

Solides cristallins

Plan du cours

I	Modèle du cristal parfait de sphères dures	2
I.A	Description par le mode d'empilement	3
I.B	Description géométrique	4
II	Exemple de la structure cubique faces centrées (CFC)	5
II.A	Maille CFC.	5
II.B	Dénombrer les motifs : population et coordinence	6
II.C	Volume occupé : compacité et masse volumique	8
II.D	Sites interstitiels.	9
III	Différents types de cristaux	10
III.A	Cristaux métalliques.	11
III.B	Cristaux ioniques	12
III.C	Cristaux macrocovalents	14
III.D	Cristaux moléculaires	15

- R Résultat à connaître par cœur.
- M Méthode à retenir, mais pas le résultat.
- D Démonstration à savoir refaire.
- Q Aspect qualitatif uniquement.

Les paragraphes sans mention en marge sont là pour faciliter votre compréhension ou pour votre culture mais n'ont pas forcément besoin d'être appris en tant que tel.

Les solides peuvent être classés en fonction du degré d'organisation des entités microscopiques, voir figure 1.

- ▶ Les **solides cristallins** correspondent à un état parfaitement ordonné sur de très larges domaines (plusieurs dizaines de nanomètres, c'est-à-dire plusieurs centaines voire milliers d'atomes). Leur fusion est nette, à une température parfaitement déterminée.
- ▶ Les **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.
- ▶ Les **solides semi-cristallins** contiennent à la fois des zones cristallines et des zones amorphes.

Exemples :

- ▶ *Cristallin : diamant, métaux, sel de cuisine.*
- ▶ *Amorphe : verre, plastiques mous (p.ex. sac poubelle), lave.*
- ▶ *Semi-cristallin : beaucoup de plastiques rigides ou certaines roches volcaniques.*

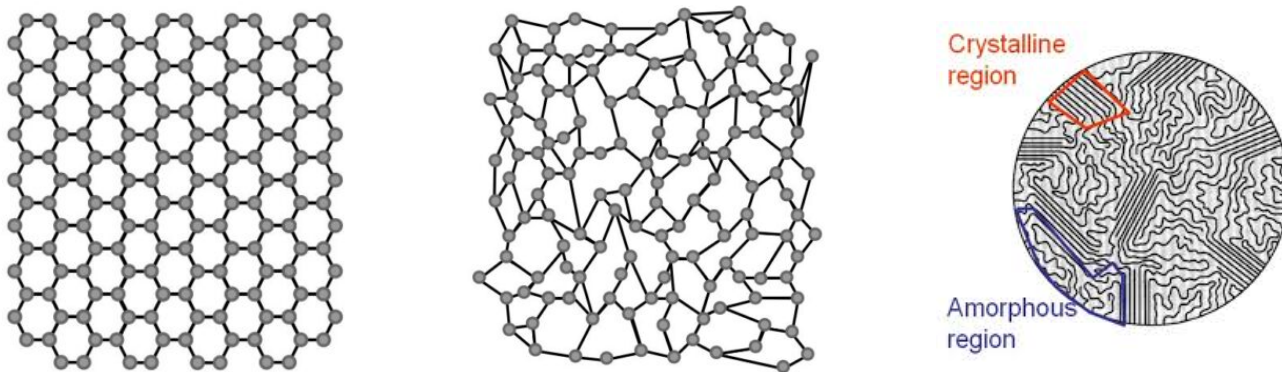
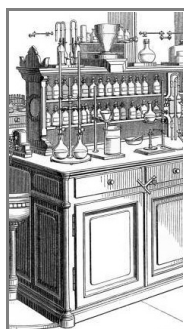


Figure 1 – Différents types de solides. De gauche à droite : structure cristalline, amorphe, et semi-cristalline.

Une même espèce chimique peut parfois cristalliser sous différentes formes cristallines, appelées **variétés allotropiques**, en fonction de la température et de la pression.



Un peu d'histoire : La cristallographie est née par la description des formes régulières des cristaux dès le XVII^e siècle. Au XIX^e siècle, des scientifiques comme Haüy ont proposé que ces formes reflétaient un arrangement interne ordonné d'atomes. Auguste Bravais a alors démontré qu'il n'existe que 14 réseaux cristallins possibles, fondant la notion de maille, approche complétée par les travaux sur les symétries de Evgraf Fedorov et Arthur Schönflies. En 1912, la diffraction des rayons X découverte par Max von Laue permet aux deux William Bragg (père et fils !) de déterminer les premières structures, confirmant des organisations prévues par Bravais. Aujourd'hui, ces méthodes, enrichies par la diffraction de neutrons, d'électrons et la cryomicroscopie, permettent d'étudier des structures complexes (ADN, protéines, polymères, etc.) avec une grande précision.

I - Modèle du cristal parfait de sphères dures

La modélisation d'un cristal recouvre deux aspects, d'une part la modélisation des *entités chimiques* et d'autre part celle de leur *organisation* dans l'espace.



Le modèle du **cristal parfait de sphères dures** décrit les entités chimiques par des sphères indéformables, empilées de manière parfaitement ordonnée et périodique.

Le rayon des sphères est appelé **rayon cristallin** de l'entité chimique.

Le modèle du cristal parfait est une représentation idéalisée : un cristal réel présente des **défauts cristallins**. Des exemples sont donnés figure 2.

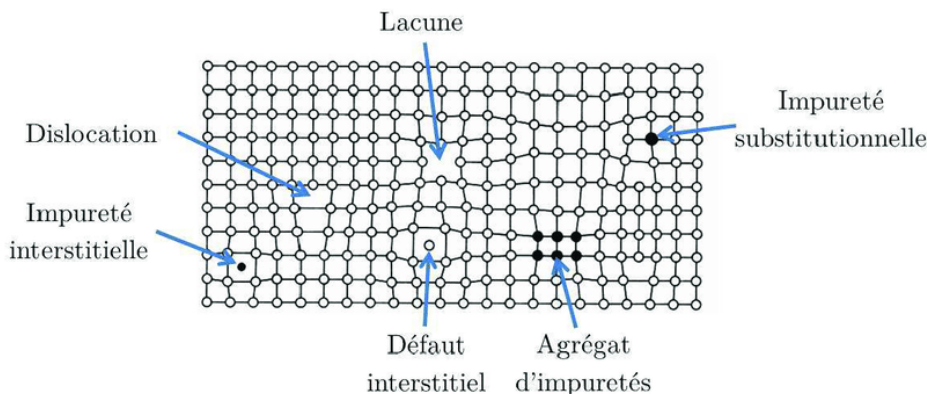


Figure 2 – Exemples de défauts cristallins.

