

1 Les cristaux

1.1 Introduction

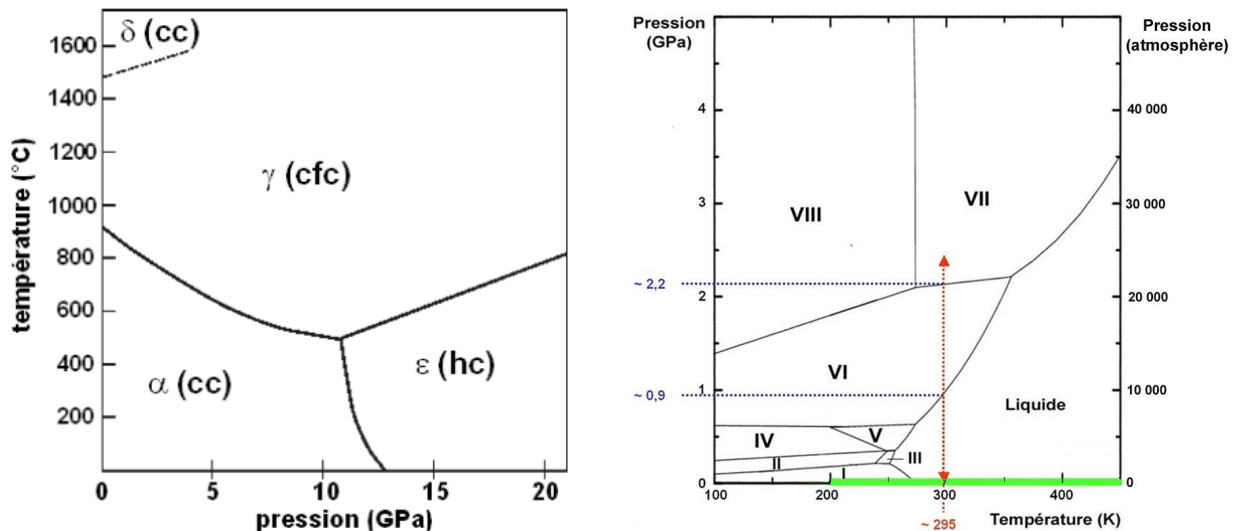
Il existe de nombreuses formes d'états solides que l'on peut classer en trois catégories :

- le **solide cristallin** : les éléments constitutifs se rangent selon une position géométrique régulière à grande échelle (exemples : métaux, chlorure de sodium, diamant) ;
- le **solide amorphe** : il n'a pas d'organisation interne régulière. Ils sont généralement obtenus suite au refroidissement d'un liquide visqueux (exemple : verre) ;
- le **solide semi-cristallin** : il s'agit d'un état intermédiaire, certaines zones sont cristallines et d'autres amorphes (exemple : certains plastiques comme le PET).

Souvent, l'obtention d'un de ces états est fortement liée à la vitesse de refroidissement du liquide.

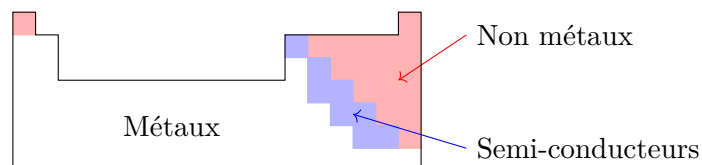
Définition. Une **transformation allotropique** est un changement d'état cristallin. Les **variétés allotropiques** sont les différentes formes cristallines microscopiques d'un élément à l'état solide.

Par exemple, à 910°C, le fer passe de la configuration α (cubique centrée, voir plus loin) à la configuration γ (cubique faces centrées), le carbone peut cristalliser (entre autres) sous forme diamant ou graphite ; la glace présente 11 variétés allotropiques (glace I, II,...) ; etc.



1.2 Les cristaux métalliques

Les métaux sont des des solides aux conditions usuelles de température et de pression (sauf le mercure). Ce sont des bons conducteurs électriques susceptibles de fournir des électrons à la conduction.



