'atome le plus proche à l'origine dans le plan XOY : $(1/2,1/2,0)$ L'atome le plus proche à l'origine dans le plan XoZ : $(1/2,0,1/2)$ et L'atome le plus proche à l'origine dans le plan YOZ : $(0,1/2,1/2)$.
- 4 atomes à l'intérieur du cube et donc de la maille, dans 4 des 8 sites tétraédriques qui comptent pour $1 \times 4 = 4$ atomes pour la maille. De coordonnées : $(1/4,1/4,1/4)$ $(3/4,3/4,1/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$ et $(1/4,3/4,3/4)$.

La structure de type diamant compte donc **8 atomes par maille** = $1+3+4$. (Contre 4 pour une structure de type cubique faces centrées classique).

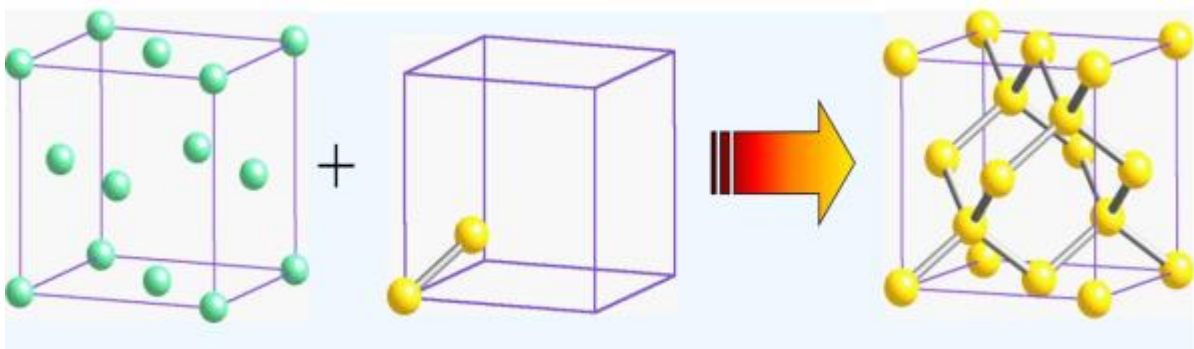


Figure 24. La structure diamant

VI. Insertion dans les réseaux

L'existence d'interstices vides dans les cristaux métalliques permet d'envisager l'insertion d'atomes plus petits : on obtient ainsi des composés d'insertion comme les alliages métalliques. Ex. l'acier Fer- carbone. L'insertion du carbone permet de modifier les propriétés mécaniques du fer.

VI.1 Étude des conditions d'insertion dans les empilements compacts CFC et HC.

VI.1.1. Sites octaédriques dans CFC

Le polyèdre de référence est l'octaèdre, polyèdre à 6 sommets dont les 8 faces sont des triangles équilatéraux. Le centre de cet octaèdre correspond au site octaédrique ce qui implique une coordinence.

- Identification des sites dans les structures CFC

Les sites octaédriques dans une structure CFC se situent :

- Au centre du cube
- Au milieu des arêtes.

- Le nombre des sites octaédriques est :

$$(1 \times 1) + (12 \times \frac{1}{4}) = 4 \text{ sites/ Maille}$$

Le nombre de sites octaédriques est égal au nombre de motifs/Maille.

- Coordonnées réduites des sites octaédriques

$$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, 0, 0); (0, \frac{1}{2}, 0) \text{ et } (0, 0, \frac{1}{2})$$

- Le rayon maximum r_o

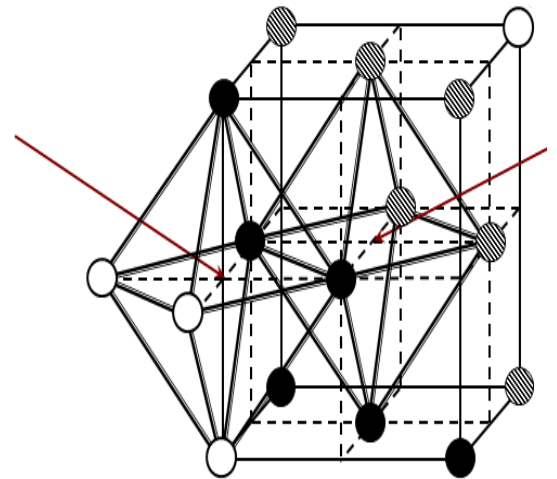
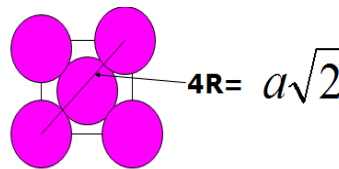
Le rayon maximum r_o d'une sphère susceptible d'être introduite en site octaédrique ; sans que soit déformé le réseau, est tel que :

$$2(R + r_o) = a$$

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

Ce qui donne :

$$r_o = R(\sqrt{2} - 1)$$



VI.1.2. Sites tétraédriques dans CFC

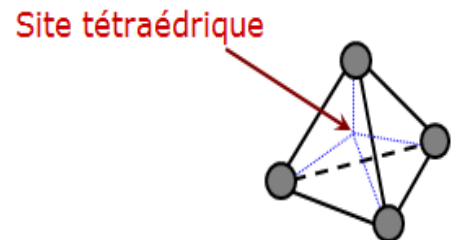
Le polyèdre de référence est le tétraèdre, polyèdre à 4 sommets dont les 4 faces sont des triangles équilatéraux. Le centre de ce tétraèdre constitue le site tétraédrique

- **coordinnence**

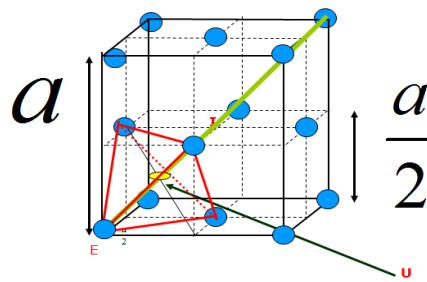
Ce qui implique une coordinnence [4] pour tout atome placé en cette position.

- **Représentation d'un site tétraédrique dans une maille CFC**

La maille CFC est formée de 8 petits cubes élémentaires d'arête $a/2$ portant 4 atomes.



Ces quatre atomes constituent un site tétraédrique, dont le centre U est à mi-chemin entre le point E pris comme origine, donc de coordonnées réduites (0, 0, 0) et le point I, centre de la maille de coordonnées réduites (1/2, 1/2, 1/2).



Le point U a alors comme coordonnées (3/4, 1/4; 1/4). Il se situe donc au quart de la diagonale du cube issue de E.