I.A - Description par le mode d'empilement

Le **mode d'empilement** des sphères dures est la façon dont elles se placent les unes par rapport aux autres. Les empilements dits **compacts** sont ceux qui laissent le moins d'espace disponible entre les différentes sphères. Décrire ces empilements nécessite trois types de plans d'atomes, appelés A, B et C.



Premier plan : chaque sphère s'entoure de six autres sphères, aux sommets d'un hexagone régulier, voir figure 3. On parle d'un plan A.

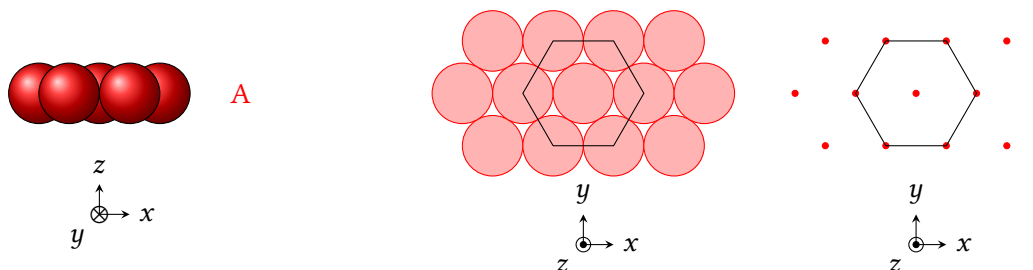


Figure 3 – Plan A d'un empilement compact. Gauche : vue de côté type 3d, centre et droite : vue de dessus. La figure centrale représente l'extension des sphères dures alors que la figure de droite n'indique que leur centre. L'hexagone représenté sur les figures centrale et de droite correspond à celui représenté sur la figure de gauche.

Deuxième plan : dans le plan immédiatement supérieur au plan A, on comprend intuitivement que pour obtenir la compacité maximale, chaque sphère va se placer dans un des creux des sphères du plan A. Cependant, seul un creux sur deux peut être occupé, voir figure 4. Comme les sphères sont placées différemment, ce plan n'est pas équivalent au précédent : on parle de plan B.

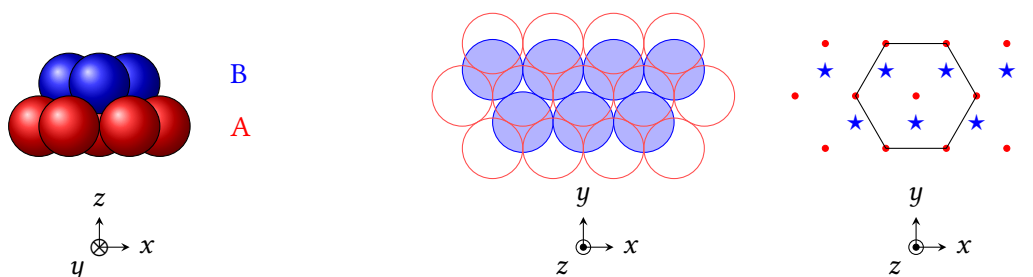
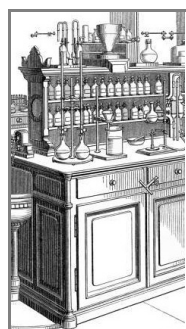


Figure 4 – Plans A et B d'un empilement compact. Gauche : vue de côté type 3d, centre et droite : vue de dessus. Les sphères du dernier plan construit sont colorées, celles du plan immédiatement inférieur sont représentées en traits pleins. La figure centrale représente l'extension des sphères dures alors que la figure de droite n'indique que leur centre. L'hexagone représenté sur la figure de droite correspond à celui représenté sur la figure de gauche.

Troisième plan : les sphères du plan immédiatement supérieur au plan B se placent à nouveau dans les creux des sphères du plan B, mais il y a cette fois deux choix non-équivalents :

- ou bien les sphères se placent dans les cavités de B à la verticale des sphères de A, figure 5, ce qui forme un nouveau plan A et un empilement de type ABA ;
- ou bien les sphères se placent dans les cavités de B à la verticale des creux de A, figure 6, ce qui forme un plan non équivalent aux précédents appelé plan C, d'où un empilement appelé ABC.



Coin culture : Les empilements compacts sont en toute généralité formés par empilement successif de plans A, B ou C. Deux cas particuliers se retrouvent fréquemment, l'empilement ABAB qui donne la maille hexagonale compacte et l'empilement ABCABC qui donne la maille cubique face centrée que l'on retrouvera dans la suite du cours, mais certains cristaux plus rares forment aussi des empilements ABAC ou ABABC etc. Gauss a montré que ces empilements de plans A, B et C étaient les structures régulières de sphères identiques les plus compactes, et Kepler a conjecturé que c'étaient les structures de sphères identiques les plus compactes « tout court ». Cette conjecture n'a été montrée qu'en 2014, faisant appel à une collaboration internationale et à un assistant de preuve informatique.

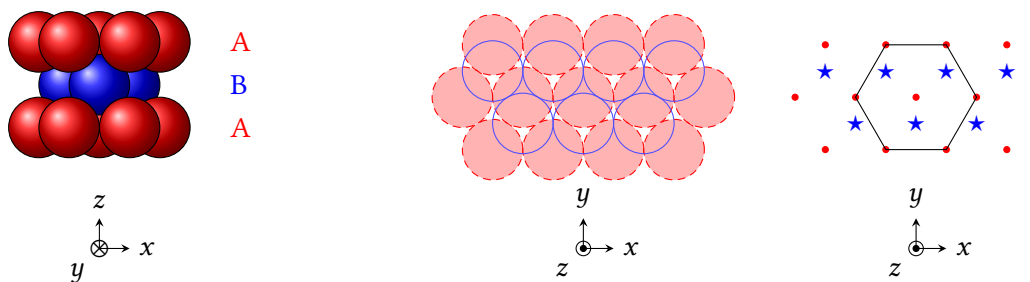


Figure 5 – Empilement compact ABA. Gauche : vue de côté type 3d, centre et droite : vue de dessus. Les sphères du dernier plan construit sont colorées, celles du plan immédiatement inférieur sont représentées en traits pleins, celles du plan encore inférieur en traits pointillés. La figure centrale représente l’extension des sphères dures alors que la figure de droite n’indique que leur centre. L’hexagone représenté sur la figure de droite correspond à celui représenté sur la figure de gauche.

