

Chapitre 12 – Cristallographie

L'état solide comporte les solides amorphes, qui sont des liquides figés (les verres, ou les polymères par exemple), et les solides cristallins, qui présentent un ordre plus important. C'est à cette dernière famille que nous allons nous intéresser

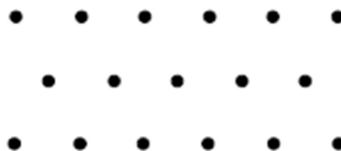
I. Le modèle du cristal parfait

On supposera que les cristaux s'organisent selon une structure parfaitement régulière et répétable à l'infini dans les trois directions de l'espace. Ce modèle d'étude est appelé modèle du cristal parfait.

1. Structure cristalline

Un **réseau** est un ensemble infini de points, appelés **nœuds**, se répétant de manière régulière dans les 3 directions de l'espace.

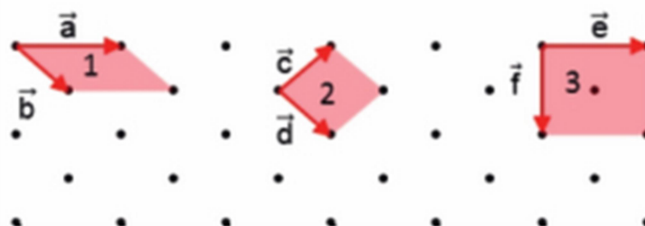
Exemple de réseau en deux dimensions :



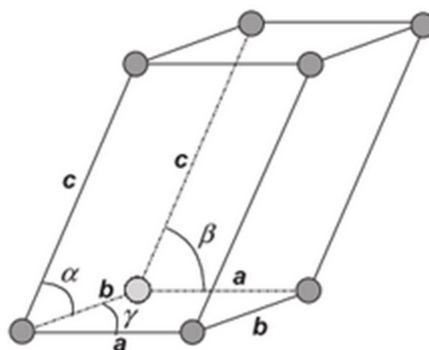
Le réseau est un objet mathématique, qui traduit la triperiodicité spatiale de l'agencement des atomes dans un cristal. On peut donc le décrire de façon équivalente par un ensemble de trois vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Deux nœuds se déduisent l'un de l'autre par une translation de $n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c}$ avec l, m, n entiers.

Le parallélogramme (en 2D) ou le parallélépipède (en 3D) défini par ces vecteurs est appelé **maille** du réseau.

Exemples de mailles définies par deux vecteurs non colinéaires pouvant décrire un réseau 2D :



Exemple d'une maille en 3D :



Un **cristal** est défini par un réseau et un motif. Le **motif** est la plus petite entité physique (atome, molécule, groupe d'ions) qui se répète par translation et permet ainsi d'obtenir le cristal entier.

Exemple de cristal : l'objet « mouche » représente le motif.



- Dans le cas du cristal de fer, le motif est un atome de fer.
- Dans le cas du cristal de chlorure de sodium NaCl, le motif est constitué d'un cation sodium et d'un anion chlorure à une distance bien définie l'un de l'autre.
- Dans le cas du cristal de glace, le motif est une molécule d'eau.

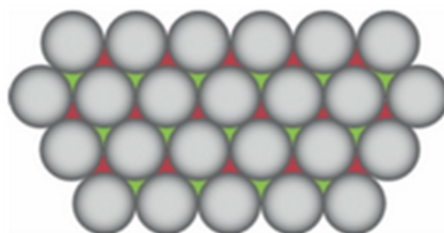
2. Empilements compact de sphères dures

L'idée ici est de voir comment réaliser un empilement de sphères dures le plus compact possible.

On commence avec une seule sphère, que l'on peut entourer au maximum de 6 autres sphères.



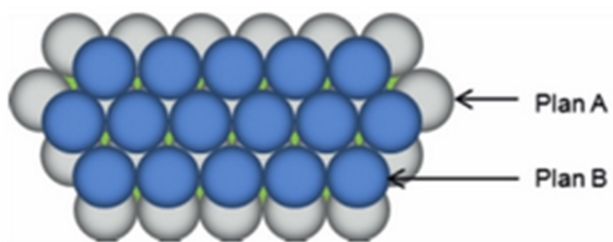
On peut répéter l'opération à l'infini pour obtenir un plan compact :



Plan compact de sphères dures.

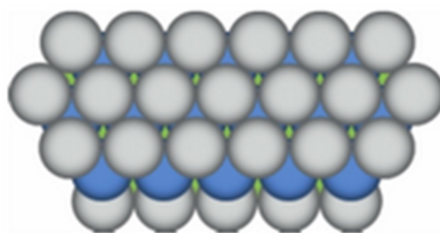
On voit qu'il reste des interstices : des espaces non occupés.

