

Cristallographie

- **Buts du chapitre :** Connaître les différentes définitions de cristallographie et être capable, lorsque l'on connaît la structure dans laquelle cristallise une espèce, de déduire certaines propriétés physiques et/ou chimiques de cette dernière.
 - **Importante remarque :** Il faut savoir qu'aucune structure cristalline n'est, en théorie, exigible le jour du concours. Il faut normalement, à partir de la structure de cristallisation d'un composé donné par un énoncé, redémontrer les propriétés (vues en cours) de cette structure, souvent après l'avoir décrite voire dessinée (vous voyez comme c'est passionnant). Toutefois, je vous recommande de connaître les exemples du cours, ce n'est finalement pas grand chose par rapport aux calculs usuellement demandés. C'est un chapitre assez peu intéressant mais qui, s'il est bien connu, rapporte des points facilement (mais en nécessitant du temps).
 - **Astuce confortable :** Certaines personnes comprendront beaucoup mieux ce cours si elles peuvent visualiser les structures. Je vous recommande pour cela d'installer tout d'abord le plug-in CHIME sur votre navigateur. Vous le trouverez à l'adresse <http://www.inrp.fr/Acces/biogeo//model3d/installechime.htm>. N'hésitez bien sûr pas à choisir la version la plus récente du programme ! Une fois installé, utiliser la liste de structures cristallines obtenue sur <http://www.chem.lsu.edu/lucid/maverick/file-lst.htm>. En choisissant une structure, vous verrez alors celle-ci et pourrez la manipuler à loisir. Je vous recommande de faire un clic droit et de choisir « Ball and Sticks » dans le menu « Display », c'est bien plus joli. Enfin, un site très visuel vous propose des exercices de révisions du cours qu'il est intéressant de faire une fois le chapitre lu : http://www.edu.upmc.fr/chimie/empilements_compacts/index.html.
-

I - Systèmes cristallins

On décrit traditionnellement trois états de la matière : gaz, liquide ou solide ¹. Ce dernier se distingue car il peut lui-même être subdivisé en deux catégories. Ainsi, lorsque le solide présente une certaine régularité, c'est-à-dire une répétition d'une sorte de bloc de base sur de grandes distances devant les distances interatomiques, on parle d'**état solide cristallin**, que l'on oppose à celui de **solide amorphe**.

L'état cristallin correspond à la répétition tridimensionnelle d'un bloc de base.

L'état purement théorique du **cristal parfait** est celui d'un cristal se répétant à l'infini à l'identique dans toutes les directions de l'espace, ce qui implique de surcroît l'absence de toute impureté ; celui non moins théorique - car purement aléatoire - de **solide totalement amorphe** correspond à celui d'un solide sans aucune périodicité. Tout solide est en réalité situé entre ces deux états limites.

A. Définitions géométriques du cristal

Les premières définitions sont intuitives et ne comportent pas de pièges. Lorsque l'on considère un cristal, cela sous-entend que l'on se restreint à des zones dans lesquelles il y a une répétition d'un élément de base en trois dimensions appelée **maille élémentaire**. On raisonne alors en supposant que le cristal est parfait, c'est-à-dire que

1. Rappelons qu'en fait, il existe au moins un quatrième état, celui de plasma, qui correspond de façon simplifiée à un gaz ionisé et qui est à l'échelle de l'Univers l'état très largement majoritaire puisqu'il constitue l'essentiel de la matière des étoiles par exemple. Sur Terre, notre trio est en revanche bien pertinent.

cette maille se repète périodiquement dans l'espace à l'infini. La plus petite entité chimique présente dans le cristal est appelée **motif**. La répétition de la maille dans l'espace par différentes translations permet d'obtenir un **réseau**, dont les intersections constituent les **nœuds**.

Une structure cristalline est la donnée d'un réseau et d'un motif.

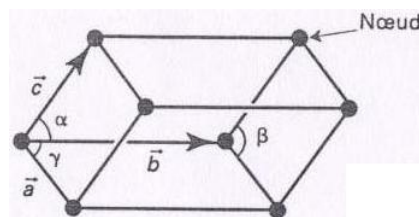
Exemples :

- Dans le diamant ou le graphite, le motif est l'atome de carbone et c'est la disposition des mailles élémentaires qui conduira à différents cristaux, et donc au diamant ou au graphite ;
- Un cristal de glace correspond à un motif qui est une molécule d'eau ;
- Un cristal de chlorure de sodium correspond à un assemblage régulier d'ions chlorure Cl^- et sodium Na^+ .
Le motif est alors le sel NaCl .

Enfin, un **plan réticulaire**² est un plan de coupe du réseau contenant une infinité de points : c'est donc un plan coupant le cristal exactement entre plusieurs mailles et non pas au hasard.

La maille est donc le volume fondamental à partir duquel on peut reconstruire tout le cristal parfait.

Ce volume est, dans le cas le plus général, un parallélogramme qui est entièrement défini par six paramètres : la longueur des trois côtés de base, traditionnellement notés a , b et c , et les angles entre ces trois côtés. De façon équivalente, on peut le définir par trois vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .



La reconstruction du cristal entier nécessite de recopier cette maille par des translations **entières** successives, c'est-à-dire des translations qui sont des combinaisons linéaires avec coefficients entiers des vecteurs de base du parallélogramme.

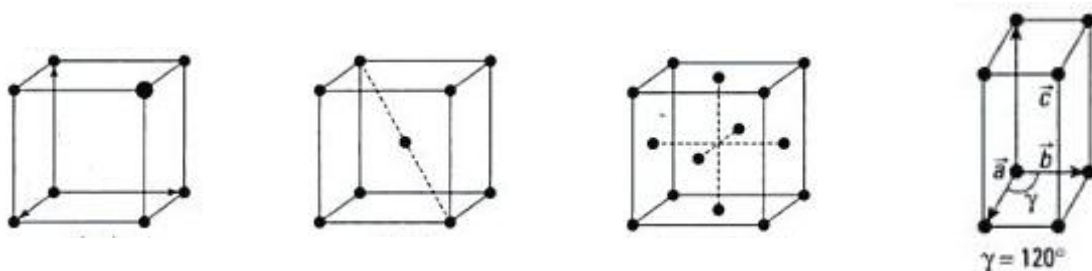
Hors programme : Toute structure cristalline peut être définie à partir de sa maille et du motif contenu dans celle-ci. Selon les études d'Augustin Bravais (1811-1863) vers 1850, on peut alors dénombrer 14 réseaux cristallins différents qu'on peut classer en **7 structures cristallines** :

- Système cristallin cubique (contenant les réseaux primitif, centré et à faces centrées), correspondant à une maille cubique : **cette structure et les trois réseaux qui la subdivise sont au programme** ;
- Système cristallin hexagonal (contenant les réseaux primitif, centré et à base centrée, tous deux hors programme), correspondant à une maille prismatique à base hexagonale ;
- Système cristallin quadratique (ou tétragonal) correspondant à une maille parallélépipédique avec deux côtés de même longueur ;
- Système cristallin rhomboédrique correspondant à une maille en forme de « losange épais » ;
- Système cristallin orthorhombique correspondant à une maille parallélépipédique avec trois côtés de longueurs différentes ;
- Système cristallin monoclinique correspondant à trois côtés de longueurs différentes mais possédant deux angles droits ;
- Système cristallin triclinique (ou anorthique) correspondant à trois côtés et angles quelconques.

Les notions de réseaux primitif, centré (ou à corps centré) ou à faces centrées seront précisées plus tard. Le document suivant³ regroupe ces différentes structures et réseaux mais cette classification n'est pas à connaître par cœur !

2. On parle aussi parfois de **rangée réticulaire** pour la restriction à une droite, mais cette notion a peu d'intérêt.

Voici donc les quatre réseaux qui seront vus en prépa, de gauche à droite les trois structures cubiques (primitive, centrée et à faces centrées) et hexagonale primitive.



À titre documentaire, les 14 réseaux « historiques » de Bravais⁴

Nom du Système	simple	corps centré	2 faces centrées	faces centrées
triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$				
cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

4. Source : cristallographie.free.fr

B. Définitions des paramètres physiques du cristal

Tout d'abord, signalons que l'on illustrera toutes ces définitions lors de l'étude des réseaux cristallins au programme.

Lorsque l'on regarde un cristal, les motifs contenus dans celui-ci peuvent appartenir à plusieurs mailles. Il va donc falloir dans un premier temps trouver le **nombre de motifs par maille conventionnelle** en comptant par exemple un demi-motif pour un motif appartenant à deux mailles, un quart pour un motif appartenant à quatre mailles, etc.

Exemple : dans le cas d'une maille cubique primitive (avec des motifs aux huit coins du cube), chaque motif en coin de cube appartient à 8 cubes différents, ce motif compte donc un huitième. On compte donc un motif par maille ➡ Voir exercice 1.

La **masse volumique** ρ d'un cristal est alors obtenue en divisant simplement la masse des motifs contenus dans une maille par le volume total de la maille. Ainsi, si on note N le nombre de motifs dans une maille, V le volume de celle-ci, m la masse d'un motif, N_A le nombre d'Avogadro et M la masse molaire du motif, on a

$$\rho = \frac{Nm}{V} = \frac{NM}{N_A V}$$

Enfin, la **coordinnence ou indice de coordination** correspond au nombre de plus proches voisins d'un élément donné, et la **compacité** correspond au pourcentage d'une maille occupé par un motif. Elle se note parfois entre crochets (ainsi, on peut écrire une coordinnence de 4 ou de [4]).

Exemple : prenons une maille cubique primitive (avec des motifs aux huit coins du cube) et fixons arbitrairement un atome d'un des coins du cube. L'atome qui lui est le plus proche est celui situé sur une arête commune. Il y a 6 atomes respectant cette condition : la coordinnence est donc de 6 pour le réseau cubique primitif.

L'objet d'un exercice de cristallographie en prépa sera essentiellement de pouvoir décrire un réseau particulier, de le dessiner et de calculer différents paramètres du cristal (comme une de ses dimensions, sa taille, sa coordinnence, sa compacité, etc.). C'est ce que nous allons voir plus loin. Un exercice sera donc proche du cours, puisque nous allons faire l'ensemble des calculs exigibles.

C. Classification des cristaux

Il est possible de classifier les cristaux non pas par un critère géométrique, mais par un critère chimique lié à la nature de la liaison entre les entités de la maille. Ainsi, on distingue traditionnellement les cristaux **métalliques**, **covalents**, **ioniques** et **moléculaires**. On va donner dans la troisième partie de ce chapitre quelques exemples de ces cristaux, mais nous allons étudier dans un premier temps les quatre réseaux cristallins au programme dans le cas d'un cristal métallique.