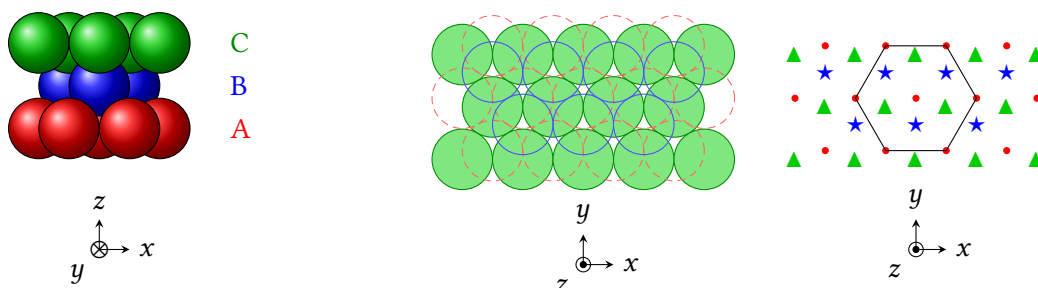


Figure 6 – Empilement compact ABC. Gauche : vue de côté type 3d, centre et droite : vue de dessus. Les sphères du dernier plan construit sont colorées, celles du plan immédiatement inférieur sont représentées en traits pleins, celles du plan encore inférieur en traits pointillés. La figure centrale représente l’extension des sphères dures alors que la figure de droite n’indique que leur centre. L’hexagone représenté sur la figure de droite correspond à celui représenté sur la figure de gauche.

I.B - Description géométrique

Décrire la structure cristalline par le mode d’empilement n’est pas simple ! Il est plus fructueux d’utiliser une vision purement géométrique.

I.B.1 - Motif et réseau

On appelle **motif** l’entité chimique qui se retrouve par translation dans tout le cristal. Connaître le motif donne la formule chimique du composé.

Exemples :

Fer solide : motif = un atome de fer

Espace 1

Glace d’eau : motif = une molécule d’eau

Espace 2

Sel de mer : motif = un ion Na^+ et un ion Cl^-

Espace 3

Les motifs se répartissent sur un ensemble de points régulièrement disposés. Cet ensemble est appelé **réseau cristallin** et les points le constituant sont appelés **nœuds** du réseau. Un réseau est décrit par ses **vecteurs de base**. Il y en a trois pour un réseau tridimensionnel, usuellement notés \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .



Le réseau et le motif suffisent souvent pour caractériser complètement la structure cristalline.

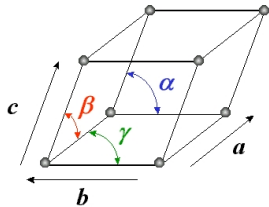
Remarque : Ce n'est pas toujours le cas, la situation peut se compliquer lorsque l'orientation du motif au sein du réseau importe : voir l'exemple de la glace I, paragraphe III.D.

I.B.2 - Maille

Une vision alternative (mais équivalente) à celle de motif et réseau est la notion de maille.

On appelle **maille** la plus petite unité de pavage de l'espace permettant de reproduire toute la structure cristalline par juxtaposition.

Schématiquement, une structure cristalline = un motif + un réseau = un ensemble de mailles juxtaposées.



En pratique, la maille est définie par les mêmes vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} que le réseau, c'est-à-dire par leur longueur et les angles qu'ils forment deux à deux, appelés **paramètres de maille**.

II - Exemple de la structure cubique faces centrées (CFC)

La structure CFC est très classique pour les cristaux dont le motif n'est constitué que d'un seul atome : fer γ (les lettres grecques désignent généralement les variétés allotropiques), or, argent, aluminium, cuivre, etc.

II.A - Maille CFC

La structure CFC s'obtient par empilement compact ABCABC de sphères dures.

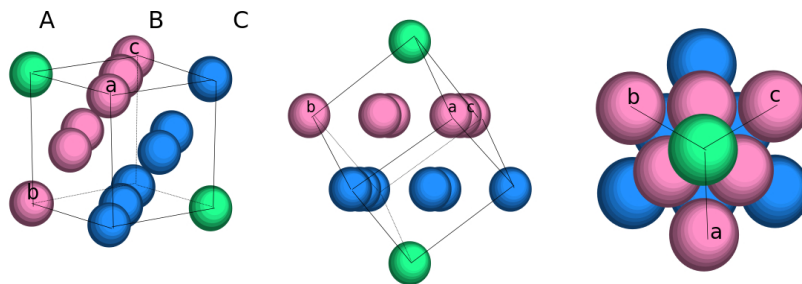
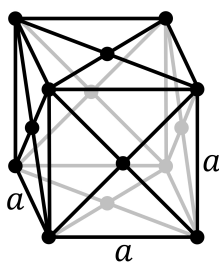


Figure 7 – De l'empilement ABCABC à la maille CFC. Les lettres a, b, c désignent trois atomes pour les repérer dans les différentes figures. La maille est représentée Figure extraite de Wikipédia, version couleur sur le site de la classe.



La maille CFC est un cube dont les atomes occupent les quatre sommets et le centre de chaque face.

Le seul paramètre de maille est le côté a du cube.

II.B - Dénumbrer les motifs : population et coordinence

II.B.1 - Population d'une maille

R



On appelle **population** d'une maille le nombre de motifs lui appartenant en propre.

Toute la difficulté vient des atomes qui appartiennent à plusieurs mailles à la fois. Si on se restreint la maille étudiée, seule une partie de l'atome s'y trouve.

Localisation	Point de vue d'une maille	Point de vue d'un atome	Contribution à la population
Sommet du cube			1/8
Centre d'une face			1/2
Milieu d'une arête			1/4

R

Application 1 : Population de la maille CFC

Déterminer la population de la maille CFC.

M

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Espace 4

II.B.2 - Coordinence

R



On appelle **coordinence** ou **indice de coordination** d'un motif le nombre de plus proches voisins qu'il possède au sein du cristal.

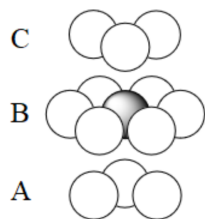
Si tous les motifs ont la même coordinence, on l'appelle alors **coordinence du réseau**.

La difficulté vient du fait que les plus proches voisins n'appartiennent pas forcément tous à la même maille. Il faut donc raisonner sur plusieurs mailles à la fois.

Application 2 : Coordinence de la maille CFC

Déterminer la coordinence de la maille CFC en raisonnant à partir du mode d'empilement, sur un atome occupant un sommet de la maille, puis sur un atome occupant le centre d'une face.

• Calcul à partir de l'empilement



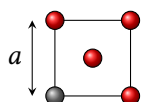
Une sphère est en contact avec

- six sphères de son propre plan ;
- trois sphères du plan immédiatement supérieur ;
- trois sphères du plan immédiatement inférieur.

Bilan : $i = 6 + 3 + 3 = 12$.



• Calcul à partir de la maille en raisonnant sur un sommet



Identification des plus proches voisins : Un atome occupant un sommet est entouré de deux types de voisins différents : ceux situés sur les sommets et ceux situés aux centres des faces.

