

## Chapitre 22 - Cristallographie

### Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I. Différents types de solides</b>	<b>2</b>
1. Deux catégories de solides . . . . .	2
2. Propriétés des deux catégories de solides . . . . .	2
3. Allotropes . . . . .	2
<b>II. Le modèle du cristal parfait</b>	<b>2</b>
1. Description : motif, réseau et maille . . . . .	2
2. Caractéristiques d'une maille : population, coordinence, compacité, masse volumique . . . . .	4
3. Au delà du modèle : le cristal réel . . . . .	7
<b>III. Les sites d'insertion de la maille CFC</b>	<b>7</b>
1. Sites octaédriques . . . . .	7
2. Sites tétraédriques . . . . .	8
<b>IV. Modèle des sphères identiques empilées</b>	<b>9</b>
1. Deux types d'empilements compacts . . . . .	9
2. Structure cristallographique correspondante . . . . .	10
3. Retour sur les sites <b>T</b> et <b>O</b> avec le point de vue compact . . . . .	10
<b>V. Nature des liaisons : différents types de cristaux</b>	<b>11</b>
1. Types de cristaux . . . . .	11
2. Cas particulier des cristaux métalliques . . . . .	11

### Introduction

Comment les atomes s'organisent-ils dans la matière solide ? C'est à cette question que répond la cristallographie, en étudiant l'ordre précis des structures cristallines. Cette connaissance est loin d'être abstraite : elle permet par exemple d'optimiser les semi-conducteurs ou de concevoir des médicaments parfaitement adaptés à leur cible.



## I. Différents types de solides

### 1. Deux catégories de solides

- **Solides cristallins** : composés de la répétition ordonnée et périodique d'entités de base (atomes, molécules ou ions).  
Un solide cristallin peut être soit **monocristallin**, donc constitué d'un seul bloc périodique, soit **polycristallin**, donc constitué de plusieurs blocs monocristallins collés les uns aux autres sans ordre.
- **Solides amorphes (ou vitreux)** : les entités de base sont distribuées au hasard.  
Exemples : le verre, les plastiques mous, les solides obtenus par refroidissement brutal du liquide (trempage) comme la lave...

Enfin, certains matériaux sont **semi-cristallins**, c'est-à-dire composés de zones cristallines et de zones amorphes. C'est le cas de nombreux polymères (donc de presque tous les plastiques).

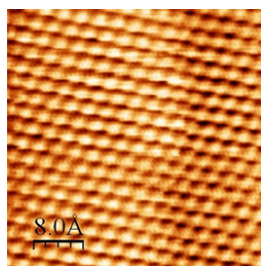


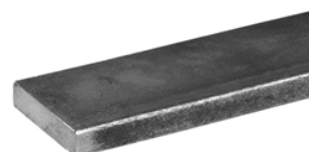
Image par microscopie à effet tunnel d'un cristal d'or. On y voit l'arrangement régulier des atomes.



Blocs monocristallins de pyrite  $FeS_2(s)$  (maille cubique). Ils sont ainsi à l'état naturel.



Assemblage polycristallin de pyrite  $FeS_2(s)$ .



Morceau de fer  $Fe(s)$  usiné, les blocs monocristallins sont trop petits pour être vus.

Un même matériau peut exister sous forme cristalline ou amorphe. Par exemple la glace  $H_2O(s)$  est la plupart du temps cristalline, mais peut être obtenue amorphe par refroidissement brutal d'eau liquide.

### 2. Propriétés des deux catégories de solides

#### . Propriété des solides cristallins

La température de fusion est « nette » : chauffé sous pression constante, il fond en maintenant sa température constante.

Par exemple sous 1 bar la glace fond à  $0^\circ C$  exactement.

#### . Propriété des solides amorphes

Un solide amorphe ne fond pas à une température précise : il y a une zone de transition en température dans laquelle il devient de plus en plus visqueux.

### 3. Allotropes

Un solide cristallin peut exister sous différentes formes cristallines, c'est-à-dire avec une géométrie différente de répétition de ses entités élémentaires. On parle de variétés allotropiques.