D. Méthodes expérimentales d'investigation des cristaux

Il faut savoir que les cristaux ont été à l'origine étudiés grâce à des méthodes utilisant la diffraction de la lumière et en particulier des rayons X (première expérience par von Laue sur le sulfure de zinc⁵ qui obtint le prix Nobel de physique en 1914 pour ses travaux sur le sujet, puis Bragg père et fils l'année suivante pour un autre prix Nobel (à seulement 25 ans pour le fils!). Ces méthodes sont à la base de la détermination d'un grand nombre de caractéristiques de cristaux et de composés chimiques. Aujourd'hui, la recherche dans cette branche est une des plus importante car les retombées sont multiples et encore inconnues (cristaux liquides, cristalochimie, etc.)

5. aussi appelée **blende**.

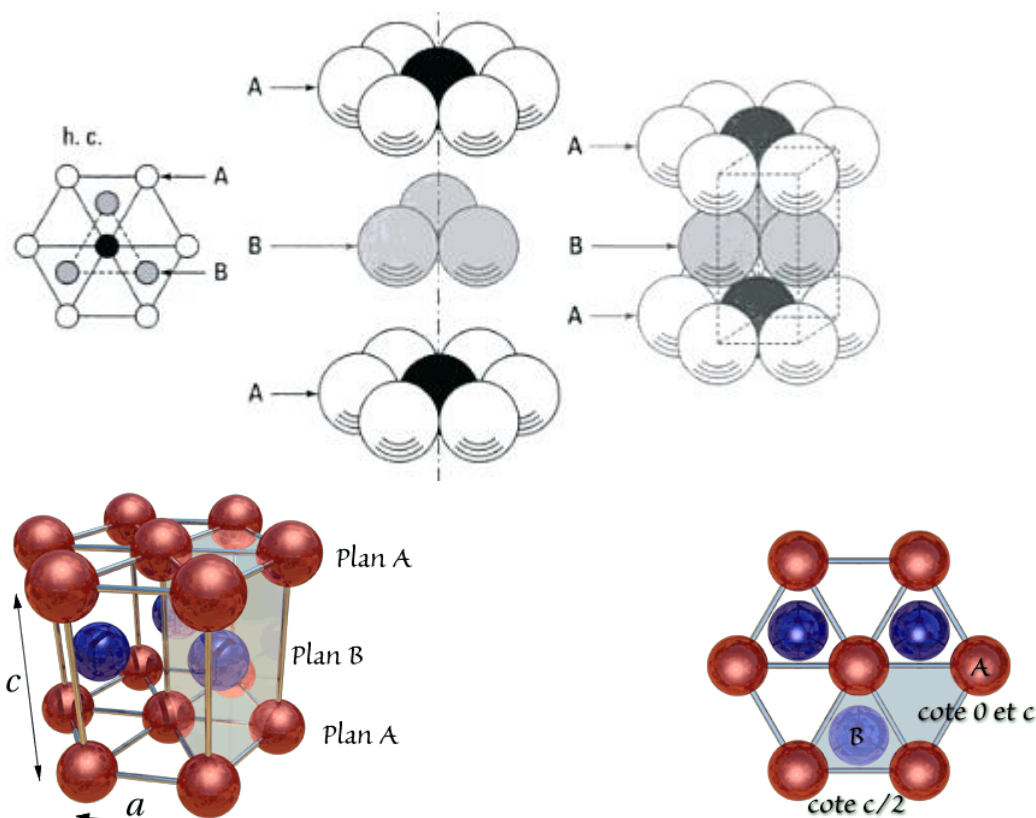
II - Empilements compacts de sphères dures identiques

On s'intéresse ici à un problème mathématique très ancien que l'on adapte à la cristallographie. On cherche la meilleure façon d'empiler des sphères **rigides** et de même rayon R les unes sur les autres, le critère de qualité étant la plus grande compacité possible ou, de façon équivalente, le fait de pouvoir « mettre le plus possible de boules dans un volume donné ». En cristallographie, ce sont les atomes qui jouent le rôle de ces **sphères dures identiques**.

A. Première solution : l'empilement hexagonal compact « hc »

Le premier arrangement consiste à considérer une couche (notée A) de sphères en contact les unes avec les autres et à lui superposer une autre couche notée B « dans les trous » de la couche précédente selon les dessins suivants. Enfin, on superpose à nouveau une couche A. Sur la couche A, la tangence des boules permet de dire que la sphère foncée est au centre d'un hexagone de côté $2R$ constitué par les 6 boules le touchant. On parle parfois **d'arrangement AB**. Cela revient finalement à placer un plan « dans les trous » de celui situé au dessous et au dessus. Cette structure est naturellement la plus compacte que l'on puisse obtenir.

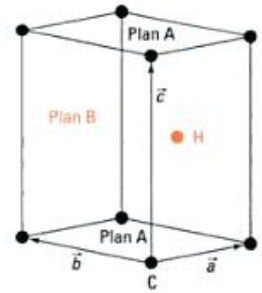
La nature hexagonale de chaque couche donne son nom à cette structure : **hexagonale compacte**.



Si on considère par exemple la boule noire, elle est en contact à une distance R du centre de 6 boules de sa propre couche, mais également avec 3 boules de la couche B supérieure (et à la même distance R) ainsi qu'avec 3 boules de la couche B inférieure. Par construction, chaque sphère est donc en contact avec 12 sphères.

La coordinnence de la structure hexagonale compacte est de 12.

On constate que cette maille est encore « trop grosse ». En effet, si on se restreint au prisme droit à base losange décrit ci-contre, en le répliquant et le tournant 3 fois, on possède toute l'information nécessaire pour construire la maille que l'on vient de voir. Par conséquent, ce prisme contient tout ce qu'il faut pour construire le cristal parfait complet. Les résultats ne dépendent bien entendu pas de la maille de base retenue, l'essentiel étant que celle-ci permette bien de reconstruire tout le cristal. On envisagera donc dans la suite la maille prismatique à base hexagonale, et non la maille prismatique à base losange, car celle-ci rend plus évident certains dénombrements, comme par exemple lors de la détermination de la coordinence.



On peut alors à partir du dessin déterminer le nombre de motifs par maille : les trois boules du plan B sont à l'intérieur de la maille et comptent donc pour 3, les deux boules de la couche A qui sont au milieu de l'hexagone appartiennent à deux mailles et comptent donc pour $2 \times 1/2 = 1$ seul motif, les 12 boules restantes des deux couches A appartiennent à 6 mailles, soit $12 \times 1/6 = 2$ motifs. En tout,

Il y a 6 motifs par maille.

Le calcul dans la « maille losange » conduit à un motif à l'intérieur, 4 atomes comptant dans 12 mailles et 4 dans 6 mailles, soit en tout $4 \times 1/12 + 4 \times 1/6 = 1$ motif, on retrouve ici 2 motifs par maille, ce qui est cohérent puisqu'il faut trois « mailles losanges » pour obtenir une « maille hexagonale ».

Calculons tout d'abord, dans le cas d'une structure compacte, le rapport c/a . **C'est le calcul-clef de cette structure.** On considère les cotes de chaque couche en considérant le plan contenant les centres des différentes sphères. La couche A est donc située aux cotes 0 et c , la couche B à la cote $c/2$. Tout d'abord, on a tangence des sphères dans n'importe quelle couche lorsqu'on envisage une structure compacte et donc $EF = FG = GE = a = 2R$. De plus, les sphères des couches successives doivent également se toucher : cela signifie que chaque boule de la couche B, par exemple, est « posée » sur trois sphères de la couche A. Puisque ces dernières ont toutes le même rayon, cela signifie que le centre de la sphère de la couche B est à la verticale du centre de gravité du triangle équilatéral formé par les centres de chacune des trois sphères tangentes de la couche A⁶, ainsi,

Une sphère de la couche B est située au sommet de cote $c/2$ d'une pyramide à base équilatérale de côté $a = 2R$.

Regardons le dessin d'une demie « maille losange » (tout simplement parce qu'il est plus facile à faire et plus clair!) et appelons P le projeté orthogonal du centre S de la sphère de la couche B sur la couche A. La condition de tangence des sphères des deux couches implique

$$SE = SG = FS = 2R = a$$

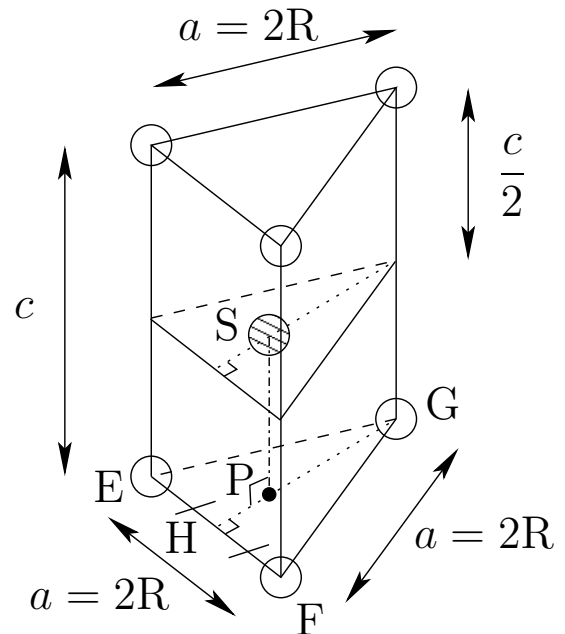
De plus, on vient de voir que P est au centre du triangle équilatéral de côté $2R$, c'est-à-dire que

$$PG = \frac{2}{3} HG$$

avec $HG = \sqrt{EG^2 - EH^2} = \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

soit $PG = \frac{a\sqrt{3}}{3}$

Or $SP = \frac{c}{2} = \sqrt{SG^2 - PG^2} = \sqrt{a^2 - \frac{a^2}{3}} = a\sqrt{\frac{2}{3}}$



6. C'est ce passage qui est le « plus dur », il faut absolument le maîtriser car ce calcul fait partie de ce qui est exigible au concours.

Finalement,

$$\text{Dans le cas d'une structure compacte, } \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \simeq 1,63$$

Calculons la compacité. Notons S la surface d'un des petits triangles équilatéraux de la base hexagonale, avec

$$S = \frac{1}{2} HG \times EF = \frac{1}{2} a \frac{\sqrt{3}}{2} \times a = a^2 \frac{\sqrt{3}}{4}$$

Le volume V de la maille losange vaut le produit de la hauteur par la surface de base $2S$, soit

$$V = 2S \times c$$

et

$$V = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2}$$

En utilisant le rapport c/a et le fait que $a = 2R$ dans le cas compact, on obtient après simplification

$$V = a^3 \sqrt{2} = 8 R^3 \sqrt{2}$$

Par ailleurs, on sait qu'il y a deux motifs sphériques par maille ce qui correspond à un volume global

$$V_{\text{motif}} = 2 \times \frac{4}{3} \pi R^3$$

soit une compacité

$$C = \frac{V_{\text{motif}}}{V} = \frac{8/3 \pi R^3}{8 R^3 \sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$$

La compacité de la structure hexagonale compacte est indépendante des paramètres et vaut $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74$

Cette compacité de 74% est donc la plus grande que l'on puisse obtenir en empilant des sphères dures de même rayon. Toutefois, il existe une autre méthode de remplissage optimale.