Quelques propriétés générales des cristaux métalliques :

- ils sont tenaces (ils supportent de fortes tractions sans se rompre) et malléables ;

- ils sont opaques au rayonnement électromagnétique visible et possèdent un grand pouvoir réflecteur ;
- ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques ;
- l'énergie nécessaire pour leur arracher un premier électron est faible, ainsi ce sont généralement des réducteurs formant des cations.

L'ordre de grandeur de l'énergie molaire de la liaison métallique vaut $E_{\text{liaison métallique}} \approx 300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette forte énergie de liaison implique des températures de fusion élevées.

Il existe des défauts dans la structure cristallines : lacunes, dislocations, etc. Ces défauts sont prépondérants pour de nombreuses propriétés, surtout mécaniques.

1.3 Les cristaux ioniques

Les cristaux ioniques sont constitués de cations et d'anions, et sont **électriquement neutres**. Ils sont généralement fragiles et, les charges étant localisées autour des ions, de faible conductivité électrique. Ils sont solubles dans des solvants polaires comme l'eau.

On retiendra également que les anions sont en général plus gros que les cations.

1.4 Les cristaux covalents

Les cristaux covalents sont constitués d'atomes liés entre eux par une liaison chimique covalente. Cette liaison éventuellement directionnelle a des conséquences macroscopiques. Ils présentent en général une faible résistance à la déformation et une grande dureté. La masse volumique des cristaux covalents est souvent faible et ce sont généralement des isolants. Les liaisons covalente étant fortes, les températures de fusion des cristaux covalents sont élevées.

1.5 Cristaux moléculaires

Ce sont des liaisons de Van der Waals ou hydrogène qui assurent la cohésion dans le cristal. Les cristaux moléculaires sont souvent fragiles, de faible dureté et de faible masse volumique. Ce sont généralement des isolants électriques et leur température de fusion est souvent faible.

L'ordre de grandeur de l'énergie molaire de la liaison de van der Waals est de 1 à 10 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, celle des liaisons hydrogène autour de 20 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Plusieurs variétés allotropiques peuvent exister pour un même cristal moléculaire.

2 Le modèle du cristal parfait

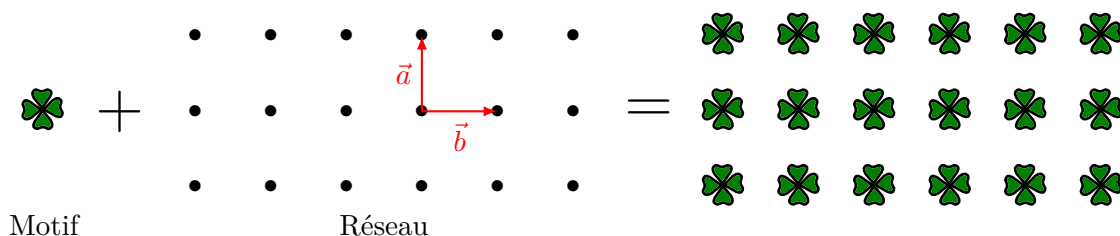
2.1 Description d'un cristal

Définition. Le **modèle du cristal parfait** est un modèle théorique présentant l'organisation des atomes dans la matière de façon **totalelement régulière et répétable à l'infini dans les trois directions**. Il décrit une organisation de la matière avec un ordre absolu.

Nous faisons là des dessins dans le plan, mais le raisonnement peut être extrapolé dans la troisième dimension de l'espace.

Pour décrire un cristal, il est nécessaire de définir :

- le **motif** qui est la plus petite entité (en général un atome, un ou plusieurs ions) permettant de reconstituer le cristal ;
- le **réseau**, c'est-à-dire un ensemble de points issus par les translations des vecteurs de base (trois vecteurs non coplanaires) ; ces points s'appellent les **nœuds**.



Cet ordre idéal n'existe jamais en réalité. Il ne peut être vérifié que sur une partie du solide, jamais sur la totalité d'un échantillon. Il ne tient notamment pas compte d'éventuels défauts dans la structure de la matière.