On cherche ensuite à empiler un autre plan similaire au premier. Les sphères dures du plan supérieur se logent dans les interstices du plan inférieur. Mais on n'arrive pas à remplir tous les interstices.



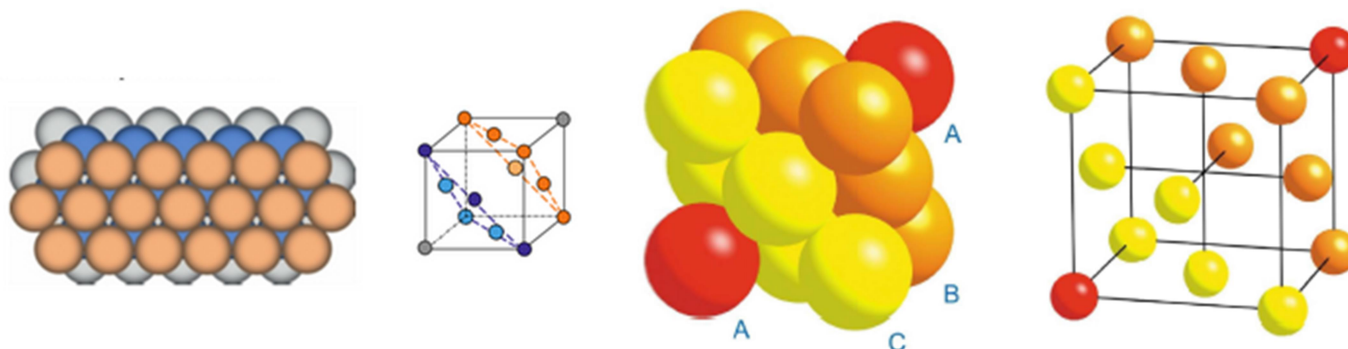
Superposition de deux plans compacts.

On peut alors ajouter un troisième plan compact, au-dessus du second. Il y a deux possibilités : soit le troisième plan se superpose au premier plan (plan A ci-dessus). On a alors un empilement de type AB.



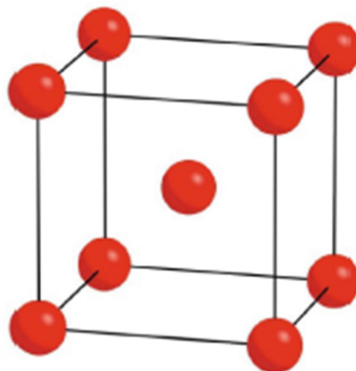
Empilement de trois plans de type AB, engendrant un empilement hexagonal compact.

Soit le troisième plan ne se superpose pas au premier : on obtient un empilement de type ABC. Le quatrième plan lui se superposera au plan A. Un tel empilement correspond à **une maille dite Cubique à Faces Centrées (CFC)**, avec des nœuds aux sommets et au centre de chaque face du cube.



La maille CFC est la seule maille qui est à connaître dans le cadre du programme (et qui est détaillée dans la partie suivante). Les autres mailles peuvent être abordées, mais elles seront alors décrites. Vous trouverez en TD un exercice sur une maille cubique centrée.

Maille cubique centrée : les atomes sont aux sommets du cube et il y a un atome au centre de la maille.



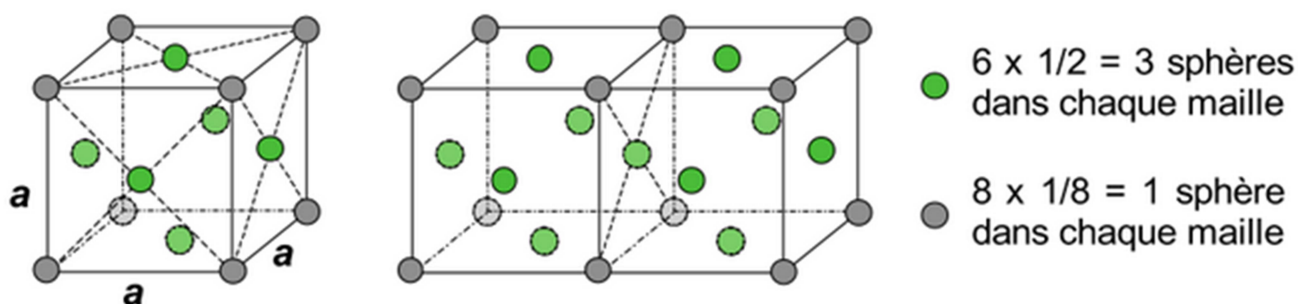
II. Propriétés des mailles cristallines

Dans cette partie, on considère que les nœuds des mailles sont occupés par des sphères dures de rayon r . Les propriétés seront illustrées sur la maille CFC, la seule qui est au programme CPGE. On note **a le paramètre de maille**, qui correspond à la longueur de l'arête.