↪ Voir exercices 2, 3.

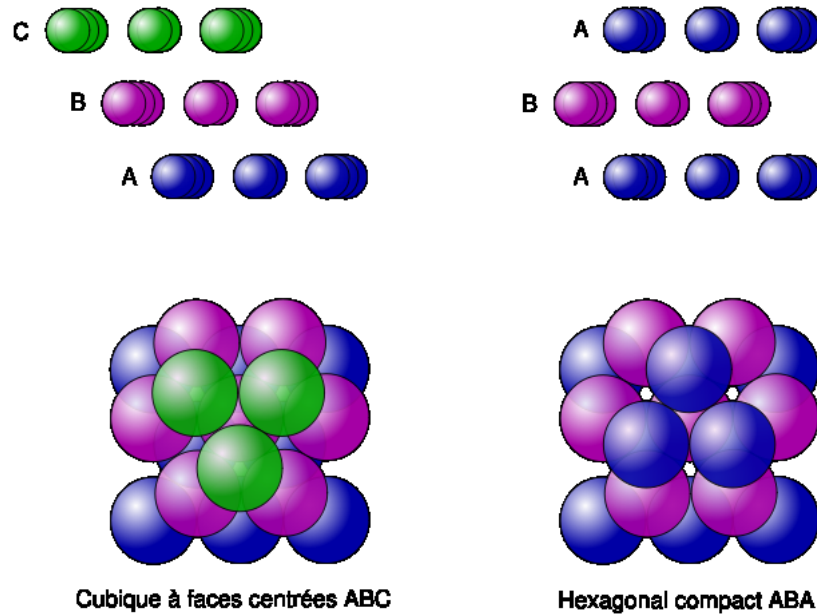
B. Seconde solution : l'empilement cubique à face centrées « cfc »

Dans cet empilement, les deux premières couches sont semblables, mais on ne place pas cette-fois une seconde couche A en dessous de la couche B. On intercale plutôt une couche C dans laquelle les boules se placent dans les creux des boules de la couche B. On parle cette fois-ci d'**arrangement (ABC)**. Par construction, cette fois-ci encore le cristal sera compact, et on peut d'ores et déjà prévoir que la compacité sera la même que pour le réseau hexagonal compact. C'est toutefois ce que l'on va retrouver en faisant les calculs détaillés. La structure hc correspond au final à une séquence **binaire** de plans et la structure cfc à une séquence **ternaire** des plans.

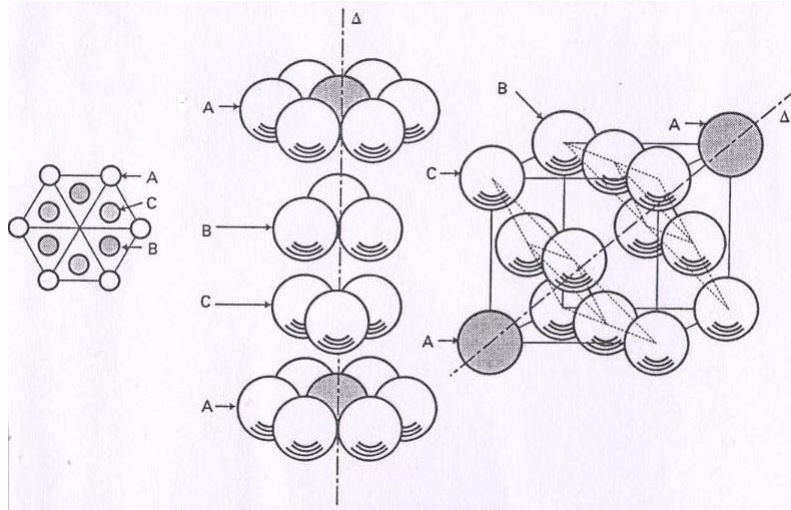
Notons qu'il existe mathématiquement et dans la Nature encore d'autres arrangements possibles permettant d'atteindre la compacité limite, mais nous nous restreignons ici seulement à ces deux cas car ce sont les deux plus courants en cristallographie. En fait, ces nouveaux arrangements sont des combinaisons des arrangements précédents : par exemple (ABABCB), etc ...

Je vous recommande d'aller sur le site <http://subaru2.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/deug/CHIM103B/compact.html> pour visualiser et comparer les deux structures, cela est très profitable et ne demande que peu de temps! En vous promenant un peu sur la page <http://subaru2.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/deug/CHIM103B.html#solide>, vous trouverez d'ailleurs pour la suite de nombreuses animations, certaines étant très réussies (notamment dans « La symétrie, les empilements de sphères et la coordinence » et « Exemples des principales structures types (AX) »).

La comparaison des deux types d'empilements est effectuée dans le dessin suivant⁷. Les boules des premières et troisièmes couches (respectivement AC puis AA) ne sont donc pas forcément à la verticale les unes des autres : c'était le cas pour la structure hc, ce n'est plus le cas pour la cfc.



On va considérer le dessin suivant pour effectuer certains calculs. Pour représenter la maille élémentaire, il est en effet astucieux de regarder la maille décrite en considérant les deux sphères noires et l'axe Δ . Ainsi, la maille devient alors un cube dont les atomes sont situés soit aux sommets de celui-ci, soit au milieu des faces ! **On a donc bien un réseau de type cubique à faces centrées.**



7. Source : wikipedia, article « Empilements compacts »

Chacun des huit atomes au sommet comptant dans huit cubes et chacun des six atomes au milieu d'une face appartenant à deux autres, on a dans chaque maille un total de $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$

Le nombre de motifs par maille d'une structure cubique à faces centrées est de 4.

De plus, chaque atome est à nouveau en contact avec 12 autres atomes.

La coordinence d'une structure cubique à faces centrées est de 12.

Notons a le côté du cube, ce qui constituera le paramètre de la maille. La condition de compacité correspond à la tangence de trois motifs le long de la diagonale d'une face du cube, de longueur $a\sqrt{2}$. On a donc une structure compacte lorsque

$$4R = a\sqrt{2} \quad (*)$$

ce qui conduit à un volume de la maille de a^3 , et à un volume occupé par les motifs de

$$V_{\text{motif}} = 4 \times \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} a^3$$

Soit une compacité

$$C = \frac{a^3 \times \pi \sqrt{2}/6}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} \simeq 0,74$$

On retrouve effectivement bien la compacité de la structure hc, et cette compacité est la plus grande que l'on puisse obtenir en empilant en trois dimensions des sphères rigides et identiques.

La compacité d'une structure compacte est la même pour une structure hc et cfc et vaut $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74$.

↪ Voir exercice 4.

C. Sites interstitiels tétraédriques et octaédriques

On vient de voir que, même dans la structure la plus compacte, il subsistait encore au moins 26% de vide. Ainsi, la structure peut être rendue plus dense si on remplit ce vide avec d'autres atomes de tailles nécessairement inférieures à celles des atomes principaux. On appelle **sites interstitiels, d'insertion ou encore cristallographiques ces espaces vides**. Le réseau de base est alors appelé **réseau hôte** ou **réseau d'accueil**. Dans la suite, nous décrirons uniquement les sites associés à la structure cfc, qui sont les seuls au programme. On distingue dans ce cas particulier deux types de sites interstitiels : les sites **tétraédriques T**, dans lesquels la cavité est au centre d'un tétraèdre et les sites **octaédriques O**, dans lesquels la cavité est au centre d'un octaèdre. Notons enfin qu'il existe une taille limite des atomes pouvant occuper les sites interstitiels sans déformation du réseau hôte, cette taille, qui est le rayon maximal que peut posséder un atome assimilé à une sphère dure est appelé **rayon du site interstitiel**. L'important dans ce paragraphe est de connaître la position de ces sites dans la structure cfc, et de savoir déterminer ce rayon maximal.

Sites T Ils sont situés aux centres des tétraèdres formés par un sommet du cube et les trois faces adjacentes à ce sommet. Comme on peut choisir huit sommets,

Il y a huit sites T dans une structure cfc.

Le dessin ci-contre montre l'emplacement d'un tel site. Un atome plus petit peut donc se loger à cette position et rendre par conséquent la structure « moins creuse ». Le dessin montre également que l'atome qui occupe ce site est alors en contact avec quatre motifs de la maille, ce qui était attendu puisque c'est un peu la définition d'un site T !

On parle pour l'atome interstitiel d'une coordinnence de [4].

Les sites tétraédriques sont en fait les centres des huit petits cubes de côté $a/2$ que l'on peut construire dans la maille.

Calculons la distance entre le centre C du site T, qui sera donc le centre de l'atome interstitiel, et le sommet S de la maille. Sur le dessin précédent, S est le sommet bas gauche. La méthode la plus simple consiste à remarquer que C est situé sur la diagonale du cube reliant S au sommet opposé situé à l'arrière du cube. Un calcul simple par Pythagore montre que cette diagonale est de longueur $a\sqrt{3}$. Or, sur cette diagonale, on peut placer 2 atomes interstitiels dans deux sites T, deux demi-motifs à chaque sommet, et un motif entier au centre. Notant R_{\max} le rayon maximal des atomes interstitiels, on a par conséquent la relation

$$4R_{\max} + 4R = a\sqrt{3}$$

Or d'après (*), on a

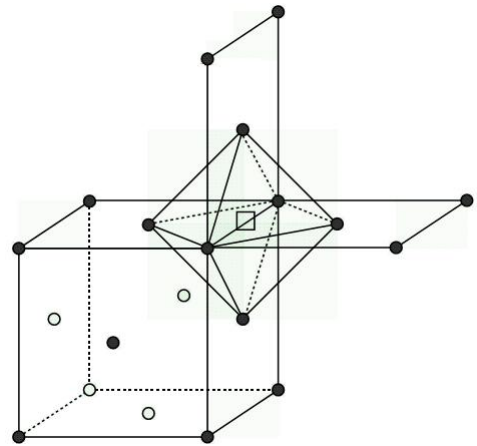
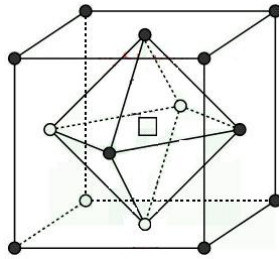
$$4R = a\sqrt{2}$$

Soit

$$R_{\max} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R = R \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) \simeq 0,225 R$$

Les atomes occupant un site T ne sont donc **pas trop gros**, ne pouvant atteindre qu'au plus 22,5% de la taille des atomes du réseau hôte.

Sites O Ils sont situés soit au centre de l'octaèdre formé par les centres des six faces du cube (dessin de gauche, ci-dessous), soit par deux sommets sur la même arête et les centres des faces définissant cette arête (dessin de droite, ci-dessous).