Comme tous les sites sont internes à la maille. Il en résulte l'existence de : $T = 8$

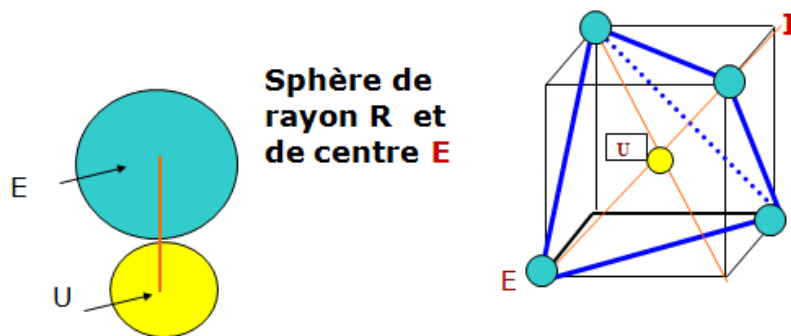
-Les coordonnées réduites

Les coordonnées réduites des autres sites tétraédriques sont:

(1/4,1/4,1/4); (3/4,1/4,1/4) (1/4,3/4,1/4) (3/4,3/4,1/4) (1/4,1/4,3/4) ;(3/4,1/4,3/4) (1/4,3/4,3/4) (3/4,3/4,3/4)

-Condition d'insertion dans un site tétraédrique

Site tétraédrique de rayon r_T



Le rayon maximum r_T d'une sphère susceptible d'être introduite dans ce site sans que soit déformé le réseau est tel que :

En remplaçant a par sa valeur, on obtient :

$$R + r_T = a(\sqrt{3}/4) = 2R \sqrt{2} (\sqrt{3}/4) = R\sqrt{3}/\sqrt{2}$$

$$r_T/R = (\sqrt{3}/\sqrt{2}) - 1 = 0.225$$

Ce qui donne : $r_T = 0.225R$

Un site tétraédrique ne pourra donc être occupé que par un atome plus petit que celui qui s'insère dans un site octaédrique.

$$R + r_T = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

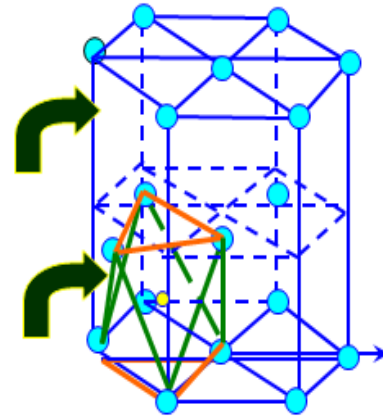
En Conclusion la condition d'insertion dans un CFC

✓ En site Octaédrique

$$r_o / R = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

✓ En site tétraédrique

$$r_T / R = (\sqrt{3} / \sqrt{2}) - 1 = 0.225$$



VI.2 Condition d'insertion dans une structure HC

VI.2.1 Identification des Sites octaédriques.

Ils existent deux représentations possibles pour les sites octaédriques. Deux triangles équilatéraux et, à pointes inversées, appartenant respectivement aux couches A et B, conduisent à la représentation d'un site octaédrique.

-Position des sites octaédriques dans la maille HC

- Le centre de ce site se situe sur la verticale des sites de coordonnées réduites $(1/3, 2/3, 1/4)$
- le deuxième site entre les couches B (de côté $1/2$) et A (côté 1), donc en $3/4$. De coordonnée $(1/3, 2/3, 3/4)$

La maille HC contient $2 \times 3 = 6$ sites octaédriques

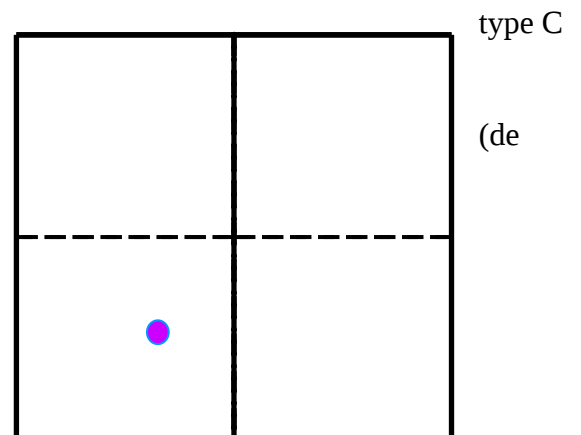
-Le rayon maximal r_o

Un atome O peut s'insérer dans un site octaédrique sans déformer la structure, il occuperait le centre de gravité du site c.à.d. le centre du carré de côté a délimité par les atomes formant un octaèdre

Le rayon maximal r_o de l'atome à insérer doit être au maximum tel que :

$$r_o + R = a\sqrt{2}/2 \quad \text{avec } a = 2R$$

$$r_o / R = 0.414$$



VI.2.2 Identification des sites Tétraédriques

Dans la maille HC, il y a deux façons possibles de former des tétraèdres réguliers. En associant trois atomes de la couche A et un atome de la couche B ; cela correspond aux tétraèdres bleu et rouge. Les sites tétraédriques I_1 et I_2 se situent sur la verticale $G_1G'_1$, au quart des hauteurs HG_1 et HG'_1 , en partant des centres de gravités des bases respectives. Leurs côtes sont par conséquent :

$$G_1I_1 = \frac{1}{4} G_1H = (1/8) C$$

$$G_1I_2 = G_1G'_1 - G'_1I_2 = (7/8) C$$

Les coordonnées réduites de I_1 sont $(2/3, 1/3, 1/8)$ et I_2 sont $(2/3, 1/3, 7/8)$.

En associant trois atomes de la couche B et un atome de la couche A. Les atomes de la couche B forment un triangle équilatéral dont le centre de gravité se trouve sur la verticale S, S' .

Les sites tétraédriques I_3 et I_4 se placent ainsi sur la même verticale SS' , c. à d sur une arête. Ils ont donc une cote z :

$$Z(I_3) = h - (1/4) h = (3/4) h = (3/8) C$$

$$Z(I_4) = h + (1/4) h = (5/4) h = (5/8) C$$

Les coordonnées de $I_3(0, 0, 3/8)$, $I_4(0, 0, 5/8)$

-Représentation des sites tétraédriques, sur la maille HC

Dans la maille élémentaire, il y a quatre sites tétraédriques :