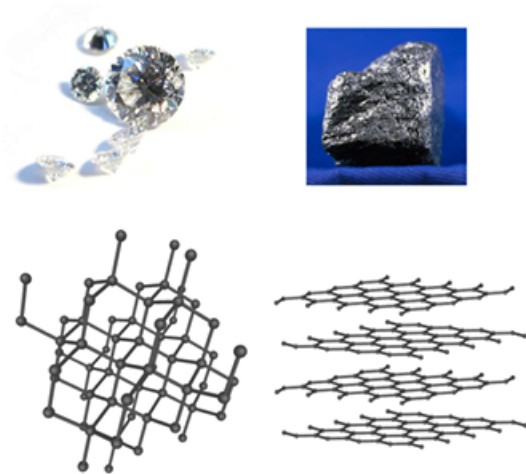
## II. Le modèle du cristal parfait

Nous décrivons ici le modèle du cristal parfait, qui correspond à un bloc monocristallin parfait, donc sans défaut dans sa structure. Nous verrons l'existence de défauts dans la partie 3.

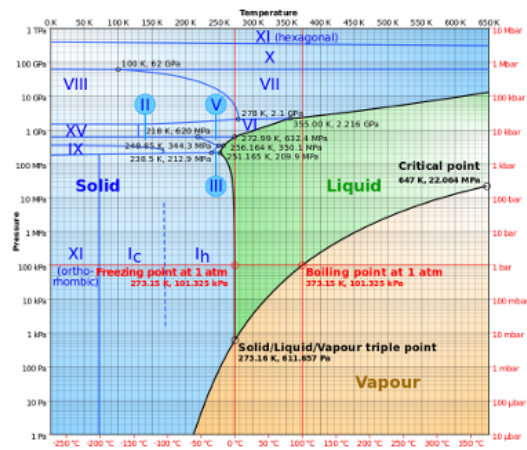
### 1. Description : motif, réseau et maille

#### . Structure cristalline

$$\text{Structure cristalline} = \text{réseau} + \text{motif}$$

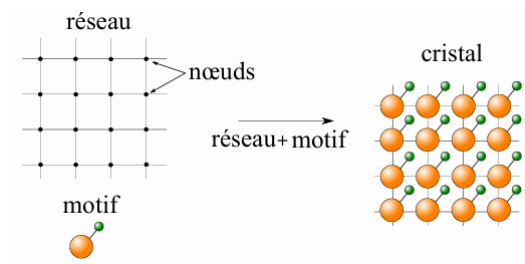


Ci-dessus, le diamant et le graphite sont deux variétés allotropiques du carbone solide  $C_{(s)}$  : leurs structures cristallographiques sont différentes, et par conséquent leurs propriétés macroscopiques également.



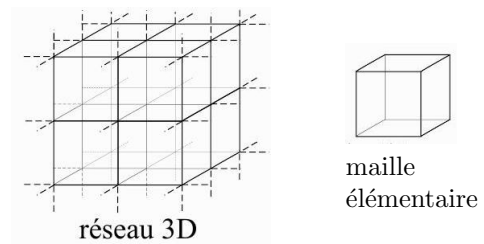
Ci-dessous, diagramme de phase de l'eau, représentant ses différents états en fonction de la température  $T$  et pression  $p$ . Sous forme solide elle existe sous une dizaine de variétés allotropiques différentes.

- Le **réseau** est un ensemble de points obtenus par translation périodique, et qui pave tout l'espace. Les points sont appelés les nœuds du réseau.
- Le **motif** est ce qui occupe chaque nœud du réseau : cela peut être un atome, une molécule, un ou des ions...



. Maille

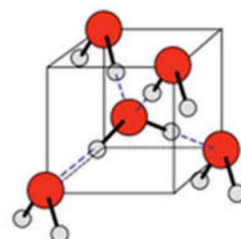
La **maille** (élémentaire) est un volume minimal qui, par répétition, permet de paver tout l'espace. En 3D, elle est de forme parallélépipédique.