Le dessin de gauche correspond à un site O qui n'apparaît qu'une seule fois par maille, celui de droite apparaît 12 fois pour chacune des douze arêtes, mais appartient à 4 mailles, ce qui fait en tout 3 sites O de ce type. Au final,

Il y a quatre sites O dans une structure cfc.

et de plus

La coordinnence de l'atome interstitiel est de [6] d'après le dessin.

Dans le cas limite où le rayon de l'atome interstitiel est R_{\max} , on a sur une même arête de longueur a deux fois le rayon d'un motif (dus aux motifs des sommets) et deux fois celui dû à l'atome interstitiel situé au milieu de l'arête. Ainsi

$$2 R_{\max} + 2 R = a$$

Or d'après (*), on a

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

Soit

$$R_{\max} = \frac{a}{2} - R = R (\sqrt{2} - 1) \simeq 0,414 R$$

Les atomes occupant un site O ne sont donc **pas trop gros**, mais potentiellement peuvent l'être plus que ceux des sites T, dans dépasser 41,4% de la taille des atomes du réseau hôte.

Il peut être utile de savoir, même si cela est hors programme, que la maille losange de la structure hc possède 2 sites O et 4 sites T. Il existe d'autres sites interstitiels, comme par exemple les sites cubiques C, mais ils sont hors programme.

III - Cristaux métalliques

Un métal peut être décrit grossièrement comme des ions positifs immobiles au milieu d'électrons libres et mobiles. En assimilant ces ions positifs à des sphères dures identiques, on se retrouve dans les hypothèses du modèle décrit dans la partie précédente. Les cristaux métalliques favorisent alors si possible la formation d'empilements aussi compacts que possible. Toutefois, certains métaux cristallisent dans un nouveau type de réseau, le **réseau cubique centré**, qualifié de pseudo-compact puisqu'il ne permet pas d'atteindre la compacité maximale.

A. Quelques propriétés des métaux⁸

- Mécaniquement, les métaux peuvent se présenter sous forme de fils (on dit qu'ils sont **ductiles**) ou de feuilles par laminage ou forgeage (on dit qu'ils sont **malléables**). Ils possèdent de plus des **masses volumiques très souvent élevées**.
- Optiquement, les électrons libres peuvent absorber l'énergie lumineuse et ainsi passer à l'état excité, ce qui rend les métaux **opaques**. Lors de la désexcitation des électrons, l'énergie lumineuse est renvoyée ce qui confère aux métaux un **pouvoir réflecteur**.
- Électriquement, les métaux possèdent une **très grande conductivité** qui diminue avec la température et peuvent **émettre des électrons** par effet photoélectrique ou thermique.
- Thermiquement, les métaux possèdent une **très grande conductivité thermique**, c'est-à-dire qu'ils conduisent très bien la chaleur.

Les propriétés mécaniques s'interprètent assez simplement en considérant que, dans le cas d'un empilement compact, les plans réticulaires peuvent glisser les uns sur les autres. En revanche, pour les interprétations électriques, il faut plutôt se rapprocher du comportement des électrons.

B. Exemples de réseaux compacts

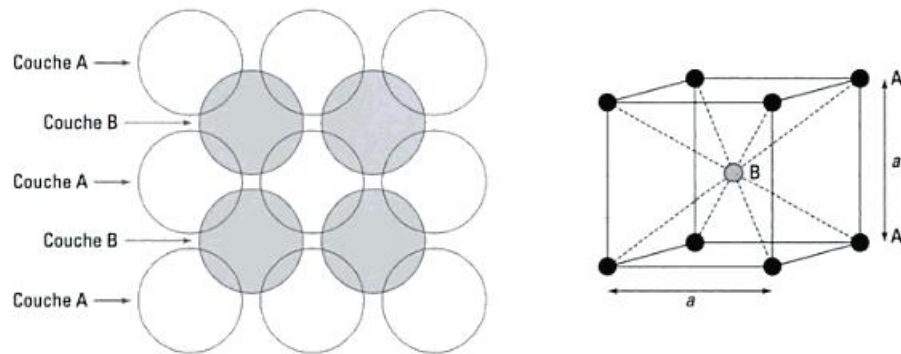
Les métaux cristallisent dans différents types de systèmes cristallins. À de très rares exceptions près, ils « choisissent » un système compact hc ou cfc que nous venons d'étudier, ou encore cubique centré que nous verrons dans le paragraphe suivant. Ainsi, le béryllium, le magnésium, le zinc cristallisent dans un système hc, tandis que le nickel, le platine, l'argent, l'or ou l'aluminium cristallisent dans un système cfc. Cela n'est bien sûr pas à savoir par cœur, même si cela peut constituer un élément de culture générale intéressant. Le lithium, le sodium, le potassium

8. On relira le chapitre sur la classification périodique qui décrivait déjà quelques unes de ces propriétés.

ou encore le césium cristalliseront dans le système cubique centré. Certains métaux peuvent même cristalliser dans différentes structures, selon différents éléments comme la température ou la pression principalement : on parle alors de **variétés allotropiques**, et on les distingue par des lettres grecques. Par exemple, le fer peut cristalliser en cc pour le α -fer, en cfc pour le γ -fer ou en hc pour le δ -fer. Le cobalt, le calcium, le strontium ou le zirconium possèdent plusieurs variétés allotropiques. Par conséquent, il ne faut présumer d'une structure sous l'argument « qu'on l'a vu en exo », puisque plusieurs formes sont parfois possibles ! On trouvera en complément **hors programme** et purement documentaire une table des principales formes de cristallisation des métaux dans le paragraphe D. Le **polymorphisme** correspond à la possibilité pour un cristal de passer d'une variété allotropique à une autre.

C. Le réseau pseudo-compact cubique centré cc. Exemples.

Dans ce nouveau réseau, les atomes s'organisent selon une grille carrée régulière pour une première couche notée A, et ceux d'une seconde couche notée B se placent dans les « trous » de quatre boules de la première couche. La troisième couche est identique à la première. On a donc une séquence binaire des plans, conformément au dessin ci-dessous. La maille élémentaire est alors constituée de quatre atomes des deux couches A ainsi que du motif de la couche B qui s'appuie sur les quatre boules des deux couches A.



Le lien suivant est intéressant à visualiser si on a du mal à « voir » la structure :

http://subaru2.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/deug/CHIM103B/semi_compact.html

Le nom de **cubique centré** est alors assez évident à comprendre, puisque la maille est cubique de côté a et comprend huit motifs à chaque sommet, comptant donc chacun un huitième puisqu'appartenant à huit mailles, et un motif au centre du cube.

Il y a par conséquent 2 motifs par maille et une coordination de [8] pour un réseau cc.

La condition de tangence concerne les motifs le long de la diagonale du cube, de longueur $a\sqrt{3}$, on trouve en effet deux demi-motifs aux sommets et le motif central le long de celle-ci, ce qui induit la relation

$$a\sqrt{3} = 4R$$

On peut alors établir l'expression de la compacité, avec les deux motifs de la maille

$$C = \frac{V_{\text{motif}}}{V} = \frac{8/3 \pi R^3}{a^3} = \frac{8/3 \pi R^3}{64 R^3 / 3\sqrt{3}}$$

soit

$$C = \frac{\sqrt{3} \pi}{8} \simeq 0,68$$

On n'atteint donc pas la compacité optimale de 74%, on parle de structure pseudo-compacte.

atomes identiques d'autre part, ce qui implique que **le réseau hôte n'est pas compact**. On notera dans la suite R_c le rayon cationique et R_a le rayon anionique, avec donc en général $R_a > R_c$.

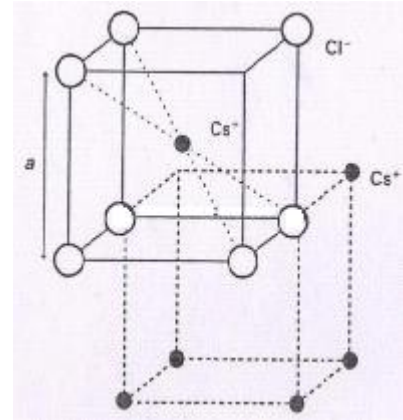
A. Cristal de type chlorure de césium NaCs

Les ions chlorure forment un réseau cubique simple : chaque ion est au sommet d'un cube, ce qui correspond donc à un motif chlorure par maille. On peut noter qu'alors le réseau n'est pas compact, puisque ce n'est ni un cfc ni un hc. Un ion césium occupe le centre du cube (on parle de site interstitiel cubique), ce qui correspond de façon évidente à un motif césium par maille. Celle-ci est donc bien neutre.

On a un motif CsCl par maille.

Chaque atome de césium est en contact avec chaque atome de chlorure de la maille, et réciproquement.

Les coordinences anionique et cationique sont égales à [8].



On peut envisager assez facilement, en se représentant la reproduction des mailles à l'infini, que ce cristal peut indifféremment être vu comme une maille cubique occupée par des ions césium au sommet et un motif chlorure au centre. Toutefois, l'atome du site interstitiel serait alors plus gros, ce qui est un peu contradictoire avec les définitions que nous avons données plus haut, mais c'est un petit détail qui en pratique ne change rien à la compréhension ni aux résultats.

Le long d'une diagonale du cube de longueur $a\sqrt{3}$ et en supposant le contact entre les atomes dans le cas le plus compact, on retrouve deux fois le rayon anionique dû aux deux motifs aux sommets opposés et deux fois le rayon cationique dû au motif central. On a donc la relation

$$a\sqrt{3} = 2R_a + 2R_c$$

On a supposé également que $R_c/R_a < 1$ et de plus il n'y a pas contact entre les anions, soit $2R_a < a$, ce qui conduit à

$$\sqrt{3} - 1 < \frac{R_c}{R_a} < 1 \quad \text{soit} \quad \sqrt{3} - 1 < \frac{R_c}{R_a} < 1$$

Ceci constitue la relation nécessaire à la stabilité de la structure.

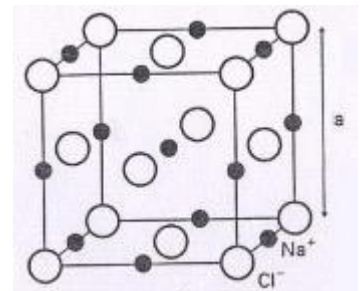
B. Cristal de type chlorure de sodium NaCl

Les ions chlorure forment un réseau cubique cfc cette fois-ci : chaque ion est au sommet d'un cube ou au milieu d'une de ses faces, ce qui correspond donc à un motif chlorure par maille dû aux motifs aux sommets et trois autres motifs dus aux 6 motifs de chaque face comptant chacun un demi. Les ions Na^+ occupent alors tous les sites O, c'est-à-dire les milieux de chaque arête et le centre du cube, totalisant en tout 4 motifs.