- Deux de type I_1 et I_2 

$$1 + 1 = 2$$

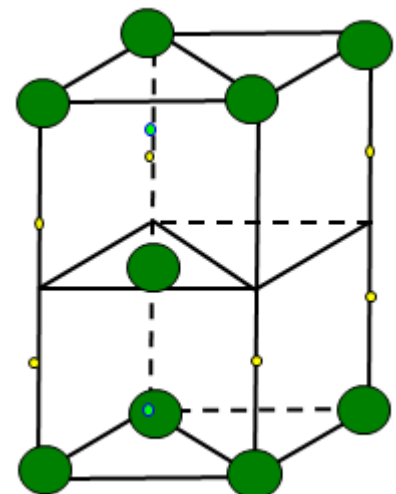
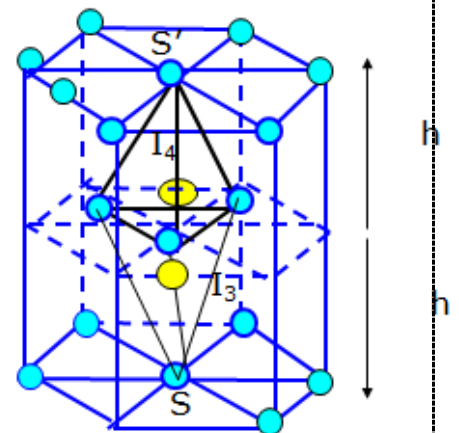
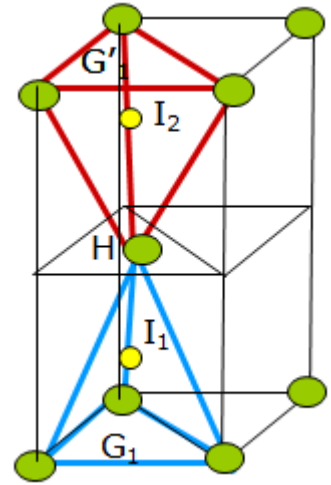
- Deux de type I_3 et I_4 

$$4 \times 1/3 + 4 \times 1/6 = 2$$

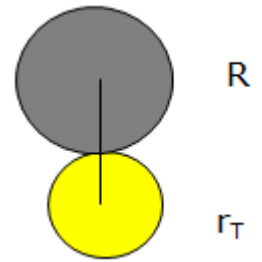
Au total

$$2 + 2 = 4 \text{ sites tétraédriques/maille}$$

-Le rayon maximal r_T



Soit un atome T susceptible d'être inséré dans un site tétraédrique. Cet atome occuperait le centre de gravité du site et serait tangent aux 4 atomes de rayon R situés aux sommets du tétraèdre de hauteur $h = C/2$



Le rayon maximal r_T de cet atome serait donc tel que :

$$r_T + R = (3/4) h = (3/8) C$$

$$\text{Avec } a = 2R \text{ et } c/a = \sqrt{8}/\sqrt{3}$$

$$r_T = 0.225R \text{ ou } r_T/R = 0.225$$

remarque :

Les conditions d'insertion sont les mêmes pour les deux types de structures CFC et HC.

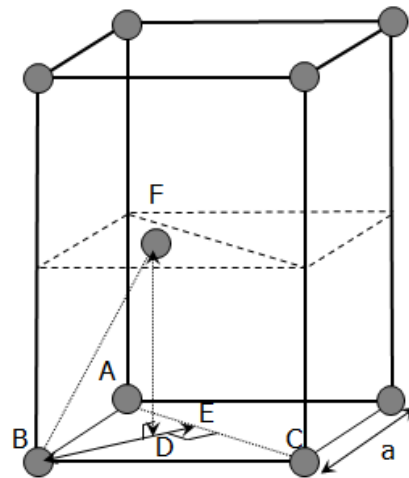
Relation entre les paramètres a et c

$$BD^2 + DF^2 = BF^2 = a^2$$

$$\left(\frac{2}{3}BE\right)^2 + \frac{c^2}{4} = a^2$$

$$\left(\frac{2a\sqrt{3}}{3} \cdot \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{c^2}{4} = a^2$$

$$\frac{a^3}{3} + \frac{c^2}{4} = a^2 \Rightarrow c = a \sqrt{\frac{8}{3}}$$

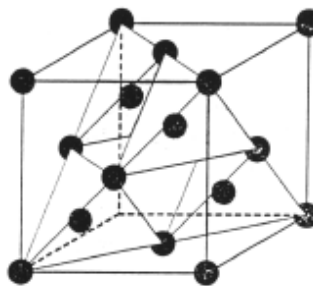
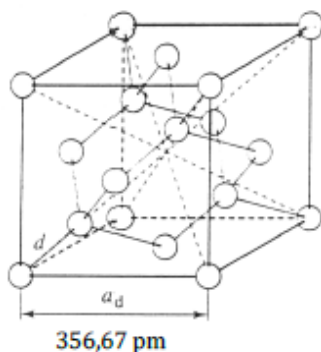


VII. Interprétation de la différence entre le diamant et le graphite :

VII.1 Le diamant

La structure du diamant est une maille cfc, dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés par des atomes de carbone. Les liaisons entre atomes de carbones résultent de la mise en commun des électrons de la couche périphérique afin de former des couches saturées, formant ainsi des liaisons covalentes.

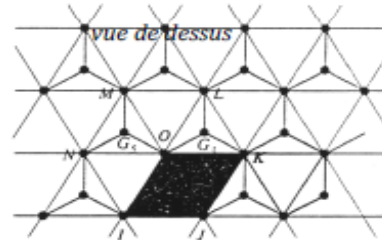
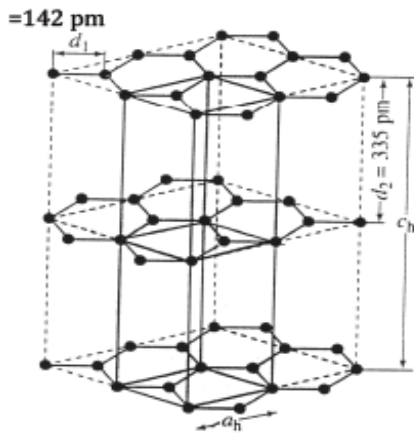
Le diamant



VII.2 Le graphite

Le graphite résulte d'un empilement de plans parallèles appelées feuillets, les liaisons entre les atomes d'un même feuillet sont des liaisons covalentes, les liaisons qui existe entre les feuillets sont des liaisons faibles dites de Vander Waals.

Le graphite



VII.3 Comparaison des propriétés macroscopiques du diamant et du graphite

a- Conduction électrique:

Le diamant n'est pas conducteur car tous les électrons de valence sont engagés dans une liaison covalente (meilleur isolant connu).

Pour le graphite par contre, chaque carbone n'est lié que à 3 autres carbones, un électron est donc disponible et mobile le long d'un feuillet : par conséquent, parallèlement aux feuillets il est conducteur, par contre il est non conducteur perpendiculairement aux feuillets (ces propriétés sont dites anisotropes).

b- Température de fusion :

Dans les deux cas, la température de fusion est élevée car les liaisons sont covalentes, sensiblement égales dans les deux cas.

c- Dureté :

Le diamant est très dur quel que soit la direction (isotrope).