Structure cristalline= réseau + motif = assemblage de mailles parallélépipédiques

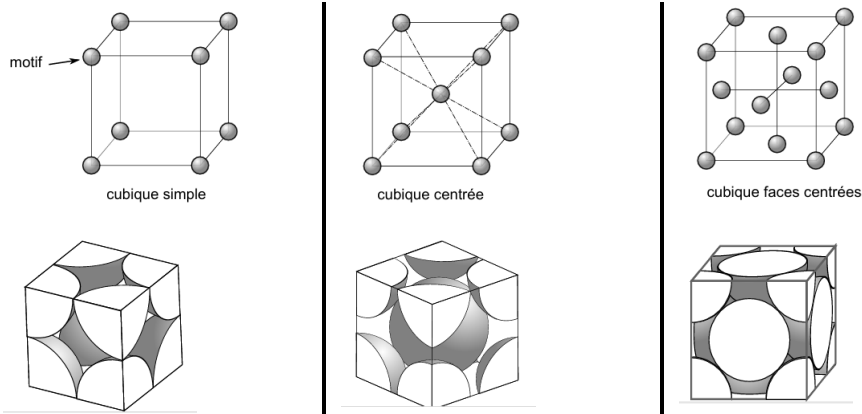
Il existe plusieurs types de réseaux.

Ci-contre cristal de glace (variété allotropique  $I_c$ ) : on a représenté une unique maille. Le motif élémentaire est une molécule de  $H_2O$ .

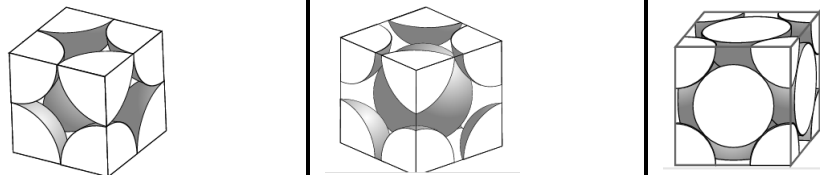


. Trois exemples à connaître de mailles étudiées dans ce chapitre

représentation écartée :



représentation compacte :



**Exemple :** Sous 1 bar, le fer cristallise sous forme cubique centrée pour  $T \leq 910^\circ\text{C}$ , puis cubique face centrée entre  $910^\circ\text{C}$  et  $1394^\circ\text{C}$ . Ses propriétés ne sont alors pas les mêmes (masse volumique par exemple).

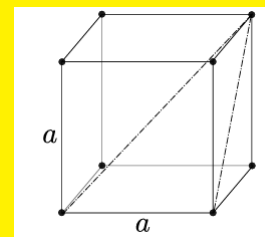
## 2. Caractéristiques d'une maille : population, coordinence, compacité, masse volumique

. Un peu de géométrie

### Exercice 1

**Énoncé :**

Considérons un cube de côté  $a$ . Donner le nombre de faces, d'arêtes, de sommets, l'aire d'une face, le volume, la longueur de la diagonale d'une face, la longueur de la diagonale du cube.



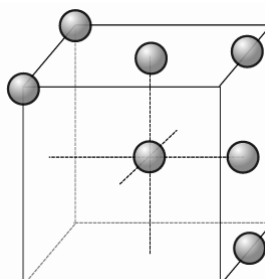
**Correction :**

- Nombre de faces : 6 , d'arêtes : 12 , de sommets : 8
- Aire d'une face :  $a^2$  et volume :  $a^3$
- Longueur de la diagonale d'une face :  $a\sqrt{2}$
- Longueur de la diagonale du cube :  $a\sqrt{3}$

. Population d'une maille

La population  $N$  d'une maille est le nombre de motifs appartenant en propre à la maille. Cela signifie qu'un motif partagé entre plusieurs mailles compte comme une certaine fraction :

- situé au centre : compte pour 1
- situé sur une face : compte pour  $1/2$
- situé sur une arête : compte pour  $1/4$
- situé sur un sommet : compte pour  $1/8$



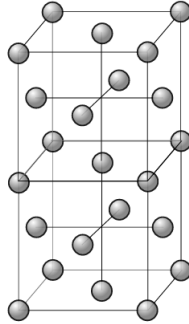
**Savoir faire - Exercice 2**  
**Déterminer la population pour une structure fournie**

**Énoncé :** Quelle est la population d'une maille CFC ?

**Correction :**  
 $N = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4.$

**. Coordination**

On considère un motif fixé. Sa coordination est le **nombre de ses plus proches voisins**.