On a quatre motifs NaCl par maille.

Celle-ci est donc bien neutre. Si on prend l'exemple de l'ion central Na^+ , celui-ci possède pour plus proches voisins les chlorures situés au milieu de chaque face. Les coordinences anionique et cationique étant égales par neutralité,

Les coordinences anionique et cationique sont égales à [6].

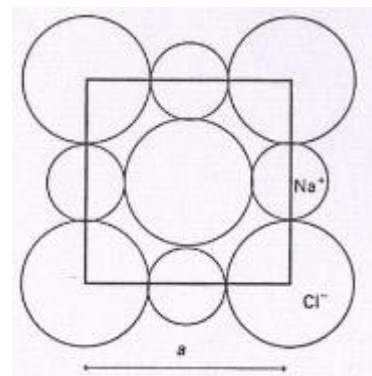


Observons ci-contre la coupe selon une face du cube. La tangence entre anion et cation dans le cas de la structure la plus compacte donne, en observant la médiatrice du cube, la relation

$$2R_a + 2R_c = a$$

De plus, il n'y a pas contact entre les anions, ceux-ci étant cette fois-ci situés le long de la diagonale **d'une face** du cube, soit $4R_a < a\sqrt{2}$, ce qui conduit à

$$\sqrt{2} - 1 < \frac{R_c}{R_a}$$



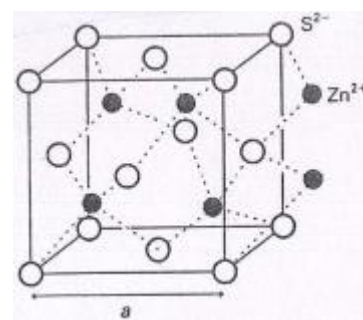
C. Cristal de type sulfure de zinc ZnS aussi appelé blende

Dans ce cristal, les anions S^{2-} occupent un réseau fcc, donc 4 motifs par maille, et les cations Zn^{2+} la **moitié** des sites tétraédriques, soit quatre puisqu'il y en a huit en tout par maille. Les sites occupés ne sont pas contigus afin d'assurer la régularité de la maille.

On a quatre motifs ZnS par maille.

Celle-ci est donc bien neutre. Si on prend l'exemple d'un cation quelconque, celui-ci étant au centre d'un site T, il touche quatre anions. Ainsi

Les coordinences anionique et cationique sont égales à [4].



Considérons un des sites tétraédriques en forme de cube de côté $a/2$ contenant un ion zinc, la condition de tangence implique alors, le long de la diagonale de ce petit cube de longueur $a/2 \times \sqrt{3}$

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2R_a + 2R_c$$

La condition de non tangence anionique impose en considérant les anions les plus proches, c'est-à-dire un anion du sommet et un du milieu d'une face, que $4R_a < a\sqrt{2}$, soit

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 < \frac{R_c}{R_a}$$

D. Relation entre le type structural et les rayons ioniques - Hors programme

On peut en fait établir une relation entre le rapport R_c/R_a et le type structural pour les composés de type A^+C^- , mais celle-ci est hors programme :

- Si $1 > R_c/R_a \geq \sqrt{3} - 1$, alors on a un type CsCl de coordinence 8/8 ;
- Si $\sqrt{3} \geq R_c/R_a \geq \sqrt{2} - 1$, alors on a un type NaCl de coordinence 6/6 ;
- Si $\sqrt{2} - 1 \geq R_c/R_a$, alors on a un type ZnS de coordinence 4/4 ;

Cela paraît assez logique : si le rapport devient plus grand, c'est que les atomes ont sensiblement les mêmes rayons les coordinences augmentent.

↪ Voir exercices 8, 9, 10.

V - Cristaux covalents

Il s'agit d'un cristal formé d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes. Deux exemples figurent au programme : le diamant et le graphite, tous les deux constitués exclusivement d'atomes de carbone. Il existe d'autres variétés allotropiques du carbone, comme les nanotubes ou les fullerènes. La différence entre les deux molécules étudiées ici tient précisément à la géométrie des atomes de carbone, selon la méthode VSEPR. Rappelons que le carbone est tétravalent, c'est-à-dire qu'il peut former quatre liaisons covalentes.

A. Le diamant

Dans le diamant, chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre formé par d'autres atomes de carbone.

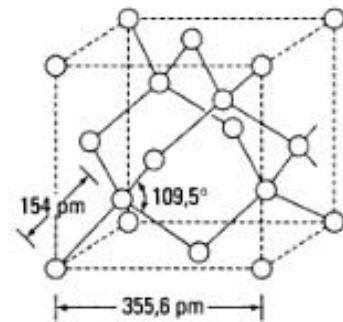
Rappelons que dans ce cas, puisque tous les atomes sont identiques, l'angle interne est celui d'un tétraèdre et vaut donc $109,5^\circ$ pour des liaisons de longueur 144 pm. On a alors de façon évidente le fait que

Les atomes de carbone ont une coordinence de [4].

La structure du diamant est **un réseau cfc dont la moitié des sites T sont occupés par des atomes de carbone**. Par conséquent, on a 4 motifs dus au réseau hôte et 4 autres dus au sites T.

Le diamant possède huit motifs par maille.

Il faut rapprocher cette structure de celle de la blende : c'est en effet la même, à ceci près que les atomes ne sont pas différents (et que ce ne sont pas des ions).



Puisque les atomes interstitiels sont de même taille que ceux du réseau hôte, le cristal n'est pas compact. On a dans le cas le plus compact tangence le long de la diagonale du cube, sur laquelle on rencontre 8 fois le rayon (une fois avec chaque sommet et deux fois avec le motif central, et enfin 4 fois pour chacun des deux motifs des sites T). Notant a le côté du cube du réseau hôte, on obtient ¹⁰

$$a\sqrt{3} = 8R$$

Ainsi, la mesure du paramètre de mailles par les méthodes exposées au début du chapitre permet d'accéder au rayon de la liaison carbone-carbone dite **liaison sigma**. Bragg père et fils ont ainsi obtenu cette distance en 1913 et également montré la tétravalence jusque là supposée de l'atome de carbone. Le dessin ci-dessous permet de vérifier cette relation de façon numérique. On peut calculer la compacité de la structure et vérifiée qu'elle est inférieure à 74%. On a vu que l'on avait huit atomes par maille. Grâce aux relations précédentes entre a et R , on conclut que

$$C = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{16} \simeq 0,34$$

ce qui est inférieur de moitié environ à la compacité optimale. Par ailleurs, la formule établie en début de cours permet de calculer la masse volumique selon

$$\rho = \frac{NM}{N_A V} = \frac{8 \times 12,010^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (357 \cdot 10^{-12})^3} \simeq 3,51 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

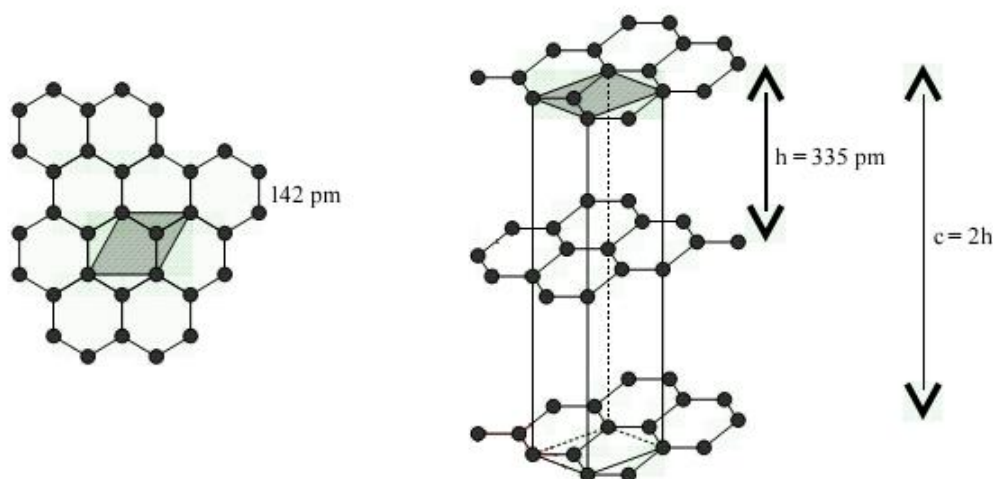
10. Sans surprise, c'est la même relation que celle obtenue pour la blende, avec $R_a = R_c$.

que l'on peut comparer à celle de l'eau de 1000 kilogrammes par mètre cube : l'ordre de grandeur est le même, le facteur est d'environ 3,5.

Le diamant est essentiellement connu pour son **éclat** - qui est la raison de son intérêt en joaillerie, en plus de sa rareté - et sa **dureté**, une des plus grandes connues et la plus grande pour un matériau naturel, ce qui lui permet de **raayer** tous les matériaux. On peut toutefois le **tailler** selon certains angles, notamment ceux du tétraèdre. De par sa structure, il est **isotrope** et ses propriétés sont donc sensiblement les mêmes quelle que soit la direction d'observation. C'est également un composé de **température de fusion élevée** (environ 3500°C) due à de très grandes énergies de liaison. Ainsi, la lumière visible n'est pas assez énergétique pour exciter les électrons de la structure, par conséquent le diamant est extrêmement **transparent** à la lumière visible. Enfin, tous les électrons sont appariés et par conséquent sont très peu mobiles, ce qui confère au diamant un caractère isolant marqué, c'est d'ailleurs **un des meilleurs isolants connus**.

B. Le graphite

Il existe deux formes cristallographiques du graphite, seule figure au programme la structure hexagonale « empilée » sous forme $\{AB\}$ ¹¹. Par opposition au diamant, le graphite est fortement anisotrope et les propriétés seront différentes selon la direction d'observation (perpendiculaire ou parallèle aux plans des feuillets que l'on va voir apparaître plus loin). Désormais, les carbones ne sont plus au centre d'un tétraèdre, mais d'un triangle. Chaque couche se comporte comme un « feuillet » contenant tous les carbones, appelé parfois **plan graphitique** et pavé par des hexagones réguliers de côté 142 pm. Les carbones possèdent alors une géométrie trigonale plane et les angles entre les atomes de carbone est de 120°. L'arrangement s'effectue donc selon la structure hexagonale vue auparavant et avec des plans graphitiques éloignés de 335 pm.



Comptons le nombre de motifs par maille. Sur le motif grisé situé sur les deux couches supérieure et inférieure, chaque atome aux sommets du losange compte dans huit mailles du plan (quatre mailles dans le même plan multipliées par deux pour compter « en haut et en bas »). Le motif intérieur appartient à deux mailles, ce qui fait en tout pour ces deux faces grisées deux motifs. On compte aussi un motif pour les atomes aux sommets sur la couche intermédiaire, mais un motif entier pour celui situé sur celle-ci à l'intérieur du losange.

On dénombre quatre motifs par maille hexagonale.