1. Population

La **population** ou **multiplicité** de la maille, est le nombre de motifs appartenant en propre à la maille.

Exemple pour la maille CFC :



Pour dénombrer le nombre de motifs propres à la maille CFC, on peut dans un premier temps représenter deux mailles côte à côte. Pour dénombrer, on regarde séparément les motifs sur les faces et ceux aux sommets :

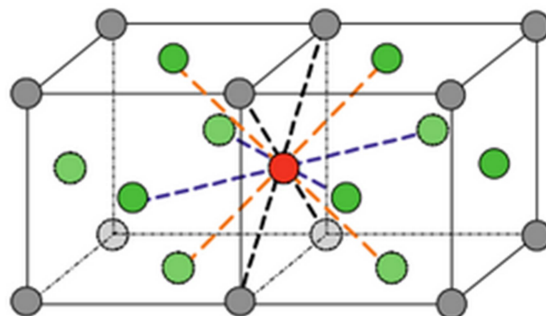
- Il y a un motif au centre de chaque face, donc 6 motifs au total. Chaque face est en contact avec deux mailles. Donc sur une maille, les 6 motifs des faces comptent pour : $6 \times \frac{1}{2} = 3$.

-Il y a un motif sur chaque sommet, donc 8 motifs. Chaque sommet est en contact avec 8 mailles. Donc sur une maille, les 8 motifs de chaque sommet comptent pour : $8 \times \frac{1}{8} = 1$.

Dans une CFC, il y a au total il y a $3+1 = 4$ motifs par maille.

2. Coordinence

La **coordinence** pour un motif dans une maille est le nombre de plus proches voisins de ce motif.



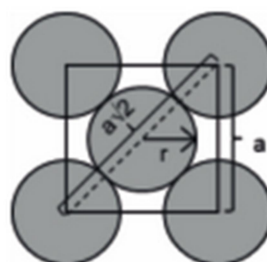
La coordinence de la maille CFC vaut 12.

3. Condition de tangence

Dans une maille cristalline, les sphères dures les plus proches les unes des autres sont en contact tangent, et les nuages électroniques des entités motifs ne s'interpénètrent pas.

Sur la maille CFC, sur la diagonale d'une face (face de longueur a) la condition de tangence entraîne :

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



4. Compacité

La compacité d'une maille est définie comme :

$$C = \frac{V_{\text{sphères}}}{V_{\text{Maille}}}$$

Cela permet de caractériser l'espace occupé au sein d'une maille.

Pour la maille CFC qui comporte 4 sphères par maille on a :

$$C = \frac{V_{\text{sphères}}}{V_{\text{Maille}}} = \frac{4 * \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)}{a^3}$$

Avec la condition de tangence on a : $a = 4r/\sqrt{2}$ donc :

$$C_{\text{CFC}} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

Dans une maille CFC, 74% de l'espace est occupé par des sphères dures.

5. Masse volumique

On définit la **masse volumique** d'un cristal par :

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} \text{ en } kg.m^{-3}$$

Avec les données de la maille cela donne :

$$\rho = \text{population} \cdot \frac{M_{\text{motif}}}{N_A V_{\text{maille}}}$$

avec M_{motif} la masse molaire du motif considéré, population la population du motif considéré, N_A le nombre d'Avogadro.

Exemple :

L'or cristallise dans une maille CFC ($a = 407 \text{ pm}$). Le motif est un unique atome d'or ;

$M_{\text{Au}} = 196.96 \text{ g.mol}^{-1}$.

Calcul de la masse volumique :

$$\rho = 4 * \frac{196.96 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot (407 \cdot 10^{-12})^3} = 19\,400 \text{ kg.m}^{-3}$$

6. Sites interstitiels

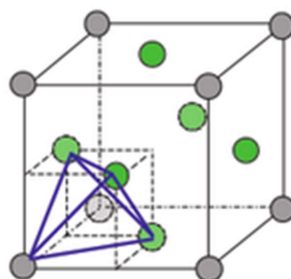
On a vu dans le calcul de compacité de la maille CFC que seul 74% de l'espace est occupé. Il reste donc 26% d'espace libre : ce sont les sites interstitiels. On en distingue deux types.

a) Sites tétraédriques

Site tétraédrique : site qui se situe au centre d'un tétraèdre défini par 4 atomes de la maille.

Dans la maille CFC, on peut diviser la maille (qui est un cube d'arête a) en 8 petits cubes d'arête $a/2$. Les sites tétraédriques sont au centre de ces cubes d'arête $a/2$.

Il y a donc au total 8 sites tétraédriques par maille.