**Savoir faire - Exercice 3**  
**Déterminer la coordination pour une structure fournie**

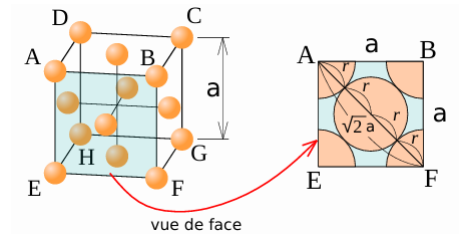
**Énoncé :** En s'aidant de la figure ci-dessus, donner la coordination d'un motif d'une maille CFC ?

**Correction :** 12

**. Compacité**

La compacité est égale au rapport du volume occupé par les entités (les atomes, ions...) par le volume total. Pour l'évaluer, on considère :

- Que le motif (atome ou ion) est une sphère de rayon  $r$  donné.
- Que deux sphères voisines sont au contact l'une avec l'autre (ce qui permet d'exprimer  $r$  en fonction de  $a$ ).



Ci-contre, un exemple sur une maille CFC.

**Savoir faire - Exercice 4**  
**Déterminer la compacité pour une structure fournie ; Relier le rayon au paramètre d'une maille donnée**

**Énoncé :**

1. Identifier les sphères en contact pour le CFC. Traduire cette relation en  $a$  et  $r$ . Isoler  $r$ .
2. Exprimer la compacité du CFC comme :

$$C = \text{nombre d'atomes par maille (la population } N) \times \frac{\text{volume d'un motif } \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{\text{volume d'une maille } (a^3)}$$

**Correction :**

1. Le contact se fait sur la diagonale d'une face. Alors  $\sqrt{2}a = 4r$ , donc  $r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$

$$2. C = \frac{N \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{12 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

. Masse volumique

La masse volumique d'un solide cristallin,  $\rho = \frac{m}{V}$ , est donnée par la masse contenue dans une maille divisée par le volume d'une maille.

Dans le cas d'une maille contenant un seul type de motifs :

$$\rho = \frac{N \times m_{\text{un motif}}}{a^3}$$

**Savoir faire - Exercice 5**

**Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.**

**Énoncé :**

- Exprimer la masse d'un unique atome en fonction de sa masse molaire  $M$  et de  $N_A$ .
- Donner l'expression de la masse volumique  $\rho$  pour une maille CFC d'atomes de fer, en fonction de  $a$ ,  $N_A$  et  $M_{\text{Fe}}$ . La masse volumique du fer  $\gamma$  (de type CFC) est de  $8,21 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ . En déduire la valeur du paramètre de maille  $a$ .

On donne  $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

**Correction :**

- $m = \frac{M}{N_A}$
- $\rho = \frac{4 \times \frac{M_{\text{Fe}}}{N_A}}{a^3}$ . On isole  $a = 356 \text{ pm}$ . Puis  $r = 126 \text{ pm}$ .

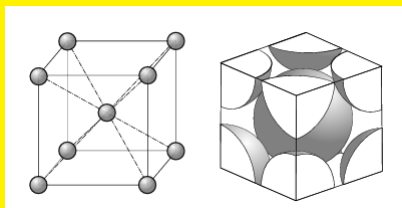
**Exercice 6**

**Énoncé :** On considère du fer  $\alpha$ , qui cristallise selon un réseau cubique centré. On note  $a$  l'arête de la maille élémentaire, et  $r$  le rayon d'un atome de fer. On donne  $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

- Faire le schéma d'une maille cubique centrée.
- Donner la population d'une maille, la coordinence de chaque atome, et la compacité de cette structure.
- Donner l'expression de la masse volumique  $\rho$  en fonction de  $a$ ,  $N_A$  et  $M_{\text{Fe}}$ .
- La masse volumique du fer  $\alpha$  est de  $7,95 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ . En déduire la valeur du paramètre de maille  $a$ . En déduire le rayon d'un atome de fer dans cette structure.

**Correction :**

- Vue simple et vue compacte :



- ★ Population :  $N = 8 \times \frac{1}{8} + 1$  donc  $N = 2$ .

★ Coordinence : on peut prendre l'atome au centre de la maille. Il touche 8 autres atomes. Donc la **coordinence est de 8**.

★ Compacité  $C = \frac{N \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$  avec  $N = 2$  ici.

Il faut trouver la relation entre  $r$  et  $a$ . Contact selon la grande diagonale du cube, donc  $a\sqrt{3} = 4r$ , d'où  $r = a\sqrt{3}/4$ .

On remplace :  $C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \sqrt{3}^3 a^3}{4^3 a^3}$  d'où  $C = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 0,68$ .