De plus, étant donné la valeur de h , les plus proches voisins d'un carbone fixé sont situés dans un même plan graphitique et aux extrémités du triangle associé.

La coordinnence d'un atome d'un cristal de graphite est de [3].

11. L'autre forme est la forme rhomboédrique.

Lorsque l'on observe la cellule grisée, on constate que dans le cas le plus compact, deux atomes de carbone se touchent sur une distance $d = 142$ pm, ce qui donne un rayon du carbone graphite d'environ 71 pm. Cette distance est donc inférieure à celle du carbone diamant (environ 10%) qui s'explique par la différence de nature des liaisons carbone-carbone. Pour le calcul de la compacité, nous devons calculer le volume de la maille et par conséquent la surface grisée. On peut remarquer que celle-ci vaut deux fois celle du triangle équilatéral de côté a (a étant le paramètre de maille) pour lequel d est la distance entre un sommet et le motif central. On a donc d'une part

$$d = \frac{2}{3} \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a\sqrt{3}}{3}$$

et d'autre part

$$S_{\text{gris}} = 2 \times \frac{1}{2} a \times \frac{3d}{2} = a^2 \sqrt{3} = \frac{a^2 \sqrt{3}}{2}$$

Ainsi, on a pour la compacité puisque $d = 2R$ et avec les résultats précédents

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{S \times c} = \frac{4a \pi}{27c} \simeq 0,17$$

Cette compacité de 17% est bien sûr très faible. La conséquence principale est que la masse volumique vaut

$$\rho = \frac{NM}{N_A S c} \simeq 2,27 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Le graphite est donc un peu moins dense que le diamant, principalement à cause de l'éloignement des feuillets, et beaucoup moins compact. Le procédé industriel permettant la fabrication de diamant synthétique nécessite donc de hautes pressions.

Le graphite est très stable dans un feuillet pour les mêmes raisons que celles vues pour le diamant, en revanche il est friable perpendiculairement à ceux-ci car les feuillets peuvent glisser les uns sur les autres, on parle de **clivage**. Cela permet d'ailleurs d'envisager la conception de **lubrifiants solides** indispensables dans des conditions où les huiles s'évaporerait, comme dans l'espace par exemple.

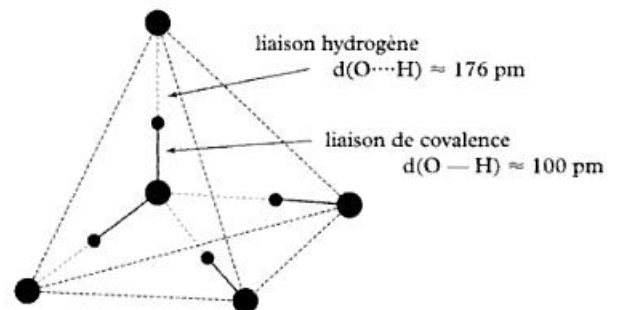
Pour chaque couche, les carbones sont trivalents et il reste donc un électron délocalisé. Comme celui-ci n'a aucune raison de privilégier un carbone plutôt qu'un autre, il va être très mobile car présent « un peu partout en même temps ». Ainsi, la lumière va être totalement absorbée par ces électrons, le graphite se présente donc comme un composé **opaque et noir**. De plus, le graphite sera **un très bon conducteur dans le plan des feuillets**, mais l'absence d'électrons entre les feuillets le rend **isolant parallèlement aux feuillets**. Cette propriété est utilisée dans la réalisation d'électrodes de graphite.

↪ Voir exercice 11.

VI - Cristaux moléculaires

Les cristaux moléculaires sont des cristaux formés à partir de motifs qui sont des molécules. Ils sont rares dans l'état standard, à l'exception de l'exemple au programme, la glace. Mais presque tous les composés peuvent se transformer en de tels cristaux si on réduit suffisamment la température (les exemples les plus simples sont les gaz nobles, le dioxygène, dioxyde de carbone, diiode, etc.)

Dans le cas de la variété allotropique cristallographique de la glace dite « diamant », le motif est une molécule. La cohésion est assurée par des liaisons entre un oxygène et un hydrogène de type liaison hydrogène (entre deux molécules d'eau) et liaison de covalence (à l'intérieur d'une molécule). On parle de glace « diamant » car la structure est la même que celle du diamant dans laquelle les oxygènes auraient pris la place des carbones (dans le dessin ci-contre, les gros atomes sont les oxygènes et les petits les hydrogènes).



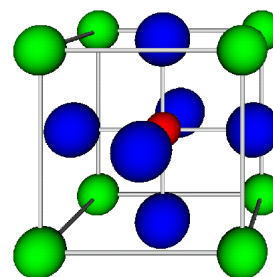
L'existence d'interactions intermoléculaires (ici la liaison hydrogène) justifie des énergies de rupture des cristaux plus élevées que celles que l'on aurait eues pour les seules liaisons covalentes. Par là-même, cela permet d'interpréter qualitativement de brusques changements des grandeurs thermodynamiques associées aux changements de phase. Il est ainsi **plus difficile qu'attendu théoriquement de faire fondre ou bouillir de l'eau** puisqu'il y a plus de liaisons à rompre. Certaines études montrent ainsi que, sans la liaison hydrogène, l'eau devrait fondre vers -100°C et bouillir vers -80°C . Certains biochimistes pensent même que, sans la liaison hydrogène, la vie n'aurait pas pu apparaître ...

↪ Voir exercice 12.

VII - Exercices et problèmes de concours

1. Détermination d'un nombre de motifs par maille

La pérovskite CaTiO_3 est un cristal composé par des ions de chaque atome constituant sa formule brute. Quels sont les ions impliqués ? On propose le schéma suivant (on supposera par exemple que les ions calcium sont aux sommets). À quoi correspondent les différentes boules de couleur ? Cette structure est-elle possible ?

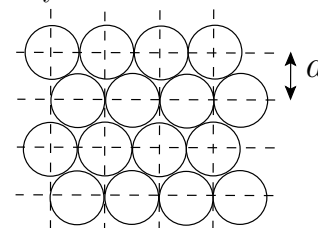


2. Coordination et compacité 2D

On considère un plan et on veut le recouvrir par des disques tous identiques de rayon R .

1 On envisage tout d'abord de quadriller le plan par des carrés de côté a et de placer les centres de chaque disque en chaque nœuds du réseau. Faire un dessin du réseau obtenu avec cette contrainte, quelle relation relie alors a et R ? Que vaut alors la coordination ? En déduire la *compacité surfacique* d'un tel réseau.

2 On considère le réseau ci-contre. Déterminer sa compacité surfacique. Conclure.



3. Étude du Zinc

Le zinc cristallise dans un système hexagonal. Les paramètres de maille détectés aux rayons X sont $a = 266,5 \text{ pm}$ et $c = 494,7 \text{ pm}$.

- 1** En déduire une valeur du rayon atomique du zinc en supposant le cristal compact dans un plan horizontal.
- 2** S'agit-il d'un empilement idéal ?
- 3** En déduire la masse volumique du zinc, sachant que la masse molaire de celui-ci est de $65,38 \text{ g.mol}^{-1}$.

4. Étude de l'argent

L'argent cristallise dans un système cfc de paramètre $a = 408,6 \text{ pm}$.

- 1** Quelle est la valeur du rayon atomique de l'argent en supposant le cristal compact ?

- 2 En déduire la masse volumique de l'argent, sachant que la masse molaire de celui-ci est de $107,9 \text{ g.mol}^{-1}$.

5. Étude du sodium

Le rayon atomique du sodium est de $0,190 \text{ nm}$ et sa masse molaire de $23 \text{ grammes par mole}$, il cristallise dans une structure cc. En déduire sa densité.

6. Masse volumique du zirconium α

Le zirconium α noté Zr_α cristallise dans un réseau cc, possède un rayon métallique de 158 pm et une masse atomique de $91,2 \text{ grammes par mole}$. En déduire sa masse volumique.

7. Étude d'un alliage

Le dihydrogène peut agir sur le zirconium pour obtenir un hydrure dans lequel le métal occupe les nœuds d'un réseau cfc et où les atomes d'hydrogène s'insèrent dans le réseau métallique.

- 1 Définir les deux types de sites et calculer leurs rayons en fonction du rayon métallique.
- 2 Pour l'atome d'hydrogène, le rayon attribué est de $0,037 \text{ nm}$, et pour le zirconium de $0,162 \text{ nm}$. Déterminer le type de site compatible avec ces exigences.
- 3 En fait, les atomes H se logent dans tous les autres sites : en déduire la formule de l'alliage.

8. Monoxyde de fer

L'oxyde FeO cristallise dans la structure NaCl . Décrire celle-ci. Le paramètre cristallin est $a = 0,430 \text{ nm}$. Cette valeur est-elle en accord avec les rayons ioniques du fer II ($0,075 \text{ nm}$) et de l'ion O^{2-} ($0,140 \text{ nm}$) ?

9. Chlorure d'ammonium

En dessous de 184°C , le chlorure d'ammonium NH_4Cl solide cristallise selon une structure CsCl avec pour paramètre $a = 387 \text{ pm}$.

- 1 Calculer la masse volumique de ce composé.
- 2 Évaluer le rayon de l'ion NH_4^+ supposé sphérique sachant qu'en coordinence de 8 le rayon de l'ion chlorure est $R(\text{Cl}^-) = 187 \text{ pm}$.
- 3 En déduire la compacité du chlorure d'ammonium.

10. Allotropie du bromure d'ammonium

Le composé ionique NH_4Br peut cristalliser sous deux formes allotropiques α et β . La variété basse température, $\alpha\text{-NH}_4\text{Br}$, admet une structure type CsCl alors que la variété haute température, $\beta\text{-NH}_4\text{Br}$ présente une structure de type NaCl avec un paramètre de maille $a = 690 \text{ pm}$.

- 1 Calculer, en assimilant l'ion ammonium à une sphère dure de rayon $R(\text{NH}_4^+) = 150 \text{ pm}$, le rayon de l'ion bromure $R(\text{Br}^-)$ dans $\beta\text{-NH}_4\text{Br}$.
- 2 Estimer une valeur approchée a_1 du paramètre cristallin a dans $\alpha\text{-NH}_4\text{Br}$, dans l'hypothèse de l'invariance du rayon ionique avec la coordinence.
- 3 Calculer la valeur exacte a_2 de ce paramètre, la masse volumique de $\alpha\text{-NH}_4\text{Br}$ étant de $2,43 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Commenter le sens de l'écart entre ces deux valeurs.

11. Silicium

Le silicium cristallise dans le même système cristallin que le diamant. Calculer le rayon de l'atome sachant que la masse volumique est de 2,33 grammes par centimètre cube. Comparer avec l'atome de carbone pour lequel le rayon vaut 77 pm et interpréter. On donne la masse volumique du silicium de 28,1 gramme par mole.