Graphite : dur, stable le long d'un feuillet. Cependant il est friable perpendiculairement aux feuillets, les feuillets peuvent glisser les uns sur les autres (on envisage la conception de lubrifiant solide à partir du graphite).

d- Masse volumique :

Leurs masses volumiques sont relativement faibles par rapport à celles d'autres métaux car la compacité est faible. Le diamant ayant une compacité plus élevée que le graphite, sa masse volumique est logiquement plus élevée.

Domaine de stabilité différent entre le diamant et le graphite :

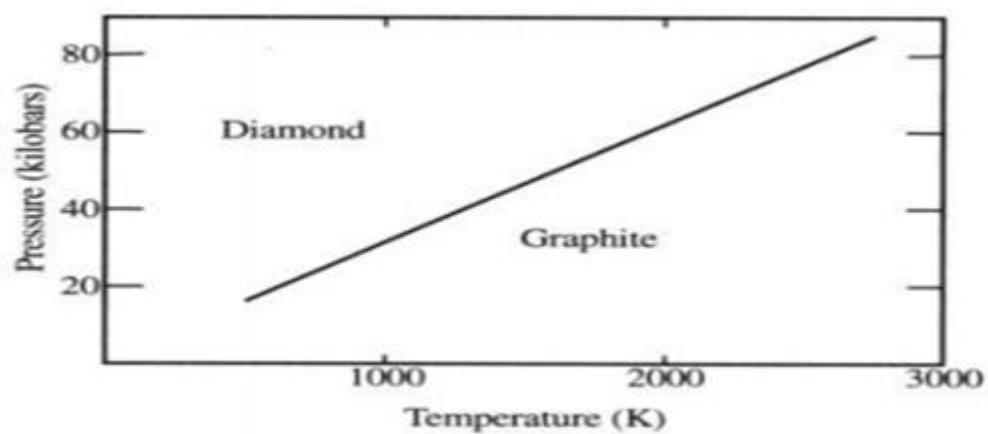


Figure 6 : Domaine de stabilité différent entre le diamant et le graphite

Chapitre 4 : Bandes d'énergie de solides

Introduction

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique. Il est issu de la théorie des orbitales moléculaires.

Dans un solide, les niveaux d'énergie permis sont confinés dans une bande dont la largeur, de l'ordre de l'électronvolt, dépend du cristal et du recouvrement des orbitales atomique.

Les solides ont une structure de bandes ; on distingue les bandes d'énergie permises, et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi : on montre qu'à 0 K, les électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi, ou niveau de Fermi. Sa valeur est caractéristique du cristal considéré.

On met alors en évidence la bande de valence et la bande de conduction.

I. Niveaux énergétiques des molécules et des atomes

I.1 Niveaux d'énergie d'excitation des atomes

L'atome possède une énergie interne quantifiée. Si on lui fournit une énergie extérieure, l'atome va absorber cette énergie. Le seul moyen dont il dispose pour accroître son énergie, c'est que l'un des électrons périphériques passe sur une orbite où l'énergie est plus grande, c'est à dire sur une orbite plus éloignée (orbite vide).

- Les valeurs d'énergie qu'un atome peut absorber sont les **énergies d'excitation électroniques**.
- On représente les énergies qu'un atome peut absorber sur **un diagramme d'énergie**.
- On porte les énergies sur une échelle verticale.
- Pour un apport nul, l'atome est dans son état normal, l'état fondamental.

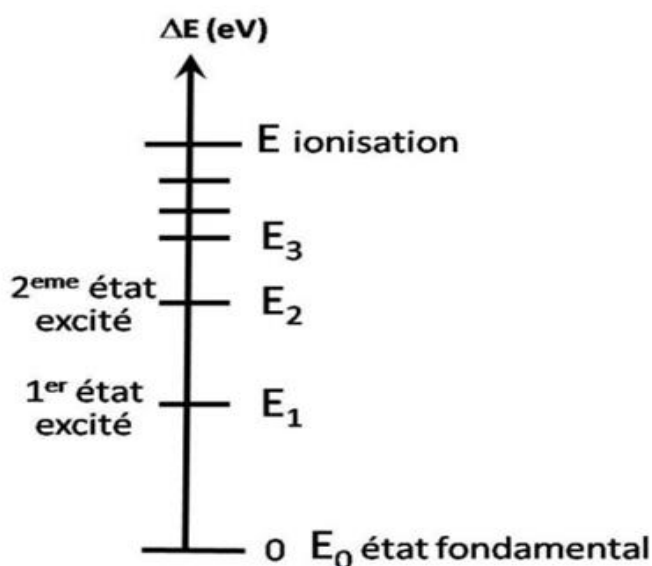


Figure 1 : Diagramme d'énergie de l'atome

Chaque atome possède un diagramme d'énergie d'excitation caractéristique, selon sa structure.

I.2 Niveaux d'énergie d'excitation des molécules

Le diagramme d'énergie d'une molécule est plus complexe que pour l'atome car en plus des niveaux électroniques, il y a d'autres niveaux car **la molécule peut absorber de l'énergie par d'autres mécanismes.**

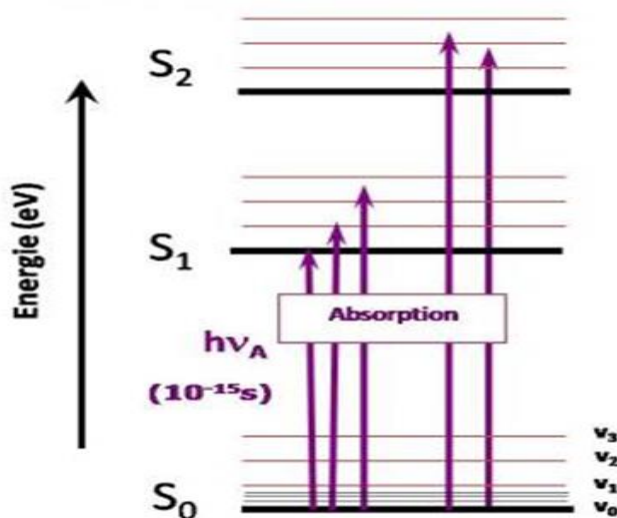


Figure 2 : Diagramme d'énergie d'une molécule

I.2.1 Niveaux d'excitation électroniques

- Les électrons sont situés sur des orbitales moléculaires.
- L'absorption d'un photon d'énergie appropriée (domaine UV-Visible) fait passer une molécule de l'état fondamental à un état électronique excité. Une telle transition correspond au passage d'un électron dans une orbitale inoccupée d'énergie supérieure.
- Un électron pourra passer sur un orbital vide, il y a donc une série de niveaux.