- Masse volumique  $\rho = \frac{Nm_1 \text{ atome}}{a^3}$  soit  $\rho = \frac{2M_{\text{Fe}}}{N_A a^3}$ .

- On isole  $a = \left( \frac{2M_{\text{Fe}}}{N_A \rho} \right)^{1/3} = 286 \text{ pm}$ .

Puis  $r = 124 \text{ pm}$ .

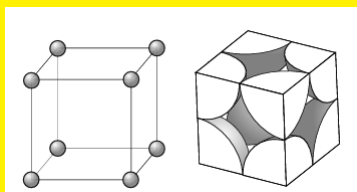
## Exercice 7

**Énoncé :** On considère du polonium  $\alpha$ , qui cristallise selon un réseau cubique simple. On note  $a$  l'arête de la maille élémentaire, et  $r$  le rayon d'un atome de polonium. On donne  $M_{\text{Po}} = 209 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

1. Faire le schéma d'une maille cubique simple.
2. Donner la population d'une maille, la coordinnence de chaque atome, et la compacité de cette structure.
3. Donner l'expression de la masse volumique  $\rho$  en fonction de  $a$ ,  $N_A$  et  $M_{\text{Po}}$ .
4. La masse volumique du polonium  $\alpha$  est de  $9,2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ . En déduire la valeur du paramètre de maille  $a$ . En déduire le rayon d'un atome de polonium dans cette structure.

**Correction :**

1. Vue simple et compacte :



2.  $\star$  Population :  $N = 8 \times \frac{1}{8}$  donc  $N = 1$ .

$\star$  Coordinnence : on prend un atome sur un sommet. Il touche 6 autres atomes (il faut imaginer les atomes au bout de chaque arête). Donc la **coordinnence est de 6**.

$\star$  Compacité  $C = \frac{N \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3}$  avec  $N = 1$  ici.

Il faut trouver la relation entre  $r$  et  $a$ . Contact selon une arête, donc  $a = 2r$ , d'où  $r = a/2$ .

On remplace :  $C = \frac{\frac{4}{3}\pi a^3}{2^3 a^3}$  d'où  $C = \frac{\pi}{6} = 0,52$ .

3. Masse volumique  $\rho = \frac{N m_{1 \text{ atome}}}{a^3} = \frac{M_{\text{Po}}}{N_A a^3}$ .

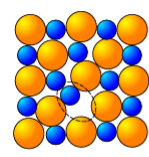
4. On isole  $a = \left(\frac{M_{\text{Po}}}{N_A \rho}\right)^{1/3} = 335 \text{ pm}$ .

Puis  $r = 168 \text{ pm}$ .

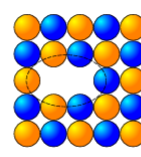
### 3. Au delà du modèle : le cristal réel

Le modèle du cristal parfait est un modèle! Un cristal réel s'en écarte toujours, par la présence de défauts (cf exemples ci-contre).

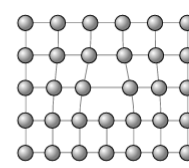
Enfin, rappelons qu'un solide est rarement un bloc monocristallin, encore moins infini, mais est constitué d'un grand nombre de tels blocs arrangés entre eux aléatoirement.



Déplacement



Lacune



Dislocation

## III. Les sites d'insertion de la maille CFC

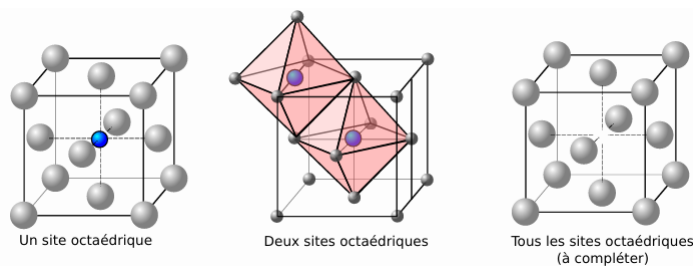
La compacité d'une structure n'est pas de 100%  $\Rightarrow$  on peut insérer d'autres atomes dans les espaces vides. Pour les métaux, c'est un des deux moyens d'obtenir un alliage.

Ici nous étudions les sites d'insertions dans le cas de la maille CFC seulement. Il y a bien sûr des sites similaires pour les autres mailles.