12. Carboglace

La carboglace, ou CO_2 solide, a une structure cfc, les nœuds du réseau étant occupés par les molécules de dioxyde de carbone. La masse molaire du dioxyde de carbone est de 44 grammes par mole pour une densité d de 1,56. Calculer le paramètre cristallin a et en déduire la distance d entre les carbones de deux molécules voisines. Comparer d à la longueur de la liaison C-O de la molécule de CO_2 : $\ell = 0,12$ nm. Expliquer la différence.

13. Le Fer, Mines-ponts 2001

Le fer cristallise sous plusieurs variétés cristallines, selon la température. On donne le tableau suivant :

T° C	910	1390	
Variété	Fe α	Fe γ	Fe δ
Système	cfc	cc	cfc

- 1 Représenter les structures cubique face centrée (cfc) et cubique centré (cc). Quelle est la coordinence pour un atome de fer dans chacune de ces structures ?
- 2 Définir la compacité χ d'une structure. Donner une expression littérale de la compacité pour chaque structure $\chi(\text{cfc})$ et $\chi(\text{cc})$. Calculer le rapport $\frac{\chi(\text{cfc})}{\chi(\text{cc})}$
- 3 Connaissez-vous une expérience mettant en évidence le résultat précédent ?
- 4 Représenter un site octaédrique et un site tétraédrique pour le fer α . Quel est leur nombre par maille ?
- 5 Exprimer la taille maximale d'un atome occupant l'un de ces sites octaédriques et tétraédriques en fonction du rayon du fer, r_{Fe} , en tenant compte pour ce calcul de la plus courte distance entre l'un des sommets de la cavité et le site interstitiel.
- 6 En déduire, à partir des données numériques, quels sont les sites interstitiels occupés par l'atome de carbone dans le fer α .

Rayons atomiques et masse molaire :

- Rayons atomiques du fer et du carbone : $r_{\text{Fe}} = 0,124$ nm ; $r_{\text{C}} = 0,077$ nm
- Masse molaire du fer : $M(\text{Fe}) = 56$ g/mol

14. L'or, Mines-ponts MP 2009

On donne $Z(\text{Au}) = 79$, les masses molaires en grammes par moles $M(\text{Au}) = 197$ et $M(\text{Ni}) = 58$ et les rayons atomiques en pm $R(\text{Au}) = 144$ et $R(\text{Ni}) = 124$.

- 1 L'or cristallise dans un réseau cfc, les atomes d'or occupant les nœuds du réseau et sont supposés être des sphères rigides de rayon R_{Au} . Fournir une représentation perspective de la maille conventionnelle. Situer précisément les atomes d'or.
- 2 La structure est dite compacte. Que signifie cette affirmation ? Calculer alors le paramètre de maille a associé à la maille conventionnelle.

- 3** Préciser le positionnement des sites octaédriques. Calculer le rayon de ces sites, conclure quand à la possibilité d'introduction du nickel dans ces sites.
- 4** En fait, cet alliage peut être décrit à l'aide d'une maille cfc dans laquelle un atome de nickel remplace un atome d'or sur chaque sommet. Comment nomme-t-on ce genre d'alliage ?
- 5** La masse volumique de l'alliage est notée ρ' . Exprimer la valeur du paramètre de maille a' relatif à la nouvelle maille conventionnelle en fonction de ρ' et des masses molaires.
- 6** La masse volumique de l'alliage est environ 10% plus faible que celle de l'or. En déduire a' avec une précision raisonnable.

VIII - Solutions des exercices et concours

1. Détermination d'un nombre de motifs par maille

Les ions constituant la pérovskite sont Ca^{2+} et O^{2-} , donc nécessairement, puisque le sel est neutre, on a des ions Ti^{4+} . Un dénombrement des motifs par maille conduit à une boule verte par maille (8 billes comptant chacun un huitième car appartenant à 8 mailles), une boule rouge, et 3 boules bleues (chacune des six billes participant à deux mailles). L'oxygène est donc bleu et le titane rouge. Le cristal proposé respectant la molécularité, celui-ci peut donc *a priori* exister.

2. Coordination et compacité 2D

1 On a immédiatement, dans le cas compact, $a = 2R$ et chaque disque en touche quatre autres, on a donc une coordination de 4. On constate qu'un petit carré de côté a est recouvert par quatre quarts de cercle de rayon R , ce qui correspond à une surface πR^2 . La compacité surfacique vaut donc

$$C_s = \frac{\pi R^2}{a^2} = \frac{\pi}{4} = 0,785$$

2 Cette fois-ci, on a toujours un découpage, mais non plus par des carrés mais par des rectangles. En effet, a correspond à la hauteur d'un triangle équilatéral, le pas horizontal du découpage n'est donc pas a mais $b = 2a/\sqrt{3}$, et l'aire d'un petit rectangle est par conséquent

$$S = \frac{2a^2}{\sqrt{3}}$$

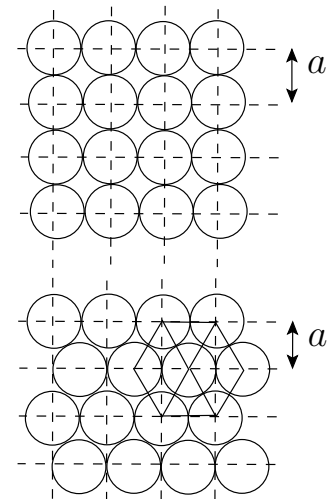
On compte un disque entier dans chaque maille, mais la relation entre a et R est différente, puisque le contact s'effectue entre un sommet d'un rectangle et le milieu de l'arête opposée. La nouvelle relation est donc

$$2R = b = \frac{2a}{\sqrt{3}} \quad \text{soit} \quad R^2 = \frac{a^2}{3}$$

et la compacité surfacique vaut par conséquent

$$C_s = \frac{\pi R^2}{S} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0,907$$

On remarque qu'on fait apparaître un motif hexagonal ce qui permet de faire l'analogie avec la structure 3D hexagonale compacte! On peut donc conclure que c'est ce second recouvrement qui est le plus compact, et non le premier intuité un peu hâtivement.



3. Étude du Zinc

- 1 Dans le système hc, les boules sont tangentes suivant l'arête de la maille hexagonale, donc on a $a = 2R_{\text{Zn}}$, soit

$$R_{\text{Zn}} = 133,2 \text{ pm}$$

- 2 Le rapport c/a vaut environ 1,856, la valeur de l'empilement idéal correspondant à 1,633 : c est donc un peu trop grand par rapport à a , le réseau est légèrement étiré selon l'axe vertical.

- 3 La maille hexagonale contient 6 atomes de zinc, c'est-à-dire une masse m vérifiant

$$m = \frac{6 M_{\text{Zn}}}{N_{\text{A}}}$$

Dans le même temps, le volume de la maille hexagonale vaut six fois la surface du triangle équilatéral de base multipliée par la hauteur

$$V = 6 \times a \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{a}{2} \times c = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

soit

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 M_{\text{Zn}}}{N_{\text{A}} \sqrt{3} a^2 c} \simeq 7140 \text{ kg.m}^{-3}$$

4. Étude de l'argent

- 1 Dans une maille usuelle cfc, on a quatre motifs, et dans une structure compacte on a tangence de 3 sphères comptant 4 rayons le long de la diagonale d'une face de cube, soit $4R = a\sqrt{2}$ et ainsi

$$R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 145 \text{ pm}$$

2

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \times M(\text{Ag})}{N_{\text{A}} a^3} \times \frac{1}{a^3} = 10510 \text{ kg.m}^{-3}$$

5. Étude du sodium

En cc, il y a deux motifs par maille et la condition de contact selon la grande diagonale du cube est $4R = a\sqrt{3}$. Comme de plus le volume vaut a^3 , on a

$$\rho = \frac{2 \times M}{N_{\text{A}} a^3} \simeq 0,904 \text{ g.cm}^{-3}$$

et donc la densité

$$d = 0,904$$

6. Masse volumique du zirconium α

Le même calcul que dans l'exercice précédent conduit à

$$\rho = 6,23 \text{ g.cm}^{-3}$$

7. Étude d'un alliage

- 1** D'après le cours, il y a les sites tétraédriques et octaédriques. On a vu (mais il faudrait savoir refaire les calculs le jour du concours) qu'il y avait 4 sites O de rayon $R_O = (\sqrt{2} - 1) R$ et 8 sites T de rayon $R_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) R$, où R est le rayon des atomes du réseau hôte.
- 2** Pour le zirconium, on obtient $R_O = 67$ pm et $R_T = 36$ pm, l'hydrogène est donc trop gros pour un site T mais peut occuper un site O.
- 3** Si les H sont situés dans les sites T, il y en a 8 par maille. On a déjà 4 motifs par maille, donc 4 Zr. La formule de l'alliage est donc ZrH_2 . C'est un alliage par insertion.

8. Monoxyde de fer

C'est une structure de type ionique de coordinence 6/6 dans laquelle les ions O^{2-} occupent les nœuds d'une structure cfc, les ions fer II occupant les sites octaédriques (voir figure du cristal $NaCl$ dans le cours, qu'il faut savoir reproduire!). On a vu qu'alors la condition de tangence imposait

$$2R_A + 2R_C = a$$

ce que les valeurs numériques proposées confirment puisque la somme double des rayons vaut 430 pm, qui est bien le paramètre de maille.

9. Chlorure d'ammonium

- 1** On a 1 molécule de NH_4Cl par maille soit $\rho = \frac{2M}{N_a a^3} = 1533$ kg/m³.
- 2** On a contact suivant la diagonale du cube soit $R(NH_4^+) + R(Cl^-) = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ soit

$$R(NH_4^+) = 148 \text{ pm}$$

- 3** La compacité du chlorure d'ammonium est alors donnée par

$$C = \frac{4\pi}{3a^3} (R(NH_4^+)^3 + R(Cl^-)^3) = 0,71$$

10. Allotropie du bromure d'ammonium

- 1** Pour une structure de type $NaCl$, on a contact suivant un côté du cube (structure cfc) et on a vu qu'alors $2R_A + 2R_C = a$ soit $R(Br^-) = 195$ pm
- 2** On a contact suivant la grande diagonale du cube (structure cc) et désormais $2R_A + 2R_C = a = a_1 \sqrt{3}$, soit $a_1 = \frac{a}{\sqrt{3}} = 398$ pm
- 3** Via la masse volumique, on a $\rho = \frac{M}{N_a a^3}$ soit $a_2 = 406$ pm. On a une erreur de 2 % à la hausse car lorsqu'on passe de la structure β à la structure α , la coordinence passe de 6 à 8 ...