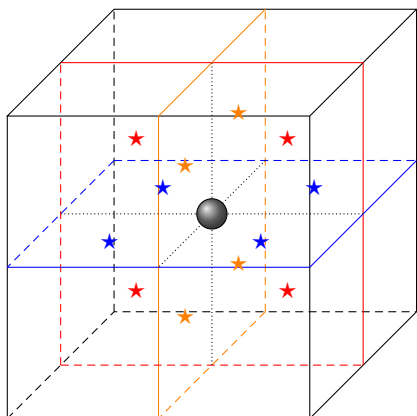


- Distance séparant deux atomes situés sur les sommets : tout simplement a .
- Distance séparant un atome situé sur un sommet et un atome au centre d'une face : la diagonale du cube mesure $a\sqrt{2}$, donc on a une distance $a\sqrt{2}/2 = a/\sqrt{2} < a$.

Espace 5

~> les plus proches voisins d'un sommet sont les centres des faces auxquelles il appartient.

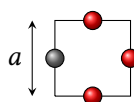
Dénombrement des plus proches voisins :



4 ppv dans le même plan horizontal que l'atome (bleu) + 4 ppv dans le même plan vertical (rouge) + 4 ppv dans le même plan orthogonal (orange) = 12 ppv au total

Espace 6

• Calcul à partir de la maille en raisonnant sur un centre de face



Identification des plus proches voisins : Un atome occupant le centre d'une face est entouré de deux types de voisins différents, ceux situés sur les sommets et ceux situés aux centres des faces voisines. La figure ci-contre représente un plan passant par le centre du cube.

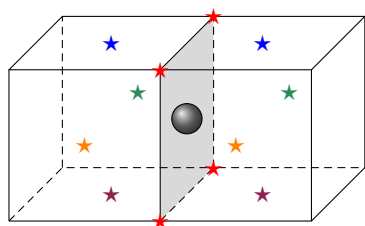


Distance séparant deux atomes occupant deux centres de faces voisines : d'après le th de Pythagore, $\sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4}} = \frac{a}{\sqrt{2}}$: même distance que pour les atomes occupant les sommets voisins

Espace 7

~> les plus proches voisins d'un centre de face sont les sommets de cette face, et les centres des faces adjacentes.

Dénombrement des plus proches voisins :



4 sommets (rouge) + 2 ppv faces du fond (vert) + 2 ppv faces du dessus (bleu) + 2 ppv face du dessous (violet) + 2 ppv faces du devant (orange) = 12 ppv au total

Espace 8

II.C - Volume occupé : compacité et masse volumique

II.C.1 - Compacité

R



On appelle **compacité** d'une structure cristalline la proportion du volume réellement occupée,

$$C = \frac{\text{volume de matière}}{\text{volume total}} = \frac{\text{population} \times \text{volume d'un motif}}{\text{volume d'une maille}}$$

↪ la compacité est nécessairement comprise entre 0 et 1.

Dans le cas d'un cristal de sphères dures, le volume d'un motif implique le rayon cristallin R alors que celui de la maille implique le paramètre de maille a . Il faut donc relier R et a en utilisant une **condition de tangence** : puisque deux atomes plus proches voisins sont en contact sans déformation, alors les sphères dures les modélisant sont tangentes.

M

Application 3 : Compacité de la maille CFC

Déterminer la compacité de la maille CFC.

⇒ Généralisation :

R



De par son mode de construction, la structure CFC est la structure de sphères identiques la plus compacte. Toutes les autres structures compactes présentent la même compacité de 74 %.

II.C.2 - Masse volumique



La masse volumique du cristal s'obtient à partir des caractéristiques d'une maille par

$$\rho = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}}$$

Application 4 : Propriétés du fer γ

Le fer γ est une variété allotropique du fer, cristallisant dans une structure CFC. Sa densité vaut 8,21. Déterminer le paramètre de maille et le rayon métallique du fer dans la structure.

Donnée : masse molaire $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

🔴🔴🔴 **Attention !** Le sens physique du rayon cristallin est à prendre avec précaution car il ne dépend pas seulement de l'atome mais aussi de la structure dans laquelle il s'intègre. Le plus sage est probablement de le considérer comme un paramètre du modèle du cristal parfait, qui s'obtient expérimentalement au cas par cas.

II.D - Sites interstitiels

II.D.1 - Définitions

La compacité de la plus compacte des structures ne dépasse pas 74 %, ce qui signifie que 26 % du volume de la maille est inoccupé.



On appelle **sites interstitiels** ou **sites cristallographiques** les espaces vides au sein d'une structure cristalline dans lesquels d'autres atomes peuvent s'insérer.



Les sites peuvent être occupés par des impuretés, ou au contraire par d'autres atomes placés à dessein pour former des **alliages**, voir paragraphe III.A. Par ailleurs, certains réseaux complexes sont souvent décrits comme un réseau simple dont certains sites sont occupés, dont des exemples seront étudiés au paragraphe III.

Le mode d'empilement d'une structure compacte fait apparaître deux types de sites, voir figure 8 :

- des **sites tétraédriques T**, situés au centre d'un tétraèdre régulier défini par quatre atomes en contact;
- des **sites octaédriques O**, situés au centre d'un octaèdre régulier défini par six atomes en contact.

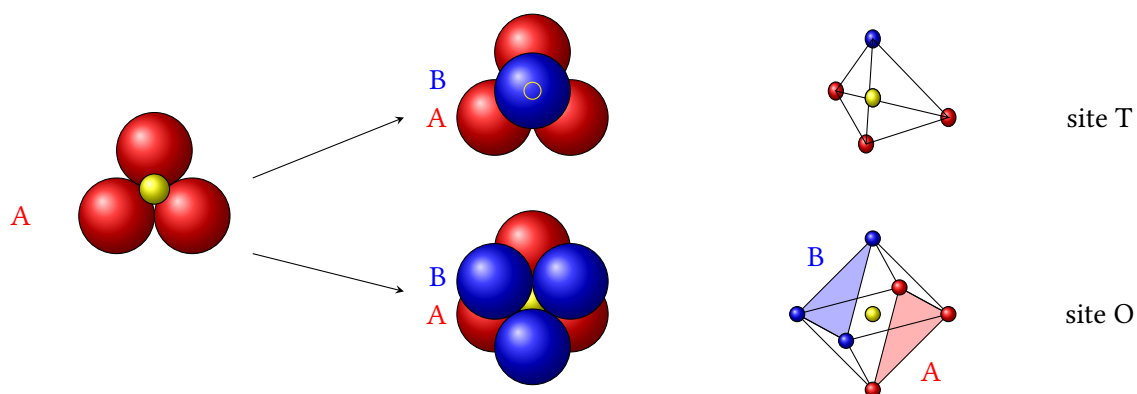


Figure 8 – Sites interstitiels d'un empilement compact.