2.2 Maille

La répétition étant régulière, on peut définir un parallélépipède à partir du motif et des vecteurs de base permettant de paver l'espace.

Définition. Une **maille élémentaire** est le parallélépipède défini par les vecteurs de base.

Par translation d'une maille, on peut paver l'espace en trois dimensions et reconstruire le cristal. On utilisera souvent des mailles non élémentaires.

2.3 Les sphères dures

Nous considérons l'empilement de sphères indéformables, nommées **sphères dures**.

Définition. Ces sphères dures modélisant les atomes métalliques « en contact » dans le cristal métallique définissent le **rayon métallique**. On peut définir de la même façon le **rayon ionique** (dans un cristal ionique modélisé par un empilement de sphères dures), le **rayon covalent** (dans un cristal covalent) et **rayon de Van der Waals** (dans un cristal moléculaire).

Attention

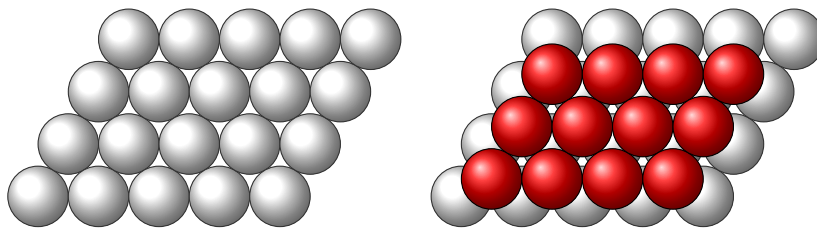
I La valeur de ces rayons dépend de la structure cristalline et pas seulement de l'élément considéré.

3 Empilements compacts

3.1 Position du problème

On cherche à les empiler de façon à minimiser le volume vide. On obtient alors des structures dites **compactes**.

Pour construire le premier plan (plan A), chacune des sphères doit être entourée de six autres sphères (schéma à gauche). Pour réaliser le second plan (plan B), la place perdue est minimale si on pose les sphères sur les cavités définies par trois sphères du plan A au contact (schéma à droite). Les sphères du plan B n'occupent qu'une cavité sur deux.



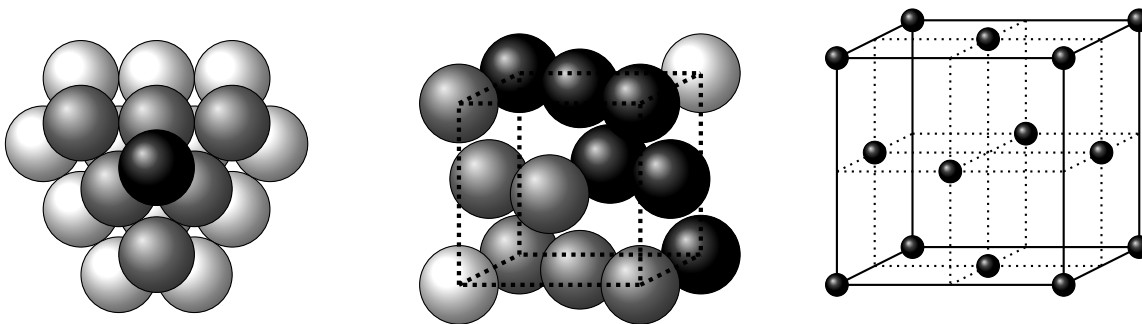
Pour réaliser le troisième plan (plan C), on place les sphères sur les cavités formées par les sphères du plan B. Deux solutions sont possibles :

- on place les sphères du plan C à la verticale de celles de A. Le plan C est identique au plan A. On parle d'empilement ABAB et la structure est dite **hexagonale compacte** (h.c.) ;
- on place les sphères du plan C à la verticale des cavités définies par le plan A, non occupées par B. Ce plan n'est donc pas identique au plan A. On parle alors d'empilements ABCABC et la structure est dite **cubique faces centrées** (c.f.c.).