11. Silicium

Le silicium cristallise dans la structure diamant, c'est-à-dire cfc avec occupation d'un site T sur deux, soit en tout 8 motifs par maille (4 en cfc, 4 en sites T). Le volume étant a^3 et en notant M la masse molaire du silicium, on obtient finalement la relation

$$\rho = \frac{8M}{N_A a^3} \quad \text{soit} \quad a = \sqrt[3]{\frac{8M}{\rho N_A}}$$

Comme de plus, le contact entre proches voisins s'exprime par la relation $8R = a\sqrt{3}$ d'après le cours, ainsi

$$R = \sqrt[3]{\frac{8M}{\rho N_A}} \frac{\sqrt{3}}{8} \simeq 118 \text{ pm}$$

Ce rayon est supérieur à celui du carbone, ce qui est conforme avec l'évolution des rayons dans la classification périodique vue en cours.

12. Carboglace

La maille cfc contient 4 motifs ce qui, comme dans l'exercice précédent, fournit

$$\rho = \frac{4M}{N_A a^3} \quad \text{soit} \quad a = \sqrt[3]{\frac{4M}{\rho N_A}} = 572 \text{ pm}$$

Les molécules les plus rapprochées le sont le long de la diagonale d'une face du cube, fournissant $a\sqrt{2} = 2d$ soit $d = 404 \text{ pm}$. Cette valeur est à peu près quatre fois plus grande que la distance interatomique ce qui montre que les molécules de dioxyde de carbone sont assez éloignées entre elles.

13. Le Fer, Mines-ponts 2001

1 Voir cours pour les dessins, la coordinence pour un atome de fer est de 8 dans la structure cc et de 12 dans la structure cfc.

2 La compacité χ d'une structure est définie comme le rapport du volume réellement occupé par les atomes au volume de la maille. Pour la structure cfc, on a $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ atomes par maille. Dans la structure cfc, on a contact des sphères le long de la diagonale d'une face du cube soit $4r = a\sqrt{2}$. Ainsi

$$\chi(cfc) = \frac{4 \times \frac{4\pi r^3}{3}}{a^3} = \frac{16\pi}{3} \frac{a^3 2\sqrt{2}}{4^3 a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

Pour la structure cc, on a $1 + 8 \times 1/8 = 2$ atomes par maille. On a contact suivant la diagonale du cube soit $4r = a\sqrt{3}$ soit

$$\chi(cc) = \frac{2 \times \frac{4\pi r^3}{3}}{a^3} = \frac{8\pi}{3} \frac{a^3 3\sqrt{3}}{4^3 a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

Le rapport vaut par conséquent

$$\frac{\chi(cfc)}{\chi(cc)} = \frac{\frac{\pi\sqrt{2}}{6}}{\frac{\pi\sqrt{3}}{8}} = \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} = 1,09$$

3 On place un fil de fer entre deux poteaux et on fait circuler un courant de forte intensité : par effet Joule, la température du fer s'élève jusqu'à dépasser les 910 °C et à ce moment-là, le fil se détend (la masse volumique diminue)...

4 Il y a 8 sites tétraédriques par maille (au centre de chaque cube de côté $a/2$) et 4 sites octaédriques par maille (au milieu des arêtes et au centre de la maille soit $1 + 12 \times 1/4 = 4$). Pour les schémas, voir le cours ...

5 Pour les sites octaédriques, on doit remplir les deux conditions suivantes

$$\begin{cases} 2(r_{Fe} + r_{TO}) &= a \\ 4r_{Fe} &= a\sqrt{2} \end{cases}$$

On trouve alors pour la taille maximale

$$r_{TO} = r_{Fe} \left(\frac{2}{\sqrt{2}} - 1 \right)$$

Pour le site tétraédrique, on a :

$$\begin{cases} (r_{Fe} + r_{TT}) &= a\sqrt{\frac{3}{16}} \\ 4r_{Fe} &= a\sqrt{2} \end{cases}$$

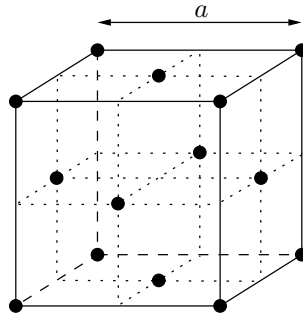
soit, en fonction de r_{Fe} ,

$$r_{TT} = r_{Fe} \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right)$$

6 Numériquement, on a $r_{TO} = 0,051$ nm et $r_{TT} = 0,027$ nm. Aucun des sites ne peut être occupé dans le cas d'un réseau régulier, s'il y a des déformations, le carbone ira *a priori* dans les sites octaédriques.

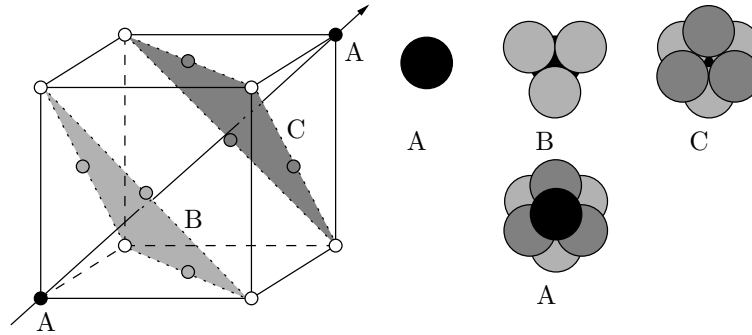
14. L'or, Mines-ponts MP 2009

1 Le réseau cubique à faces centrées est représenté par une maille conventionnelle cubique de paramètre de maille a .



Les atomes d'or, symbolisés par les points noirs, sont situés à chaque nœud du réseau : c'est-à-dire à chaque sommet du cube et au centre de chaque face.

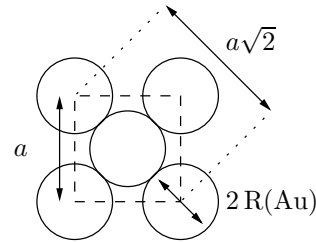
2 Une structure « compacte » correspond à l'empilement le plus dense possible d'atomes, considérés comme des sphères dures. Cette structure est obtenue lorsque le réseau est cubique à faces centrées ou hexagonal compact. Pour un réseau cubique à faces centrées, elle consiste en un empilement de plans atomiques denses (notés A , B , C) dans la direction parallèle à une diagonale de la maille. Le schéma ci-dessous met en évidence les plans B et C dans la maille cubique et montre la projection des atomes dans ces plans dans la direction indiquée par la flèche.



Les atomes sont tangents au niveau des diagonales d'une face. D'où

$$4 R(\text{Au}) = a\sqrt{2}$$

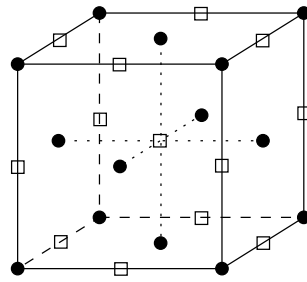
$$a = 2\sqrt{2} R(\text{Au})$$



Application numérique :

$$a \simeq 2 \times \frac{10}{7} \times 144 \simeq 20 \times 20,6 \simeq 412 \text{ pm}$$

3 Un site octaédrique est défini par six atomes de la maille. Dans la maille cubique à faces centrées, les sites octaédriques sont donc situés au centre de la maille et au milieu de chaque arête comme le montre le schéma de gauche.



□ site octaédrique

Ces sites peuvent accueillir un atome d'impureté, représenté en gris sur l'une des arêtes de la maille dans le schéma ci-dessus.

Le rayon R_i de cet atome vérifie l'inégalité

$$2(R(\text{Au}) + R_i) \leq a$$

$$\text{avec } a = 2\sqrt{2} R(\text{Au})$$

soit

$$R_i \leq R(\text{Au}) (\sqrt{2} - 1) \simeq 144 \left(\frac{10}{7} - 1 \right) \simeq 61,7 \text{ pm}$$

Le rayon atomique du nickel vaut $R(\text{Ni}) = 124 \text{ pm}$. **Le nickel est trop gros pour occuper un site en insertion.**

4 Comme le nickel ne peut être présent dans des sites interstitiels, il substitue des atomes d'or sur leurs propres sites. Ce type d'alliage est appelé **solution solide de substitution**.

La substitution de l'or par le nickel ne se fait pas aléatoirement mais de façon périodique. La solution solide est dite ordonnée.

5 Comme dessiné ci-contre, la maille cubique de l'alliage contient

- huit atomes de nickel aux sommets, chacun étant partagé entre huit mailles, soit
 $8 \times 1/8 = 1$ atome de nickel ;
- six atomes d'or situés au centre des faces, chacun étant partagé entre deux mailles, soit

$$6 \times 1/2 = 3 \text{ atomes d'or.}$$

La solution solide ordonnée a donc pour formule NiAu_3 . la masse volumique ρ' est le rapport de la masse m_{at} des atomes d'une maille sur le volume V de cette maille.

$$m_{\text{at}} = \frac{M(\text{Ni}) + 3 M(\text{Au})}{\mathcal{N}_a} \quad \text{et} \quad V = a'^3$$

soit

$$\rho' = \frac{M(\text{Ni}) + 3 M(\text{Au})}{\mathcal{N}_a a'^3}$$

d'où

$$a' = \left(\frac{M(\text{Ni}) + 3 M(\text{Au})}{\mathcal{N}_a \rho'} \right)^{1/3}$$

6 Pour la maille d'or pur, on a une relation similaire entre a (défini précédemment) et la masse volumique ρ du métal. Par un raisonnement similaire à celui de la question 7, on trouve qu'une maille CFC d'or pur contient quatre atomes d'or,

$$a = \left(\frac{4 M(\text{Au})}{\mathcal{N}_a \rho} \right)^{1/3}$$

d'où

$$\frac{a'}{a} = \left(\frac{M(\text{Ni}) + 3 M(\text{Au})}{4 M(\text{Au})} \frac{\rho}{\rho'} \right)^{1/3}$$

Application numérique :

$$\frac{a'}{a} \simeq \left(\frac{58 + 3 \times 197}{4 \times 197} \times \frac{100}{90} \right)^{1/3}$$

$$\frac{a'}{a} \simeq \left(\frac{60 + 3 \times 200}{4 \times 200} \times \frac{100}{90} \right)^{1/3} \simeq \left(\frac{220}{800} \times \frac{10}{3} \right)^{1/3} \simeq \left(\frac{2200}{2400} \right)^{1/3} \simeq 0,92^{1/3}$$

Pour trouver la valeur de la racine cubique, il faut procéder par dichotomie car la fonction cube est strictement croissante (rappelons en effet que l'épreuve de chimie MP s'effectue sans calculatrice!).

Pour $y = 0,95 = x^{1/3}$, $y^3 = 0,857 = x$. Pour $y = 0,97 = x^{1/3}$, $y^3 = 0,913 = x$. Pour $y = 0,99 = x^{1/3}$, $y^3 = 0,970 = x$.

Donc pour $x = 0,92$, $x^{1/3} \simeq 0,97$ d'où $a'/a \simeq 0,97$

$$a' \simeq 398 \text{ pm}$$