Remarques : D'autres types de sites peuvent se rencontrer dans d'autres types de structure. Par exemple, le centre d'une maille cubique simple est un site défini par le contact de huit atomes.

Les sites interstitiels d'une structure peuvent bien sûr être partagés entre plusieurs mailles.



On appelle **habitabilité** la taille d'un site cristallographique, c'est-à-dire le rayon maximal d'une sphère dure pouvant s'y insérer sans déformation de la structure.

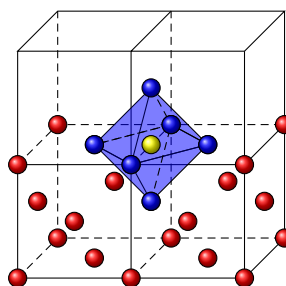
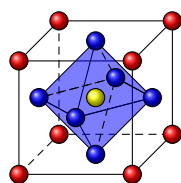


Méthode de calcul d'habitabilité : Écrire une condition de « tangence » impliquant le site étudié pour le relier au rayon cristallin R et au paramètre de maille a . En fonction des situations, la condition de tangence entre PPV permet de le relier à R ou a seulement.

II.D.2 - Sites octaédriques de la structure CFC

Les sites octaédriques de la structure CFC se trouvent en deux types de position :

- au centre du cube, à égale distance $a/2$ du centre des six faces du cube ;
- au milieu de chaque arête, à égale distance $a/2$ des sommets de l'arête et du centre des quatre faces qui ont cette arête en commun.



M Application 5 : Sites octaédriques de la structure CFC

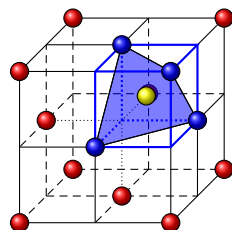
Dénombrer le nombre de sites O d'une maille CFC et calculer leur habitabilité.

⇒ **Généralisation** : en ordre de grandeur, les atomes pouvant s'insérer dans les sites O sont deux fois plus petits que les atomes de la structure.

II.D.3 - Sites tétraédriques de la structure CFC

Pour les faire apparaître, on décompose la structure en huit petits cubes d'arête $a/2$, parfois appelés **cubes huitièmes** ou **cubes octants**. Le centre de chaque petit cube est équidistant des quatre atomes situés à son sommet : c'est un site T.

Les sites tétraédriques de la structure CFC se trouvent au centre de chaque cube huitième de la maille.



M Application 6 : Sites tétraédriques de la structure CFC

Dénombrer les sites T d'une maille CFC. Calculer leur habitabilité.

⇒ **Généralisation** : en ordre de grandeur, les atomes pouvant s'insérer dans les sites T sont quatre à cinq fois plus petits que les atomes de la structure.

III - Différents types de cristaux

Les solides cristallins présentent des propriétés macroscopiques diverses permettant de les regrouper en familles. Comme toujours, l'émergence de propriétés analogues au niveau macroscopiques indique des similitudes dans l'organisation microscopique.

	Cristaux métalliques	Cristaux ioniques	Cristaux macrocovalents	Cristaux moléculaires
Exemples	Fe _(s) , Ca _(s) , Zn _(s)	NaCl _(s) , KOH _(s)	Diamant, Si _(s) , Ge _(s)	H ₂ O _(s) , I _{2(s)} , CO _{2(s)}
Température de fusion	Élevée (~ 10 ³ °C)	Assez élevée (~ 10 ² – 10 ³ °C)	Élevée (~ 10 ³ °C)	Faible (≲ 100 °C)
Propriétés mécaniques	Dur, malléable, non-cassant	Dur et cassant, peu malléable	Dur, peu malléable	Peu dur, cassant, peu maléable
Propriétés électriques	Conducteur	Solide isolant, conducteur si fondu	Isolant ou mauvais conducteur	Isolant
Propriétés de solubilisation	Insoluble	Très soluble dans les solvants polaires	Insoluble	Très soluble dans un solvant adéquat

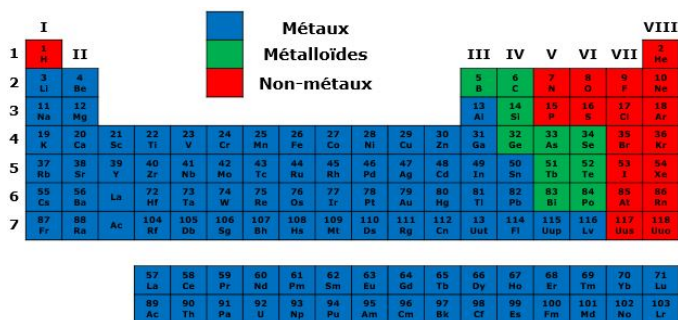
Qualitativement¹, la **dureté** décrit la résistance à l'enfoncement et aux rayures, le caractère **cassant** la résistance aux chocs, la **malléabilité** ou **ductilité** la capacité à se déformer sous l'effet d'une contrainte appliquée progressivement.

1. Il existe des qualificatifs bien plus précis en science des matériaux.

III.A - Cristaux métalliques

Les métaux sont caractérisés par

- une température de fusion élevée;
- une bonne conductivité électrique et thermique;
- des propriétés mécaniques de dureté et malléabilité.



Les métaux sont formés d'éléments peu électronégatifs, et se situent donc sur la gauche du tableau périodique. La frontière entre métaux et non-métaux est relativement floue : les éléments possédant des propriétés métalliques peu marquées sont appelés selon les contextes **semi-métaux**, **métalloïdes** ou **semi-conducteurs**.

III.A.1 - Modélisation de la liaison métallique

Un atome métallique étant peu électronégatif, il conserve ses électrons de cœur, mais libère un ou deux de ses électrons de valence. Ces **électrons de conduction** peuvent se déplacer à grande échelle au sein du métal. En moyenne, ils agissent comme une sorte de fluide appelé *mer de Fermi*, voir figure 9, qui lie entre eux les cations métalliques restés sur les nœuds du réseau.

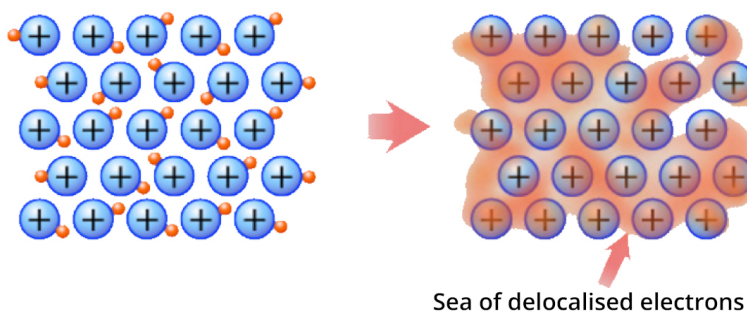


Figure 9 – Modèle de liaison métallique.