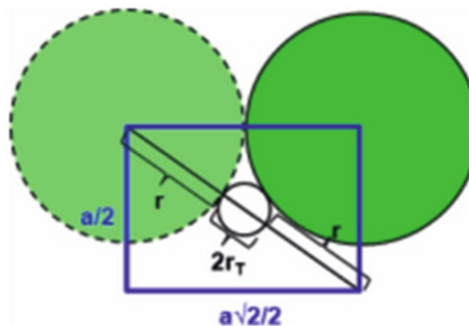
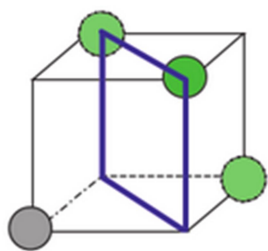
La taille du site tétraédrique est définie par le rayon r_T de la plus grosse sphère dure qui peut s'y loger.

La tangence se fait selon la diagonale du petit cube d'arête $a/2$:

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

Avec la condition de tangence selon la diagonale d'une face (cf partie II.3) on a $a\sqrt{2} = 4r$, donc :

$$r_T \approx 0,225r$$



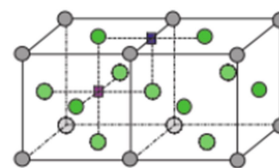
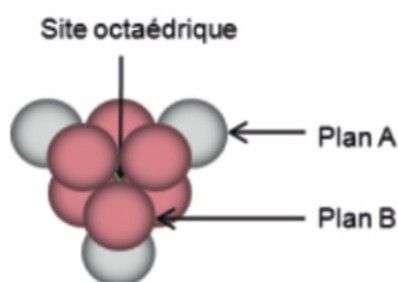
Le petit cube d'arête $a/2$ contenant un site tétraédrique, en modèle éclaté (gauche). Une coupe verticale de ce cube selon le plan figuré en bleu, où figurent les sphères dures tangentes et la plus grande sphère pouvant se loger dans le site tétraédrique, de rayon r_T (droite).

b) Sites octaédriques

Site octaédrique : site qui se situe au centre d'un octaèdre défini par 6 atomes de la maille.

Dans la maille CFC, il y a un site octaédrique au centre de la maille, et un site octaédrique sur le milieu de chaque arête.

Les sites octaédriques situés sur le milieu de chaque arête sont partagés avec 4 mailles ; il y a donc au total : $12 \times 1/4 + 1 = 4$ sites octaédriques par maille.



Sites octaédriques dans l'empilement compact de deux plans (gauche). En rouge, 6 sphères en contact délimitant un octaèdre. Les sites octaédriques dans la maille CFC (droite). Le site en rose est au centre de la maille, le site en bleu appartient aux deux mailles, ainsi qu'aux deux mailles au-dessus de celles figurées ici.

La taille du site octaédrique est définie par le rayon r_o de la plus grosse sphère dure qui peut s'y loger.

Si l'on regarde le long d'une arête, on a donc :

$$2r_o + 2r = a$$

Avec la condition de tangence sur la diagonale d'une face : $a\sqrt{2} = 4r$, on a alors :

$$r_o = 0,414r$$

III. Les cristaux métalliques

1. Propriétés des métaux

- Surface brillante et réfléchit la lumière
- **Excellent conducteur** thermique et électrique
- les métaux sont **malléables** (il est facile d'en faire des feuillets de quelques millimètres d'épaisseur) et **ductiles** (ils se déforment facilement sans se rompre).
- Energie de cohésion : entre 100 et 800 kJ.mol⁻¹.

2. Modèle de la liaison métallique

Le modèle le plus simple consiste à décrire un cristal métallique comme une mer d'électrons *libres* issus de la couche de valence des atomes métalliques, délocalisée sur l'ensemble des cations ainsi formés qui sont disposés selon le réseau.

La cohésion est assurée par cet ensemble d'électrons mis en commun, qui laissent l'édifice global neutre.

Ce modèle simple avec une « mer d'électrons » permet d'expliquer quelques propriétés des solides métalliques :

- Leur grande conductivité électrique dans toutes les directions de l'espace est due aux électrons de valence qui se déplacent librement sur l'ensemble du solide.
- Leur aspect brillant et réfléchissant : un photon arrivant sur le solide métallique est absorbé par un électron de la « mer », d'où l'opacité de ces solides, mais il est rapidement réémis par désexcitation de cet électron : la lumière est donc réfléchie.
- Leur malléabilité et leur ductilité. La cohésion de l'ensemble du cristal est assurée par des électrons mobiles, les liaisons sont non directionnelles donc les plans d'empilement peuvent glisser les uns sur les autres.

Remarque : ce modèle simple porte le nom de modèle de Drude. Il est assez simpliste mais explique de nombreuses propriétés. Des modèles plus complets ont été développés, notamment avec une description quantique, permettant de mieux expliquer les propriétés des métaux. A votre programme figure le modèle des bandes, qui permet une description quantique des métaux. Je vous donnerai une annexe sur ce modèle.