I.2.2 Niveaux de vibration

- Les liaisons entre atomes ne sont pas rigides, les atomes vibrent naturellement les uns par rapport aux autres.
- En cas d'apport d'énergie extérieure le phénomène de vibration augmente : augmentation de l'énergie de vibration.
- On appelle E_{vib} l'énergie absorbée de cette manière.
- L'énergie vibrationnelle présente **2 caractéristiques** :

$$E_{vib} \ll E_{el}$$
$$E_{vib} \text{ est quantifiée.}$$

I.2.3 Niveaux de rotation

- Si la molécule est libre de ses mouvements elle peut tourner autour de son centre de gravité.
- Ce phénomène existe dans les gaz et les vapeurs mais est négligeable dans les liquides et les solides.

$$E_{\text{rot}} \ll E_{\text{vib}} \ll E_{\text{el}}$$

- Représentation des niveaux d'énergie de la molécule :

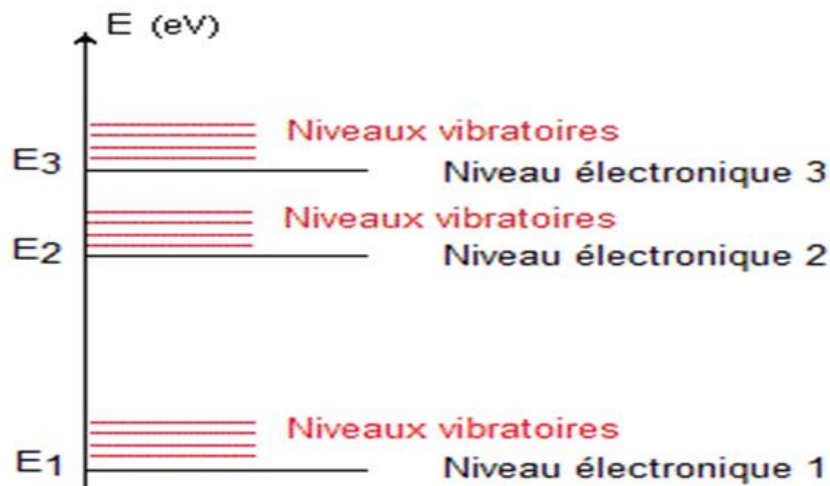


Figure 3 : Les niveaux d'énergie de la molécule

II. Bandes d'énergie des solides

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des « bandes » d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible d'expliquer au moins schématiquement les différences de comportement électrique entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.

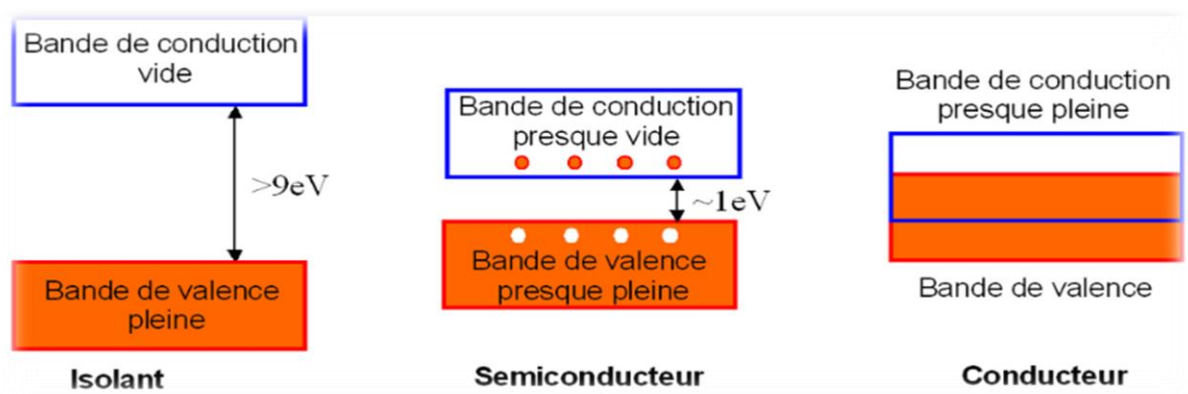


Figure 4 : Représentation des bandes d'énergie

II.1. Formation des bandes d'énergie

Lorsque la température tend vers 0 kelvin, on distingue donc trois cas selon le remplissage des bandes et la valeur du gap.

a. Premier cas : isolants



Figure 5 : Isolant

La bande de conduction est vide et le gap est grand (de l'ordre de 10 eV par exemple). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le solide est isolant.

b. semi-conducteur

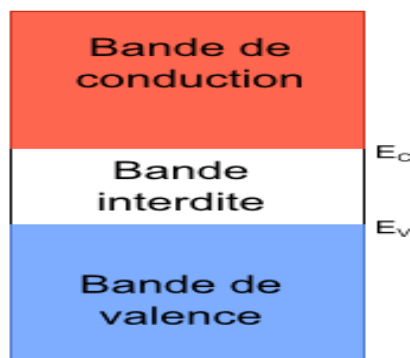


Figure 6 : Semi-conducteur

La bande de conduction est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV). Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité augmente avec la température : c'est la caractéristique d'un semi-conducteur.

c. Conducteur



Figure 7 : Conducteur (métaux)

La bande de conduction est partiellement occupée, même à une température de zéro kelvin, alors un faible champ électrique peut faire passer un électron aux niveaux d'énergies supérieurs, sans dépenser beaucoup d'énergie, le solide est alors conducteur

II.2. Le diagramme d'énergie qui montre la formation des bandes d'énergie

Considérons un atome de silicium Si isolé, les niveaux énergétiques de ses électrons sont discrets (voir le modèle de Bohr pour l'hydrogène). Lorsque l'on rapproche de ce dernier un atome identique, les niveaux énergétiques discrets de ses électrons se scindent en deux sous l'interaction réciproque des deux atomes. Plus généralement, lorsque l'on approche N atomes, les niveaux énergétiques se scindent en N niveaux. Ces N niveaux sont très proches les uns des autres et si la valeur de N est grande, ce qui le cas pour un cristal, ils forment une bande d'énergie continue. La notion de rapprochement des atomes est donnée par la distance inter-atomique d.

A présent considérons des atomes de silicium Si arrangés aux nœuds d'un réseau périodique, mais avec une maille très grande de telle manière que les atomes puissent être considérés comme isolés. Les deux niveaux les plus énergétiques sont repérés par E_1 et E_2 . Rapprochons homothétiquement les atomes les uns des autres, les états énergétiques électronique se scindent et forment deux bandes continues appelées bande de conduction BC et bande de valence BV. La figure montre la formation de ces bandes en fonction de la distance interatomique.