Une liaison métallique est forte ($\sim 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et isotrope (pas de direction privilégiée), ce qui permet d'interpréter les propriétés macroscopiques des cristaux métalliques :

- les liaisons internes au cristal sont fortes \sim température de fusion élevée;
- les électrons de conduction sont très mobiles \sim conductivité électrique et thermique;
- comme la liaison est isotrope, les cations peuvent relativement facilement glisser les uns par rapport aux autres \sim malléabilité.

Remarque : La liaison métallique est un modèle limite. En pratique, les liaisons entre atomes au sein d'un cristal métallique présentent également un caractère covalent (électrons localisés entre les deux atomes) plus ou moins marqué.

III.A.2 - Alliages

Un **alliage** est une combinaison d'un métal hôte avec un ou plusieurs autres éléments, métalliques ou non, appelés **hétéroéléments** ou **éléments d'alliage**.

Un alliage est parfois appelé **solution solide**. L'intérêt des alliages est qu'ils permettent de jouer presque à volonté sur les propriétés du matériau, en particulier ses propriétés mécaniques ou de résistance à la corrosion.

On distingue deux types d'alliages (vocabulaire pas forcément à connaître) :

- ▶ Alliages **de substitution** : un atome se substitue à un autre en certains nœuds du réseau.
 - contrainte sur l'élément de substitution : rayon métallique proche de celui des atomes du réseau hôte.
 - contrainte sur la teneur en hétéroélément : aucune, on peut atteindre des teneurs en hétéroélément très élevées.
- ▶ Alliages **d'insertion** : des atomes s'insèrent dans les sites cristallographiques du réseau métallique.
 - contrainte sur l'hétéroélément : il doit être de petite taille (H, C, N, O) pour ne pas (pas trop) modifier la structure cristalline lors de l'insertion.
 - contrainte sur la teneur en hétéroélément : généralement faible.

Exemples : uniquement à titre culturel, rien à retenir !

Nom de l'alliage	Élément principal	Hétéroéléments	Propriétés et utilisations
Acier	Fer	Carbone 2 %	Plus dur que le fer. Très répandu, par exemple en construction ou dans l'industrie automobile.
Acier inoxydable	Fer	Carbone 2 %, chrome et nickel	Plus résistant à la corrosion que l'acier simple.
Alliages d'aluminium	Aluminium	Cobalt, Nickel, Tantale	Alliages durs mais légers, utilisés par exemple en automobile ou en aéronautique.
Bronze	Cuivre >60 %	Étain	Plus résistant que le cuivre à l'usure. Utilisé pour la décoration, la lutherie, la sculpture.
Laiton	Cuivre >60 %	Zinc	Plus dur et plus facile à usiner que le cuivre. Utilisé en horlogerie, serrurerie, robinetterie, lutherie.
Or rose	Or	Cuivre 20 %, Argent 5 %	Utilisé en joaillerie.
Or blanc	Or	Argent	Utilisé en joaillerie, où il est recouvert d'une couche de rhodium pour le rendre plus brillant.

III.A.3 - Exemple

M

Application 7 : Auricupride

L'auricupride est un alliage naturel qui associe le cuivre et l'or dans une structure dérivée de la maille CFC : les atomes d'or occupent les sommets de la maille, et les atomes de cuivre le centre des faces.

Données : rayons métalliques $r_{\text{Cu}} = 1,28 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Au}} = 1,44 \text{ \AA}$.

- 1 - Représenter la maille.
- 2 - Calculer les proportions de chaque élément dans l'alliage.
- 3 - Identifier les atomes en contact et en déduire le paramètre de maille.

III.B - Cristaux ioniques

Q

Un cristal ionique est constitué d'anions et de cations liés entre eux par interaction coulombienne.

La **stoéchiométrie** du cristal, c'est-à-dire les proportions d'anions et de cations, est imposée par l'électronéutralité.



Les cristaux ioniques sont caractérisés par

- ▶ une température de fusion élevée ;
- ▶ une mauvaise conductivité électrique ;
- ▶ des propriétés mécaniques de dureté et de fragilité, et une faible malléabilité ;
- ▶ une forte solubilité dans les solvants polaires.

III.B.1 - Modélisation de la liaison ionique

Toutes les liaisons entre atomes ne sont pas covalentes. Il est parfois plus favorable pour un atome de céder complètement un électron à son partenaire pour former un cation et un anion, ces deux ions restant ensuite liés l'un à l'autre grâce à la force coulombienne. On parle alors de **liaison ionique**.

Remarque : En pratique, toutes les liaisons entre atomes présentent un caractère ionique et un caractère covalent plus ou moins marqués en fonction de la différence d'électronégativité entre atomes. Il est d'usage de modéliser une liaison par une liaison purement ionique lorsque la différence d'électronégativité entre atomes est supérieure à 1,5.

En corollaire, le motif d'un cristal ionique est toujours constitué d'éléments chimiques dont les électronégativités sont très différentes. Par exemple, $\chi_{\text{Na}} = 0,93$ et $\chi_{\text{Cl}} = 3,16$

Une liaison ionique est forte ($\sim 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et isotrope (pas de direction privilégiée), ce qui permet d'interpréter les propriétés macroscopiques des cristaux ioniques :

- ▶ les liaisons internes au cristal sont fortes \leadsto température de fusion élevée ;
- ▶ les charges sont fixes \leadsto isolant électrique ;
- ▶ comme la liaison est forte et qu'il y a beaucoup de contraintes de répulsion entre ions de même charge, les ions ne peuvent pas se déplacer les uns par rapport aux autres \leadsto indéformable ;
- ▶ les ions sont très attirés par les solvants polaires \leadsto forte solubilité.

III.B.2 - Structure cristalline d'un cristal ionique

Les cations et anions occupent des positions fixes au sein du cristal : un cristal ionique peut donc être décrit par un sous-réseau de cations et un sous-réseau d'anions imbriqués l'un dans l'autre.

Un cristal ionique est souvent décrit comme un réseau d'anions dont les cations occupent les sites cristallographiques.

Le point de vue inverse est possible également.

Remarque : on privilégie en général le réseau d'anions, car un anion est toujours plus gros qu'un cation (davantage de répulsion entre électrons).

Attention ! Les raisonnements du paragraphe II.D sur l'habitabilité des sites ne doivent pas être généralisés, car les sous-réseaux ne sont généralement pas compacts.