3. Alliages métalliques

Pour améliorer les propriétés des métaux, on peut réaliser des alliages : on réalise un mélange de plusieurs éléments.

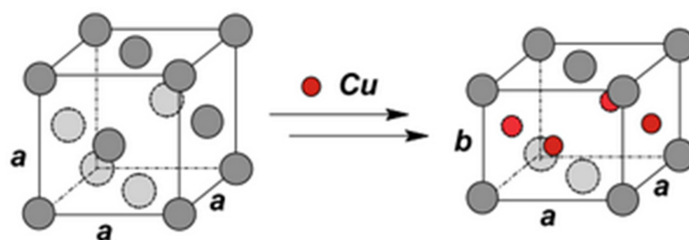
Vous connaissez par exemple l'acier, qui est un mélange de fer et de carbone en proportions bien précises (fer 0,99 ; carbone 0,01), permettant de d'avoir de meilleures propriétés mécaniques. L'acier a été développé en acier inoxydable (appelé inox), où il y a une teneur de 10% en chrome permettant une protection contre la corrosion.

On distingue deux types d'alliage.

a) Alliage de substitution

Alliage de substitution : certains atomes du réseau hôte sont remplacés par des atomes d'un autre élément. Ces alliages sont possibles lorsque les éléments cristallisent dans le même type de maille, et que leurs rayons sont comparables.

Exemple : le cuivre a un rayon de 128pm, l'argent de 144pm. Ainsi si on réalise un mélange d'une quantité stœchiométrique d'argent et de cuivre fondu, on obtient après refroidissement un alliage de substitution.



La maille CFC de l'argent (gauche) et la maille du composé AgCu (droite), avec une des dimensions de la maille qui est raccourcie du fait de la taille plus petite des atomes de cuivre.

b) Alliage d'insertion

Des atomes ou des ions suffisamment petits peuvent occuper les sites interstitiels de la maille.

Avec leur présence, l'empilement compact se relâche un peu pour donner des interstices légèrement plus grands.

La présence de petits atomes entre les plans de glissement empêche les glissements entre les plans, renforçant les propriétés mécaniques. On peut reprendre l'exemple de l'acier, où l'on module les propriétés en fonction de la teneur en carbone :

Pourcentage de carbone	< 0,25 %	0,25 à 0,70 %	0,8 à 1,5 %	> 2 %
Propriétés de l'acier	Plus résistant, reste malléable	Plus résistant, facile à usiner	Encore plus résistant, cassant	Lourd, très dur, très cassant
Utilisation	Carrosseries de voitures	Vis, boulons, grilles de clôtures	Outils de découpe	Fonte décorative

IV – Cristaux covalents

1. Propriétés des cristaux covalents et cas du carbone

Les cristaux covalents consistent en l'assemblage d'atomes neutres avec mise en commun d'électrons pour former des **liaisons covalentes** :

- énergie de liaison autour de 300 kJ.mol^{-1}
- liaisons **localisées**.

Les cristaux covalents du carbone sont au programme, on va donc les étudier.

On dit que le carbone présente plusieurs **variétés allotropiques** : **il peut exister sous plusieurs formes cristallines**.

Les principales formes du carbone sont la structure du diamant et la structure du graphite

	Diamant	Graphite
Température de changement d'état	3 500 °C (fusion)	3 642 °C (sublimation)
Dureté	Extrêmement dur	Friable
Aspect	Transparent	Noir opaque
Propriétés électriques et thermiques	Isolant	Conducteur dans 2 directions de l'espace ; isolant dans la troisième direction

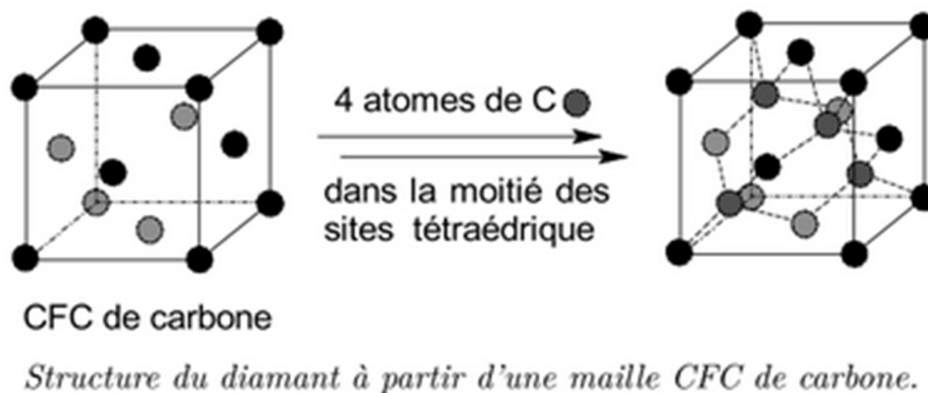
On voit que le diamant et le graphite, tous deux constitués du même élément, présentent des propriétés nettement différentes.