3.2 Empilements ABC : l'assemblage cubique faces centrées

3.2.1 Schéma de la maille

Cet empilement est celui du cuivre, du nickel, du platine, de l'or, etc. Il est plus efficace géométriquement de voir la maille cubique faces centrées à l'aide des schémas à droite :



Définition. La maille **cubique faces centrées** est un cube de côté a , nommé **paramètre de maille**. On dispose une particule à chaque sommet du cube et une particule au milieu de chacune des faces. Les particules se touchent sur la diagonale d'une face (un carré).

3.2.2 Population

Définition. La **population** d'une maille est le nombre de particules que contient la maille.

⚠ Attention

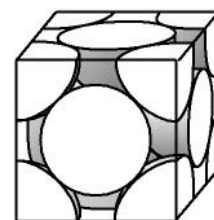
Si une particule est partagée entre n mailles, elle ne compte que pour $1/n$. En particulier, si la maille est parallélépipédique, un atome compte pour :

- $1/8$ si l'atome est sur un sommet (il est partagé entre huit mailles) ;
- $1/4$ si il est situé sur un arrête ;
- $1/2$ si l'atome est sur une face ;
- 1 si il est dans la maille.

Ici, on décompte :

- les atomes de cuivre sur les faces, au nombre de 6, partagés entre deux mailles ;
- les atomes de cuivre sur les sommets, au nombre de 8, partagés entre huit mailles.

Le nombre d'atomes dans la maille est donc $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = \boxed{4}$

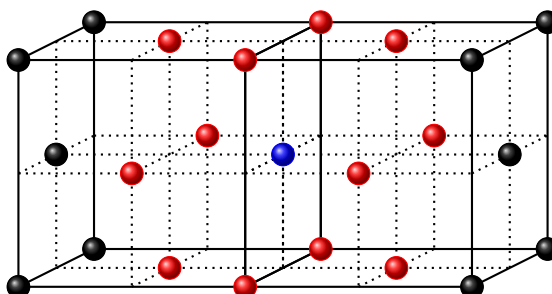


« Unité de pavage »

3.2.3 Coordinence

Définition. La **coordinence** est le nombre de plus proches voisins d'un atome (soit le nombre d'atomes avec lequel il est en contact).

Dans le cristal cfc, il y en a 12 (exemple de l'atome en bleu et ses 12 plus proches voisins en rouge) :



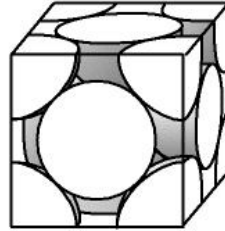
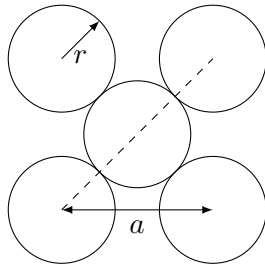
Cette coordinence de 12 est caractéristique des empilements compacts.

3.2.4 Compacité

Définition. La **compacité** C est le rapport entre le volume occupé par les sphères et le volume de la maille.

Lien entre rayon des sphères et paramètre de maille. Cela nous permettra d'établir la compacité de la structure cristalline.

Les sphères sont jointives sur la diagonale :



Vue 3D de la même situation

Donc :

$$a\sqrt{2} = r + 2r + r = 4r \quad \text{soit} \quad \boxed{a = 2\sqrt{2}r}$$

Le volume des sphères est :

$$V_{\text{sphères}} = 4 \times \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{16}{3}\pi r^3$$

Le volume de la maille est :

$$a^3 = (2\sqrt{2})^3 r^3 = 16\sqrt{2}r^3$$

Donc :

$$\boxed{C = \frac{\frac{16}{3}\pi r^3}{16\sqrt{2}r^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74}$$

Cette compacité est caractéristique des empilements compacts 3D.