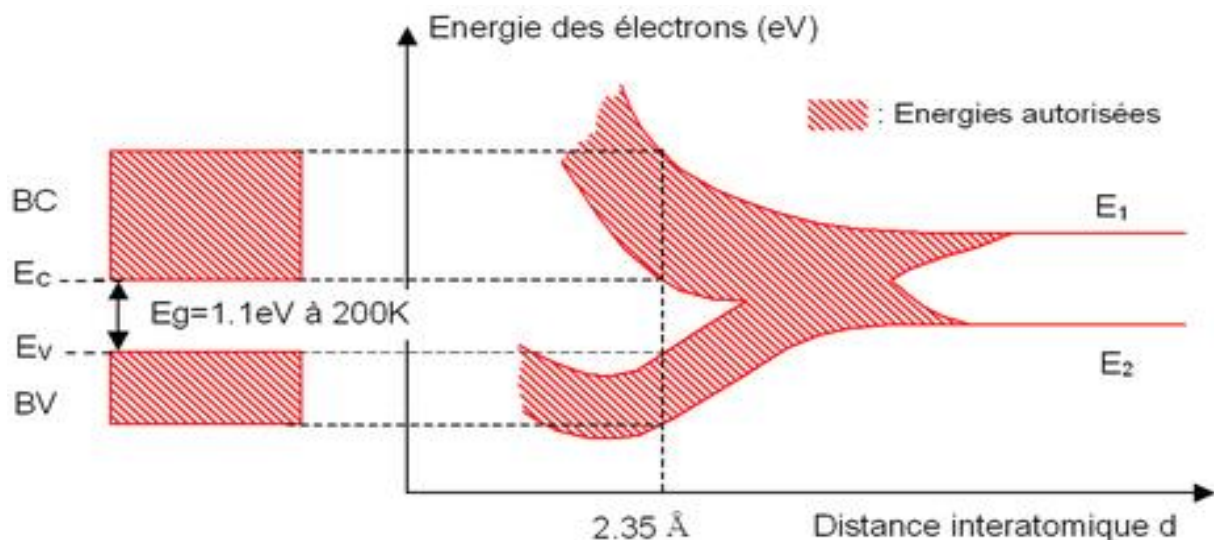


Figure 8 : Formation des bandes d'énergie pour les électrons d'atomes de Si arrangés en mailles cristallines de type diamant

Pour les électrons d'un cristal de silicium ($d_0 = 3.35 \text{ Å}$), on constate qu'il existe deux bandes continues d'énergie (BC et BV) et que ces bandes sont séparées par une bande interdite car d'énergie inaccessible aux électrons. Cette région interdite est appelée « gap » et sa largeur E_g est caractéristique du matériau. Notons que l'énergie du bas de la bande de conduction est notée E_C et que celle du haut de la bande valence est notée E_V ainsi nous avons l'égalité $E_g = E_C - E_V$. Précisons que les bandes continues d'énergie BC et BV ne

sont qu'une représentation des énergies accessibles par les électrons, ceci ne présage en rien de l'occupation effective de ces bandes par ces derniers.

II.3. Quelques exemples de largeur de bande interdite ainsi que de distance inter-atomique.

Atome	E_G	Type de matériau	$d(\text{\AA})$
C (carbone)	5.5	Isolant	3.567
Si (Silicium)	1.1	Semi-conducteur	5.431
Ge (Germanium)	0.7	Semi-conducteur	5.646
Sn (Etain)	0	Conducteur	6.489

Tableau 1 : Exemples de largeur de bande interdite en fonction de la distance inter-atomique

III. Structure cristalline des matériaux semi –conducteurs : colonne

La plupart des semi-conducteurs cristallisent selon un système cubique, le système cubique comprend trois réseaux différents possible, selon la disposition des atomes comme l'indique la figure :

- Cubique simple : les atomes sont aux sommets du cube figure (a)
- Cubique centré : identique au cubique simple mais avec un atome au centre du cube figure (b).
- Cubique à face centré : identique au cubique simple mais avec un atome au centre de chaque face figure (c).

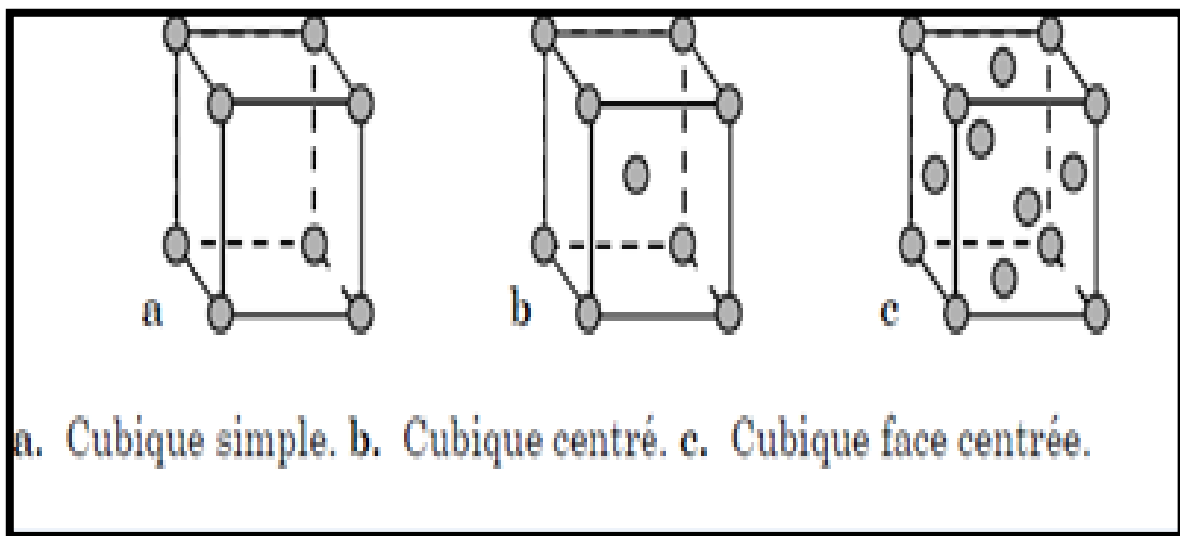


Figure 9 : Différents réseaux de système cubique

III.1. Structure Diamant : (isolant)

Pour les éléments de colonne IV (le silicium et le germanium, carbone ...) sont des exemples de cristaux covalents avec les quatre électrons périphériques sont mise en commun avec quatre voisins et établissent des liaisons de valence. Les propriétés des cristaux vont dépendre de la force de ces liaisons.

le silicium cristallise dans une structure Cubique à face centrée dont quatre des huit sites tétraédriques sont occupés, deux dans la moitié basse du cube, suivant une petite diagonale, et deux dans la moitié haute, suivant l'autre petite diagonale. Un site tétraédrique d'une maille CFC est le centre du tétraèdre formé par un atome au coin du cube, et les trois atomes au centre de chacune des faces se rejoignant dans ce même coin.