Remarque : de nombreux cristaux présentent des variétés allotropiques : par exemple la glace, la blende ZnS etc...

2. La structure diamant

Dans le diamant, le carbone cristallise dans **une maille type CFC** dans laquelle il y a **4 atomes de carbones dans la moitié des sites tétraédriques** (sites opposés deux à deux).

Il y a donc 8 atomes par maille.



La coordination des atomes de carbone vaut 4. Or l'atome de carbone possède 4 électrons de valence, ainsi chaque atome met en jeu ses 4 électrons de valence pour effectuer une liaison : **il n'y a aucun électron libre**, expliquant les **propriétés d'isolant électrique**.

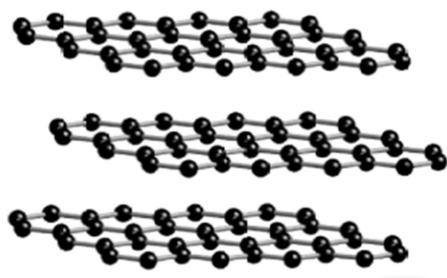
3. La structure graphite

Le graphite présente une structure en feuillets A-B-A-B, séparés de 335 pm. Une telle distance est le résultat de forces de type van der Waals entre les feuillets (on parle de π -stacking).

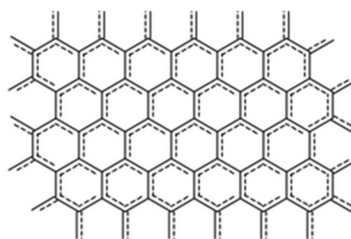
A l'intérieur d'un plan (appelé graphène), les atomes de carbone forment des hexagones réguliers de côté 142 pm (longueur de liaison intermédiaire entre une simple et une double). On retrouve le caractère covalent du graphite dans la structure bidimensionnelle de chaque plan.

Le graphite est donc constitué d'empilements de graphène. Les feuillets de graphène ayant des électrons délocalisés sur tout le plan, ils conduisent l'électricité sur tout le plan (on retrouve le caractère conducteur dans 2 directions de l'espace). Ces feuillets ne s'empilent pas exactement à la verticale les uns des autres. La moitié des atomes de carbone se projettent au centre des hexagones des feuillets adjacents.

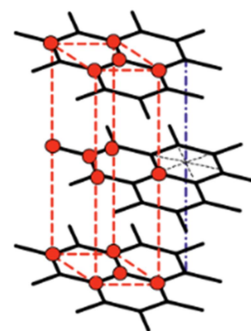
Cette structure en empilement de feuillets explique le caractère friable du graphite : les plans de graphène peuvent glisser les uns sur les autres. On s'en sert ainsi comme mine pour crayon ou comme lubrifiant en mécanique.



Empilement des plans de graphène



Plan de graphène (les électrons sont délocalisés sur l'ensemble de la molécule)



Représentation de la maille hexagonale du graphite

V – Les cristaux ioniques

Les cristaux ioniques sont un assemblage tripériodique de **cations** et **d'anions**, le motif cristallin étant **électriquement neutre**.

1. Propriétés physiques : exemple de NaCl

- Aspect transparent
- Température de fusion élevée (801°C)
- Isolant électrique sous forme solide
- Conducteur lorsqu'il est mis en solution

2. Modèle de la liaison ionique

Expérimentalement, on arrive à mesurer des cartes de densité électronique, par exemple pour NaCl :



On observe que dans une sphère de 182 pm de rayon centrée sur le noyau de chlorure, on trouve 18 électrons, ce que l'on peut corrélérer à la présence de l'ion chlorure Cl^- .

De la même façon, dans une sphère de 99 pm centrée sur le noyau de sodium, on trouve 10 électrons, ce que l'on peut corrélérer à la présence d'un ion sodium Na^+ .

Dans le modèle du cristal ionique : **les sphères dures sont des ions, avec une séparation totale des charges positives et négatives**. Le rayon des sphères est appelé rayon ionique. Les électrons sont localisés sur les anions, ils sont immobiles, expliquant le caractère isolant de ces cristaux ainsi que leur transparence : aucun électron n'est assez peu énergétique pour absorber la lumière.