3.2.5 Masse volumique

On peut trouver la masse volumique d'un cristal à partir de sa structure microscopique :

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

La masse de la maille est le produit du nombre de particules (la population) et de la masse de chaque particule (égale à $M/\mathcal{N}_A$) donc :

La **masse volumique** d'un cristal est

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\mathcal{N}_A V}$$

où N_i désigne la population de la particule i de masse molaire M_i .

La masse de la maille est 4 fois la masse d'un atome de cuivre :

$$m_{\text{maille}} = 4m_{\text{Cu}} = \frac{4M}{\mathcal{N}_A}$$

Donc :

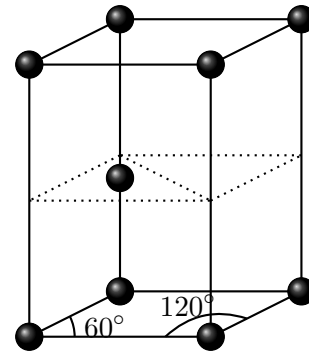
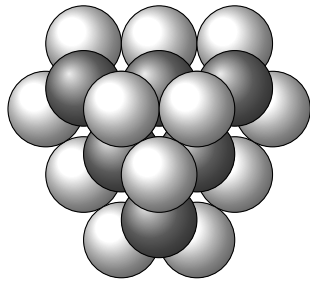
$$\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A a^3}$$

Pour le cuivre, $a = 364 \text{ pm}$ et $M = 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A a^3} = 8,9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

3.3 Empilements ABAB : l'assemblage hexagonal compact

Par exemple, le magnésium, le beryllium, etc. cristallisent en hexagonal compact. La description de cette maille est hors-programme, en particulier aucun calcul géométrique (compacité, masse volumique) n'est exigible pour cette maille.



Population. On décompte :

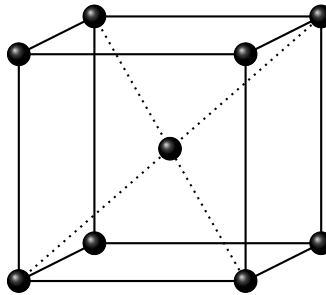
- l'atome dans la maille ;
- les atomes sur les sommets, au nombre de 8.

Le nombre d'atomes dans la maille est donc $8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = \boxed{2}$

On peut montrer que la compacité est là encore de 0,74. Ce sont les empilements de sphères les plus compacts que l'on peut construire.

4 Un assemblage non-compact : l'assemblage cubique centré

Définition. La maille **cubique centrée** est un cube de côté a . On dispose une particule à chaque sommet du cube et une particule au centre. Le contact a lieu sur la diagonale du cube.



Le fer (à température ambiante), le lithium, le zinc, etc. cristallisent en cc.

Population. On décompte :

- l'atome au centre ;
- les atomes sur les sommets, au nombre de 8.

Le nombre d'atomes dans la maille est donc $8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = \boxed{2}$

Coordinance. Elle est de 8 (l'atome du centre par exemple).

Compacité. Les atomes sont jointifs sur la diagonale du cube donc $r + 2r + r = a\sqrt{3}$ ($a\sqrt{3}$ est la longueur de la diagonale du cube) d'où $a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$. Ainsi :

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{64}{3\sqrt{3}}r^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \approx 0,68$$

Masse volumique. Elle est :

$$\rho = \frac{2M}{N_A a^3}$$

5 Sites interstitiels du réseau cfc

5.1 Définition

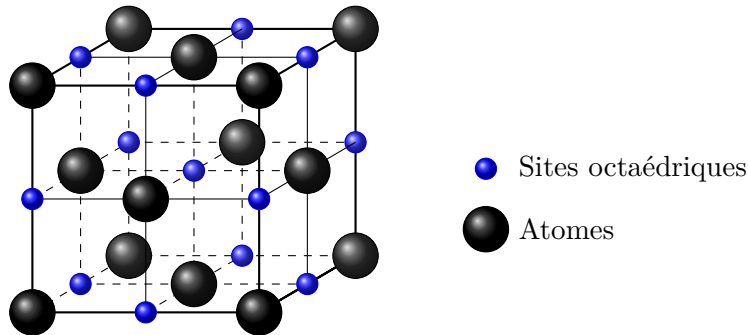
Les structures précédentes ont des endroits vides : par exemple, 26 % du volume n'est pas occupé dans les structures compactes.