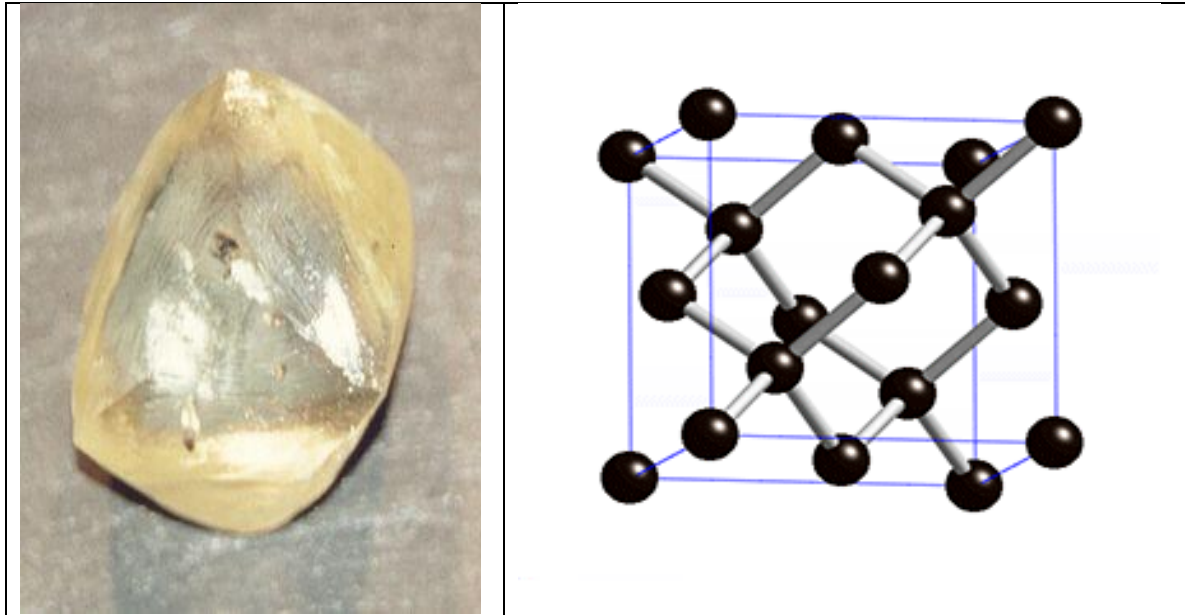


Figure 10 : Structure diamant

On parle de cristal type « diamant » lorsque tous les atomes qui composent la maille sont identiques. Les **semi-conducteurs** comme le **silicium** ou le **germanium** ont une structure de type « **diamant** ».

III.2. Structure Graphite : (Conducteur)

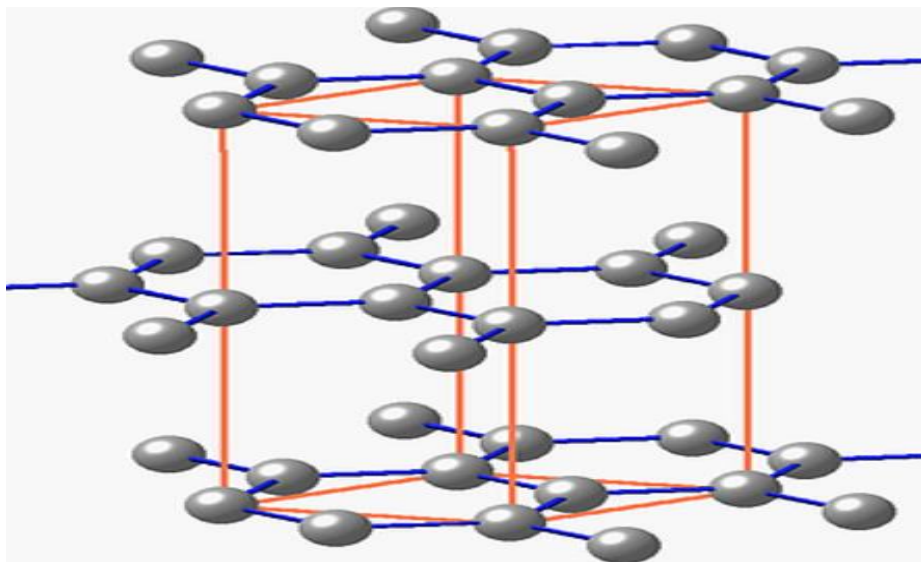


Figure 11 : Structure graphite

Le système cristallin auquel il appartient est celui hexagonal, sa maille élémentaire est par conséquent hexagonale : C'est un prisme droit avec comme base un losange à $2\pi/3$ dont les motifs se trouvent aux sommets

du prisme. Le motif est constitué de 4 atomes de carbones répartis selon le schéma ci-dessous. En superposant ce motif aux nœuds du réseau, on obtient la structure cristalline du graphite.

III.3. Comparaison entre carbone diamant et carbone Graphite

Graphite	Diamant
Matériau très mou	Matériau très dur
Conducteur de courant	Isolant électrique
Conduit moyennement de la chaleur	Excellent conducteur de chaleur
Opaque à la lumière visible	Transparent à la lumière visible