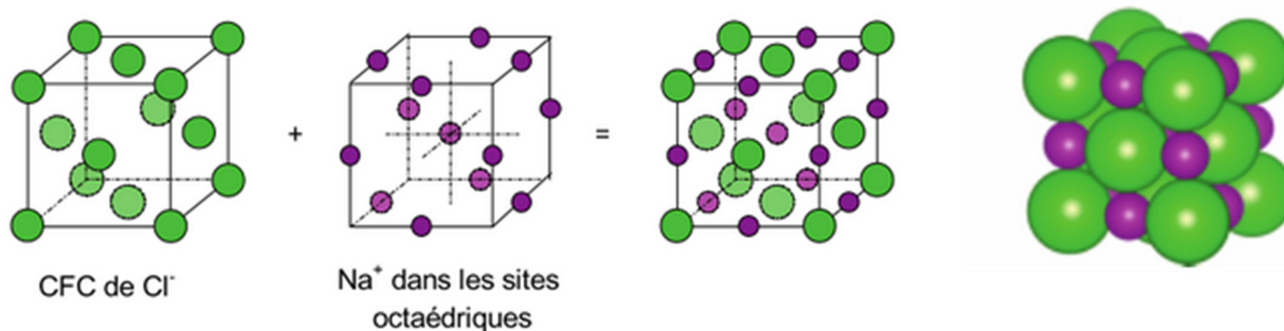
La stabilité de la structure est assurée par **l'équilibre entre les forces coulombiennes attractives** entre ions de charge opposées, et **répulsives** entre ions de charge de même signe. Les interactions coulombiennes sont fortes, expliquant l'énergie de cohésion assez élevée (780 kJ.mol⁻¹ pour NaCl) ; expliquant une température de fusion élevée.

Il y a une tangence anion-cation sans interpénétration des ions. Si on note d la distance entre le centre de 2 sphères rigides voisines, le modèle impose : $d = r^+ + r^-$.

Les anions ne sont pas en contacts entre eux, de même pour les cations.

3. Structure cristalline de NaCl

NaCl cristallise dans une maille CFC. On considère en général que l'on a une maille CFC d'anions Cl^- , et que les cations Na^+ se situent dans tous les sites octaédriques. Il est strictement équivalent de considérer l'inverse.



- La coordinence est 6/6.
- Tangence anion-cation (on regarde le long d'une arête) : $r^+ + r^- = a/2$.
- Non-tangence anion-anion (on regarde le long de la diagonale d'un cube d'arête $a/2$) : $2r^- > \frac{a\sqrt{2}}{2}$

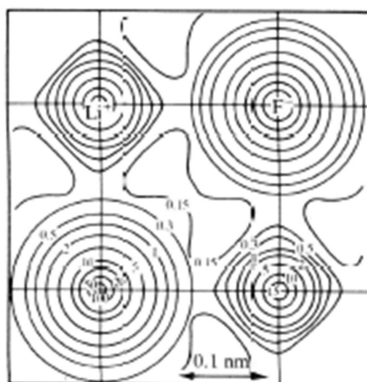
Par conséquent, une structure NaCl n'existe que si :

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1$$

(On peut le vérifier : $r_{\text{Na}} = 95 \text{ pm}$; $r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}$).

4. Limite du modèle ionique

La symétrie autour de l'ion, hypothèse fondamentale du modèle ionique, n'est pas toujours raisonnable pour décrire des structures qui sont potentiellement ioniques.



Carte de densité électronique de LiF

Cela s'explique avec

- Le pouvoir polarisant des ions : augmente avec la charge de l'ion et diminue avec le rayon ionique. Conséquence : les cations petits et/ou chargés ont un pouvoir polarisant important
- La polarisabilité : augmente avec la taille de l'ion. Plus l'anion est gros, plus le nuage électronique sera déformé par la présence d'un cation polarisant.

Conséquence : en réalité, les liaisons ioniques, covalents, métalliques sont des modèles qui ne conviennent qu'à quelques cas. Pour beaucoup de composés, la liaison est un intermédiaire entre ces modèles. On a alors résumé cette tendance sur ce que l'on appelle le triangle de Ketelaar (ce triangle est totalement hors programme, c'est juste pour vous donner une meilleure compréhension des liaisons des entités).