Définition. L'espace non occupé par les atomes correspond à des cavités nommées **sites interstitiels** dans lesquels peuvent se disposer des particules plus petites. On distingue :

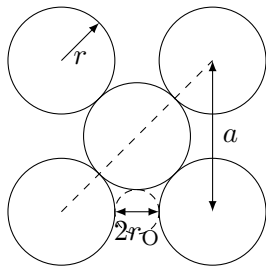
- les sites **tétraédriques** : situés au centre d'un tétraèdre défini par 4 particules ;
- les sites **octaédriques** : situés au centre d'un octaèdre défini par 6 particules.

5.2 Sites octaédriques du réseau cfc

Les sites octaédriques sont situés au milieu de chaque arête du cube et au centre du cube. Il y a donc $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ sites octaédriques par maille.



Rayon du site. On note r le rayon des particules formant le réseau cfc et r_O le rayon du site octaédrique.

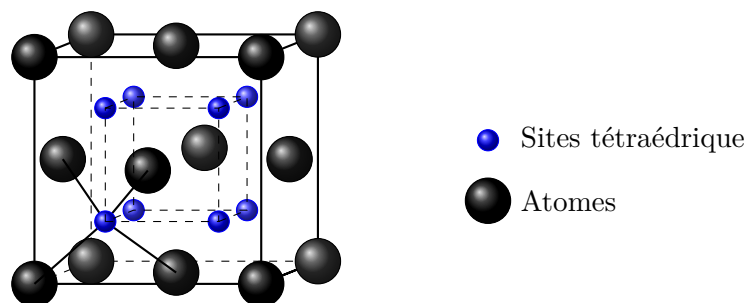


Sur une arête de la maille, les grosses et petites sphères sont au contact, et donc $2(r + r_O) = a$. Or $a = 2\sqrt{2}r$ donc :

$$r_O = (\sqrt{2} - 1)r \approx 0,414r$$

5.3 Sites tétraédriques du réseau cfc

Les sites tétraédriques sont situés au centre des petits cubes de côté $a/2$. Il y a donc 8 sites tétraédriques par maille.



Rayon du site. On note r le rayon des particules formant le réseau cfc et r_T le rayon du site tétraédrique. Le centre du site tétraédrique est situé au milieu d'un petit cube de côté $a/2$. La distance entre les deux centres est donc $a\sqrt{3}/4$. La grosse sphère et la petite étant au contact, on a :

$$a\sqrt{3}/4 = r + r_T$$

Or $a = 2\sqrt{2}r$ donc :

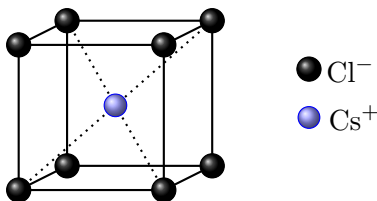
$$r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r \approx 0,225r$$

Pour pouvoir insérer un élément dans un site tétraédrique sans déformer le réseau, il faut que son rayon soit inférieur ou égal à $r_T \approx 0,225r$.

6 Structure des cristaux ioniques parfaits

6.1 Structure CsCl

Les ions chlorure Cl^- occupent les sommets d'un cube de côté a et un ion césium Cs^+ est au centre du cube.



Formule chimique du cristal. Il y a :

- $8 \times 1/8 = 1$ ion chlorure dans la maille.
- 1 ion césium dans la maille.

On retrouve la formule $\boxed{\text{CsCl}}$.

Coordinance. Un cation a 8 anions plus proches voisins (ceux des sommets) ; un anion a 8 cations plus proches voisins (ceux des centres des 8 mailles adjacentes). **La coordinance est 8/8.** Remarquons qu'un cation a 6 plus proches voisins cations, mais il n'est pas en contact avec. Il en est de même pour les anions.