Les anions sont modélisés par des sphères dures de rayon R_- , les cations par des sphères dures de rayon R_+ , avec toujours $R_- > R_+$. Les rayons R_- et R_+ sont appelés **rayons ioniques**. Les cations et les anions sont très attirés les uns par les autres, et au contraire les ions de même charge se repoussent, ce qui contraint la structure cristalline.

Pour qu'une structure cristalline ionique soit stable, le contact doit avoir lieu entre ions de charge opposée, mais pas entre ions de même charge.

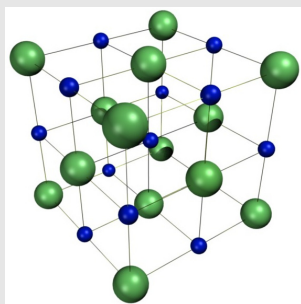
\leadsto de ces contraintes résultent des **conditions de cristallisation** : tous les solides ioniques ne peuvent pas cristalliser selon n'importe quelle structure, cela dépend du rapport R_+/R_- des rayons ioniques.

Lorsque plusieurs structures cristallines sont possible du point de vue des conditions de stabilité, c'est toujours celle qui maximise la coordinence anion-cation (c'est-à-dire le nombre de contacts) qui est privilégiée.

III.B.3 - Exemple

M

Application 8 : Chlorure de sodium



Un cristal de chlorure de sodium est formé d'un réseau CFC d'anions Cl^- dont les cations Na^+ occupent tous les sites octaédriques. On peut également le décrire comme un réseau CFC de cations où les anions occupent tous les sites octaédriques.

Données : $R_{\text{Na}^+} = R_+ = 95 \text{ pm}$ et $R_{\text{Cl}^-} = R_- = 181 \text{ pm}$.

- 1 - Vérifier l'électronéutralité du cristal.
- 2 - Déterminer la coordinence anions-cations.
- 3 - Établir la condition de stabilité du cristal sous d'une forme d'une inégalité portant sur le rapport des rayons ioniques R_+/R_- . Vérifier qu'elle est bien respectée.

III.C - Cristaux macrocovalents

Q



Les solides macrocovalents sont caractérisés par

- une température de fusion très élevée ;
- une mauvaise conductivité électrique ;
- des propriétés mécanique de dureté et faible déformabilité.

III.C.1 - Modélisation

Q

Le motif des cristaux macrocovalents n'est souvent constitué que d'un ou deux types d'atomes, liés entre eux par des **liaisons covalentes** : un cristal macrocovalent est une molécule « infinie ». Les éléments que l'on retrouve dans les cristaux macrocovalents sont donc ceux qui forment peu d'ions mais beaucoup de liaisons, c'est-à-dire qui possèdent une couche de valence environ à moitié pleine : ce sont les éléments du bloc *d* et surtout ceux de la gauche du bloc *p* (carbone, silicium, etc.)

Remarque : En pratique, toutes les liaisons entre atomes présentent un caractère ionique et un caractère covalent plus ou moins marqués en fonction de la différence d'électronégativité entre atomes. Il est d'usage de modéliser une liaison par une liaison purement covalente lorsque la différence d'électronégativité entre atomes est inférieure à 0,5. Les cas où la différence d'électronégativité est comprise entre 0,5 et 1,5 ne peuvent être modélisés ni par une liaison parfaitement covalente, ni par une liaison parfaitement ionique.

Q

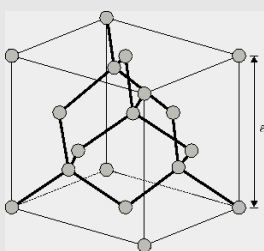
Une liaison covalente est très forte (plusieurs centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et fortement directionnelle, ce qui permet d'interpréter les propriétés macroscopiques des cristaux macrocovalents :

- les liaisons internes au cristal sont très fortes \leadsto température de fusion très élevée ;
- les électrons sont localisés dans les liaisons \leadsto isolant électrique ;
- comme les liaisons sont très fortes et directionnelles, les atomes ne peuvent pas se déplacer les uns par rapport aux autres \leadsto indéformable.

III.C.2 - Exemple

M

Application 9 : Diamant



Le diamant est une variété allotropique du carbone. Sa structure est décrite par un réseau CFC dont les nœuds et la moitié des sites tétraédriques en alternance sont occupés par des atomes de carbone.

- 1 - Identifier sur le schéma ci-contre les atomes occupant les sites T.
- 2 - Calculer la coordinence d'un atome de carbone en raisonnant d'abord sur un atome d'un site T puis sur un atome au centre d'une face de la maille. Commenter.

III.D - Cristaux moléculaires

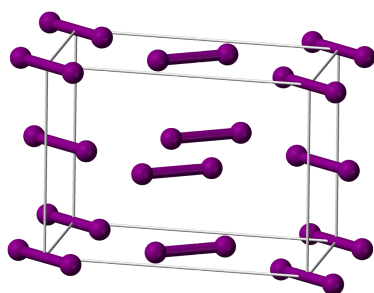
Les solides moléculaires sont caractérisés par

- une température de fusion faible ;
- une mauvaise conductivité électrique ;
- une faible dureté ;
- une forte solubilité dans un solvant adéquat.

Le motif d'un cristal moléculaire est une molécule, qui conserve toutes ses propriétés. Les différentes molécules sont liées entre elles par des **liaisons faibles**, soit de van der Waals ($5 \text{ à } 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), soit des liaisons hydrogène ($10 \text{ à } 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ce qui permet d'interpréter les propriétés macroscopiques des cristaux moléculaires :

- les liaisons internes sont faibles \sim faible température de fusion ;
- les liaisons ne mettent pas en jeu d'électrons, qui sont tous localisés sur les molécules \sim isolant électrique ;
- les liaisons sont faibles et isotropes, les molécules peuvent facilement glisser les unes par rapport aux autres \sim faible dureté ;
- les interactions au sein du cristal sont de même nature que celles avec un solvant \sim forte solubilité si le solvant est adapté.

Le modèle des sphères dures n'est pas toujours adapté à la description des cristaux moléculaires, car la géométrie des molécules est souvent anisotrope. L'orientation des motifs au sein des mailles est à prendre en compte.



Exemple 1 : diiode solide.

Un cristal de diiode cristallise dans une structure dont la maille est un prisme droit à base rectangulaire, de paramètres de maille 978, 469 et 714 pm. Les molécules de diiode sont situées aux sommets du prisme et au centre des faces, comme sur un réseau CFC. Leur cohésion est assurée par des liaisons de van der Waals, et leur orientation est celle qui maximise les forces de liaison.

Exemple 2 : glace I, l'une des variétés allotropiques de la glace.