Tableau 2 : Les Propriété de diamant de graphite

III.4. Structure Zinc blende et Wurtzite : GaAs, In Sb

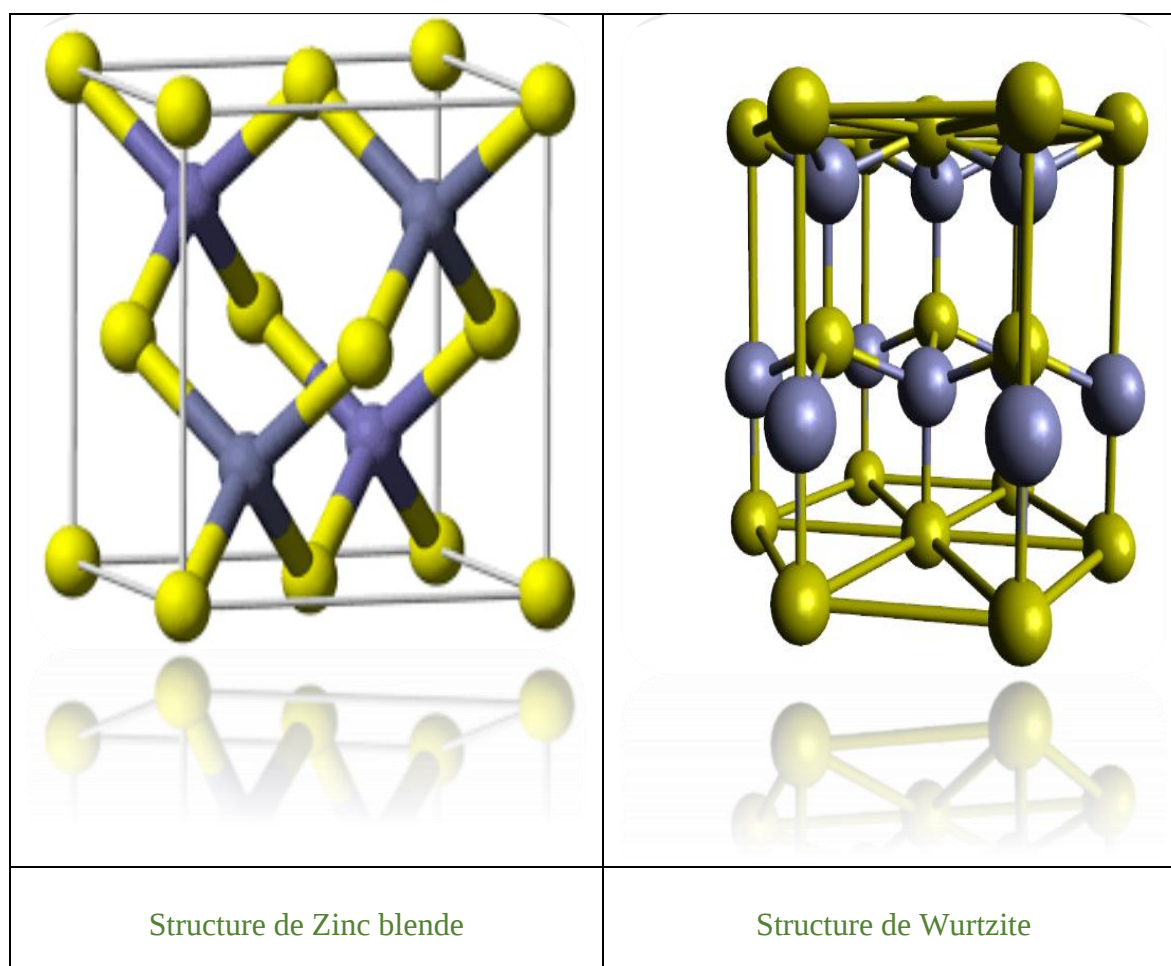


Figure 12 : Structure de sulfure de Zinc

Le sulfure de Zinc existe sous deux formes allotropiques la blende et la Wurtzite. La blende possède une maille cubique à face centrée d'anions S^{2-} avec 4 cations Zn^{2+} au centre de 4 des 8 cubes (la moitié des

sites tétraédriques), quant à la variété wurzite sa structure est hexagonale dans cette structure les ions S^{2-} forment un hexagonale compacte et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.

III.5. Structure de chlorure de sodium NaCl

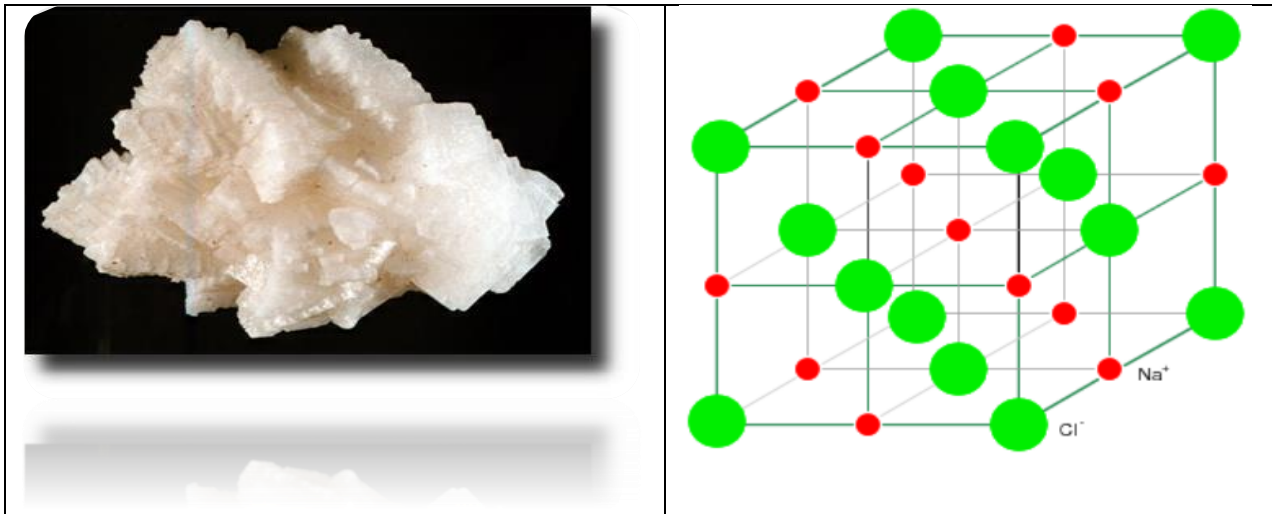


Figure 13 : Structure de chlorure de sodium

La maille cristalline élémentaire est cubique. Le cristal est formé d'un ensemble de mailles élémentaires. Les ions Cl^- occupent les sommets et les centres des faces (on dit qu'ils occupent un réseau CFC), alors que les ions Na^+ se mettent aux milieux des arêtes et le centre du cube, autrement dit, (ils occupent les sites octaédriques engendrés par le réseau CFC des ions Cl^-).

Conclusion

Le modèle de Bohr basé sur la mécanique classique ne permet pas de décrire correctement le comportement des atomes. En effet, la physique classique, qui nous permet de connaître l'évolution au cours du temps d'un système à l'échelle macroscopique, se révèle insuffisante pour rendre compte des phénomènes à l'échelle atomique. Au début du 20ème siècle, une nouvelle théorie mécanique, appelée mécanique ondulatoire ou mécanique quantique capable d'étudier des systèmes microscopiques, est née

C'est qu'on appelle l'hypothèse de Broglie selon laquelle des particules matérielles présentent un caractère ondulatoire. Le modèle de Bohr déboucha sur la théorie quantique de l'atome. La dualité onde-corpuscule de l'électron trouva sa solution dans l'équation de Schrödinger, équation clé de la théorie quantique. Le concept d'orbitale, qui représente les régions de probabilité de trouver l'électron, a émergé de cette théorie.

Désormais, on ne décrit plus l'électron seulement comme une particule : on lui attribue aussi des caractéristiques ondulatoires ; on peut, globalement, l'associer à un nuage électronique de densité variable.