Condition géométrique. Par répulsion électrostatique, il ne peut pas y avoir contact entre anion (sinon la structure est instable) ainsi :

$$a > 2R_-$$

Par ailleurs, il y a contact cation-anion sur la diagonale du cube impose $a\sqrt{3} = 2R_+ + 2R_-$. Soit :

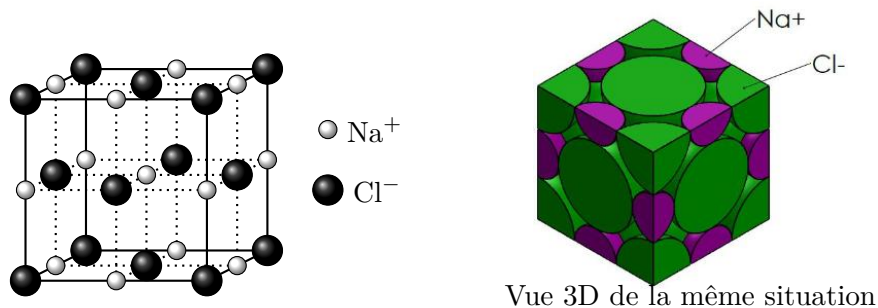
$$\frac{2}{\sqrt{3}}R_+ + \frac{2}{\sqrt{3}}R_- > 2R_-$$

$$R_+ + R_- > \sqrt{3}R_- \quad \text{soit}$$

$$\frac{R_+}{R_-} > \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

6.2 Structure type NaCl

Les ions chlorure Cl^- occupent un réseau cfc et les ions Na^+ tous les sites octaédriques. On remarque que les ions sodium sont aussi disposés sur un réseau cfc décalé de $a/2$.



Formule chimique du cristal. Il y a :

- $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ ions chlorure dans la maille.
- $12 \times 1/4 + 1 = 4$ ions sodium dans la maille.

La formule est donc Na_4Cl_4 ou plus simplement $\boxed{\text{NaCl}}$.

Coordinance. Un cation a 6 anions plus proches voisins (par exemple, pour celui du centre, ceux des faces) ; un anion a 6 cations plus proches voisins (ceux à distance $a/2$). **La coordinance est 6/6.** Remarquons qu'un cation a 12 plus proches voisins cations (réseau cfc), mais il n'est pas en contact avec. Il en est de même pour les anions.

Condition géométrique. La condition de non-contact entre deux anions sur une face est :

$$4R_- < a\sqrt{2}$$

Le contact entre ions de charge opposées impose $a = 2R_+ + 2R_-$. Donc :

$$4R_- < 2\sqrt{2}R_+ + 2\sqrt{2}R_-$$

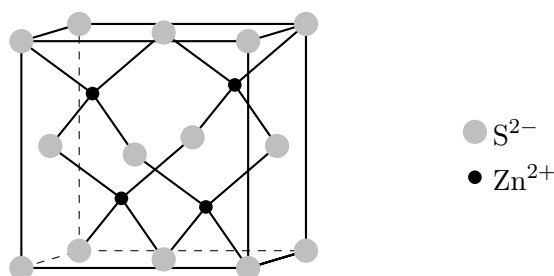
$$\sqrt{2}R_- < R_+ + R_- \quad \text{soit}$$

$$\boxed{\frac{R_+}{R_-} > \sqrt{2} - 1 = 0,414}$$

On trouve logiquement que le cation doit être plus gros que le site octaédrique pour « séparer » les anions et empêcher leur contact.

6.3 Structure type ZnS

Les ions sulfure S^{2-} occupent un réseau cfc et les ions Zn^{2+} un site tétraédrique sur deux.



Formule chimique du cristal. Il y a :

- $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ ions sulfure dans la maille ;
- 4 ions zinc dans la maille.

La formule est donc Zn_4S_4 ou plus simplement $\boxed{\text{ZnS}}$.