La glace I présente une structure cristalline de type CFC, figure 10, dont les nœuds et la moitié des sites tétraédriques en alternance sont occupés par des molécules d'eau, exactement comme pour le diamant. La cohésion est assurée par des liaisons hydrogène. Pour chaque molécule d'eau, l'atome d'oxygène est lié à deux atomes d'hydrogène par liaison covalente et deux autres par liaison hydrogène : l'orientation relative des molécules est donc contrainte.

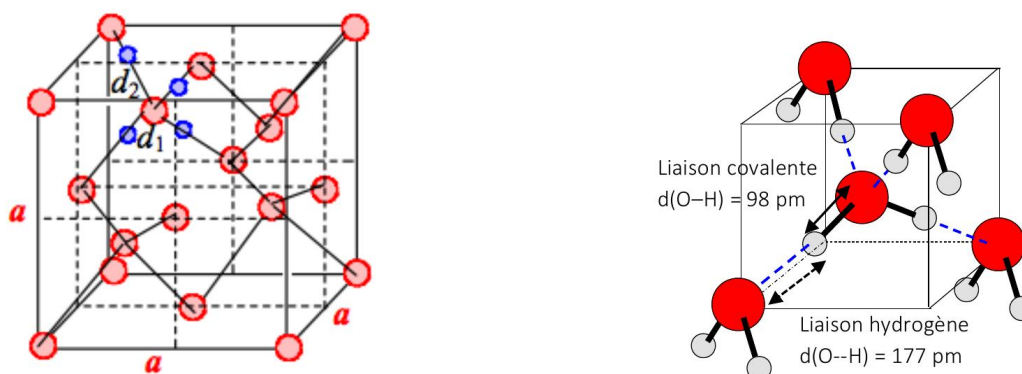
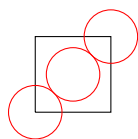


Figure 10 – Vue éclatée du cristal d'eau en phase solide glace I. Gauche : vue de la maille complète, droite : zoom sur un site tétraédrique.

Correction des applications de cours

Application 3 : Compacité de la structure CFC



Les plus proches voisins sont le long de la diagonale d'une face.

Condition de tangence : $a\sqrt{2} = 4R$ donc $R = a \frac{\sqrt{2}}{4}$.

$$\text{Compacité} : C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{16\pi}{3} \times \frac{\sqrt{2}^3}{4^3} = \frac{16\pi \times 2\sqrt{2}}{3 \times 4 \times 16} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

Application 4 : Propriétés du fer gamma

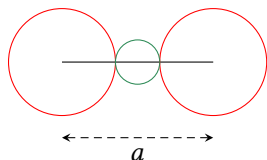
$$\rho = 4 \times \frac{1}{a^3} \times \frac{M_{\text{Fe}}}{N_A} \quad \text{soit} \quad a = \left(\frac{4M_{\text{Fe}}}{\rho N_A} \right)^{1/3} = 356 \text{ pm}$$

Le rayon métallique se déduit de la condition de tangence, $4R = a\sqrt{2}$, d'où $R = 126 \text{ pm}$.

Application 5 : Sites octaédriques de la structure CFC

Nombre de sites par maille : $S_O = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ sites O par maille.

Habitabilité :



En raisonnant le long d'une arête,

$$a = R + 2R_O + R \quad \text{donc} \quad R_O = \frac{a}{2} - R$$

D'après la condition de tangence, $4R = a\sqrt{2}$, d'où

$$R_O = (\sqrt{2} - 1)R \approx 0,414R$$

Application 6 : Sites tétraédriques de la structure CFC

Nombre de sites par maille : chaque cube huitième appartient en propre à la maille, donc $S_T = 8$.

Habitabilité : L'habitabilité est contrainte le long de la grande diagonale du cube huitième, qui mesure $a\sqrt{3}/2$. Ainsi,

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2R + 2R_T \quad \text{d'où} \quad R_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R$$

et d'après la condition de tangence $4R = a\sqrt{2}$ on déduit

$$R_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right) R = 0,225R$$

⚠️ ⚠️ ⚠️ **Attention !** C'est un peu subtil : la contrainte ne concerne que la moitié de cette diagonale, car seule une extrémité est occupée par un atome, mais on sait par symétrie que le site T se trouve au milieu de la grande diagonale.

Application 7 : Auricupride

1 Voir figure 11.

2 Une maille compte $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome d'or pour $6 \times \frac{1}{2} = 3$ atomes de cuivre. Le cristal est donc composé de cuivre à 75 % et d'or à 25 % en nombre.

3 Les atomes sont en contact le long de la diagonale d'une face, d'où

$$a\sqrt{2} = 2r_{\text{Cu}} + 2r_{\text{Au}} \quad \text{d'où} \quad a = 3,85 \text{ \AA}.$$

Les atomes étant plus gros, on aurait pu imaginer qu'ils soient en contact le long des arêtes, mais on peut vérifier que ce n'est pas le cas :

$$a > 2r_{\text{Au}}.$$

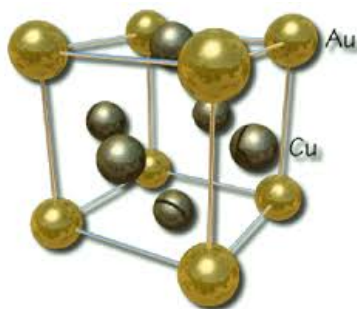


Figure 11 – Maille de l'auricupride.

Application 8 : Chlorure de sodium

1 Populations d'une maille :

$$N_- = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad \text{et} \quad N_+ = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$$

Il y a autant d'anions Cl^- que de cations Na^+ dans la maille, le cristal est donc bien neutre.

2 Les cations ont six ppv qui sont tous des anions. Les anions ont 6 ppv qui sont tous des cations.

→ NaCl est un cristal dit « de coordinence 6-6 » ou « type 6,6 ».

3 Il doit y avoir contact anion-cation le long d'une arête, et absence de contact anion-anion le long de la diagonale d'une face, ce qui donne deux conditions :

$$a = 2R_+ + 2R_- \quad \text{et} \quad a\sqrt{2} > 4R_-$$

On combine alors,

$$(R_+ + R_-)\sqrt{2} > 2R_- \quad \text{d'où} \quad \frac{R_+}{R_-} + 1 > \frac{2}{\sqrt{2}} \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{R_+}{R_-} > \sqrt{2} - 1 \approx 0,414.}$$

Application 9 : Diamant

2 ▷ Raisonement sur le site T : les PPV sont les quatre nœuds du réseau qui appartiennent au même cube huitième que lui.

▷ Raisonement sur le centre d'une face (p.ex. celle du haut du cube) : les PPV occupent les deux sites T au dessus et les deux sites T au dessous.

▷ Interprétation : le carbone possède quatre électrons de valence, donc est tétravalent.