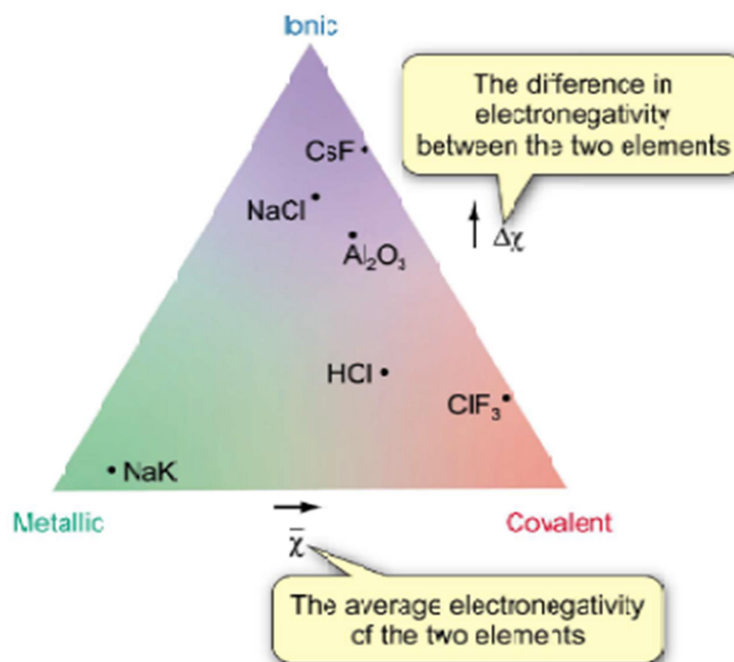
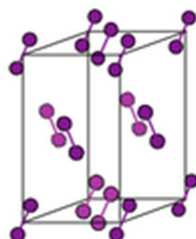


Illustration issue du livre de Burrows Chimie³.

VI – Les cristaux moléculaires

Les cristaux moléculaires sont des assemblages de molécules qui gardent leur intégrité dans le cristal. La cohésion du cristal est assurée par des forces intermoléculaires (liaison de van der Waals et / ou liaisons hydrogènes).

Exemple : maille de diiode

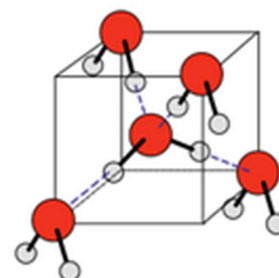


Les forces intermoléculaires étant faible, ces composés présentent des températures de fusion ou de sublimation basses : $T_{\text{fus}} = 0^\circ\text{C}$ pour la glace ; $T_{\text{fus}} = 113.5^\circ\text{C}$ pour I_2 ; $T_{\text{sub}} = -78.5$ pour le CO_2 .

Ces cristaux sont des isolants électriques, car les électrons ne peuvent se déplacer d'une molécule à l'autre dans la structure.

Les propriétés optiques dépendent de la molécule qui constitue le cristal. Par exemple l'eau est incolore et la glace incolore, le diiode gazeux est violet et le cristal de diiode est lui aussi sombre.

Dans la glace, la cohésion est assurée par des liaisons de van der Waals et liaisons hydrogène. Une des variétés allotropiques de la glace dérive du diamant. Dans une maille CFC, les atomes d'hydrogènes sont dans des centres tétraédriques (opposés 2 à 2), et les atomes d'oxygènes au sommets de la maille (opposés 2 à 2). Les hydrogènes pointent vers les oxygènes (liaisons H). Il y a une molécule d'eau au centre de la maille.



Points importants du chapitre

- Définitions : réseau, motif, maille, population, coordinence, compacité, masse volumique, contact tangent.
- Empilement compact : AB ou ABC.
- **Maille CFC** : savoir faire la description complète (dessins de la maille, population, coordinence, conditions de tangence, sites tétraédriques et octaédriques). **C'est la seule maille au programme.**
- Connaître les 4 types de cristaux : savoir relier les propriétés des cristaux au type d'interaction dans leur structure.
- **Cristal métallique** : nœuds du réseau occupés par cations métallique dans une mer d'électrons mobiles. Existence d'alliage d'insertion ou de substitution. Savoir définir ces alliages et prédire si un alliage sera d'insertion ou de substitution
- **Covalent** : liaisons entre atomes aux nœuds = liaisons covalentes. A partir des structures cristallines du diamant et du graphite interpréter les différences de propriétés macroscopiques.
- **Ionique** : liaisons entre cations et anions liaisons ioniques. Vérifier la tangence anion-cation et la non-tangence anion-anion et cation-cation. Connaître NaCl par cœur.
- **Moléculaire** : interactions entre molécules aux nœuds = liaisons de van der Waals ou liaisons hydrogène. Identifier les liaisons de vdW et hydrogènes dans un cristal de structure donnée.
- Il faut savoir faire le lien entre la structure du composé (on vous dira dans quel type de maille cristallise le composé) et les propriétés du cristal.

Bibliographie et compléments

Burrows Chimie³ Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique.

Grecias Compétences Prépa 1ère année Chimie PCSI.

Schott Chimie PCSI tout-en-un, chapitre 09. (Toutes les illustrations sont issues de ce livre).

Logiciel : le logiciel VESTA permet de visualiser des structures cristallines. Il est très visuel et utile pour présenter. Je vous encourage à l'utiliser pour la leçon sur la cristallographie, ce sera valorisant d'utiliser ce logiciel. Vous trouverez le logiciel sur les ordi de l'agrégation dans la salle informatique au 4^{ème}.