Coordinance. Un cation a 4 anions plus proches voisins (les sommets du tétraèdre) ; un anion a 4 cations plus proches voisins (pour un atome sur une face, deux dans la maille, deux dans la maille adjacente). **La coordinance est 4/4.** Remarquons qu'un cation a 12 plus proches voisins cations, mais il n'est pas en contact avec. Il en est de même pour les anions.

Condition géométrique. Le contact entre ions de charge opposées sur la diagonale du petit cube impose $a\sqrt{3}/2 = 2R_+ + 2R_-$. La condition de non-contact entre deux anions sur une face est :

$$4R_- < a\sqrt{2}$$

Donc :

$$4R_- < 4\sqrt{\frac{2}{3}}R_+ + 4\sqrt{\frac{2}{3}}R_- \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{R_+}{R_-} > \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225}$$

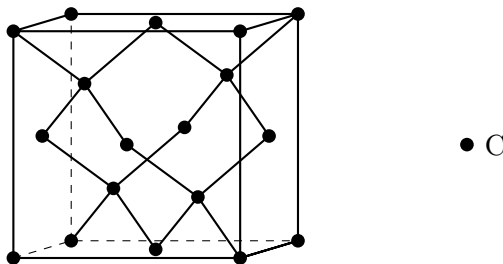
On trouve logiquement que le cation doit être plus gros que le site tétraédrique pour « séparer » les anions et empêcher leur contact.

7 Structure de cristaux covalents

7.1 Le diamant

Le diamant est un isolant électrique (très faible conductivité) mais un très bon conducteur thermique. Il possède la plus grande dureté : le diamant raye tous les autres corps mais n'est rayé par aucun. Le diamant possède une température de fusion élevée (3547°C).

Dans le diamant, les atomes de carbone forment un réseau cfc avec occupation d'un site tétraédrique sur 2.



Compacité du diamant : Sur la diagonale du petit cube : $a\sqrt{3}/2 = 4r$. Il y a $4 + 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 8$ atomes.

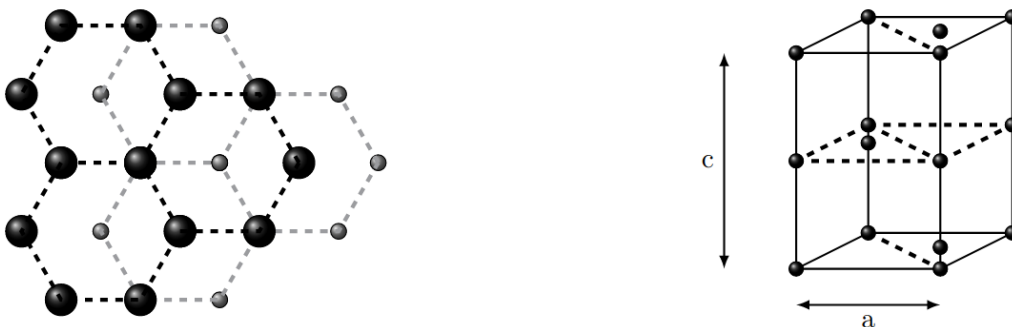
$$C = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{\frac{32}{3}\pi r^3}{\frac{512}{3\sqrt{3}}r^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \approx 0,34$$

Masse volumique : Le paramètre de maille du diamant est $a = 356,7$ pm donc la masse volumique est :

$$\rho = \frac{8M}{N_A a^3} \approx 3500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

7.2 Le graphite

Le graphite est formé d'atomes de carbone disposés en plans parallèles. La cohésion entre les différents plans est assurée par des liaisons de Van Der Waals. Les différents plans peuvent « glisser » facilement les uns sur les autres. Les plans sont organisés en hexagones et le plan du dessus est décalé par rapport au plan du dessous.



Le graphite est un bon conducteur électrique parallèlement aux plans mais un isolant électrique orthogonalement aux plans.

On a $c = 671$ pm et $a = 245$ pm.