### 1. Sites octaédriques

Un site octaédrique se situe au centre d'un octaèdre défini par six atomes de la maille.

Dans une maille CFC, il y en a un au centre de la maille, et un au centre de chaque arête. Ces derniers sont partagés chacun entre 4 mailles.



### Savoir faire - Exercice 8

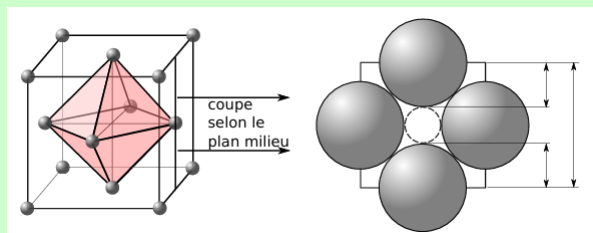
#### Localiser, dénombrer les sites octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité

##### Énoncé :

1. Compléter tous les sites octaédriques du schéma ci-dessus.
2. Combien y a-t-il de sites octaédriques par maille ?

L'habitabilité d'un site est la taille de ce site, que l'on indique en donnant le rayon de la plus grande sphère entrant dans le site.

3. En vous appuyant sur le schéma ci-dessous, donner le rayon  $r_O$  d'un site octaédrique en fonction de  $a$  et de  $r$  (rayon des atomes de la maille), puis en fonction de  $r$  seulement.



##### Correction :

2. 1 au centre, et  $12 \times 1/4 = 3$  pour les arêtes, donc 4 .

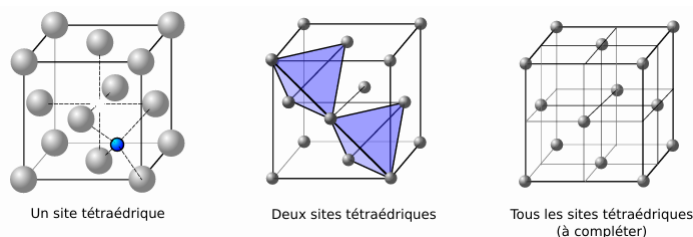
3. On a  $a = 2r_0 + 2r$ , donc  $r_0 = \frac{a}{2} - r$ .

D'autre part on sait que pour la CFC  $r = \frac{\sqrt{2}a}{4}$ , donc  $r_0 = \frac{2r}{\sqrt{2}} - r = r(\sqrt{2} - 1) = 0,414r$ .

## 2. Sites tétraédriques

Un site tétraédrique se situe au centre d'un tétraèdre défini par quatre atomes de la maille.

On peut découper une maille CFC en huit petits cube de côté  $a/2$ . Il y a un site tétraédrique au centre de chacun.



## Savoir faire - Exercice 9

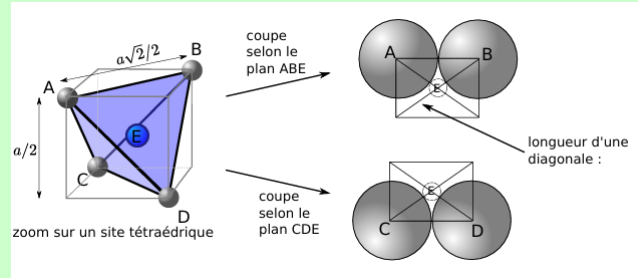
## Localiser, dénombrer les sites tétraédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité

## Énoncé :

1. Compléter tous les sites tétraédriques du schéma ci-dessus.
2. Combien y a-t-il de sites tétraédrique par maille ?

L'habitabilité d'un site est la taille de ce site, que l'on indique en donnant le rayon de la plus grande sphère entrant dans le site.

3. En vous appuyant sur le schéma ci-dessous, donner le rayon  $r_T$  d'un site tétraédrique en fonction de  $a$  et de  $r$  (rayon des atomes de la maille), puis en fonction de  $r$  seulement.



## Correction :

2. 8

3. Contact le long de la diagonale d'un petit cube : on a  $r + r_T = \frac{\text{grande diagonale du cube}}{4} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ .

Donc  $r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r$ .

D'autre part on sait que pour la CFC  $r = \frac{\sqrt{2}a}{4}$ , donc  $r_T = \left( \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) r = 0,225r$ .

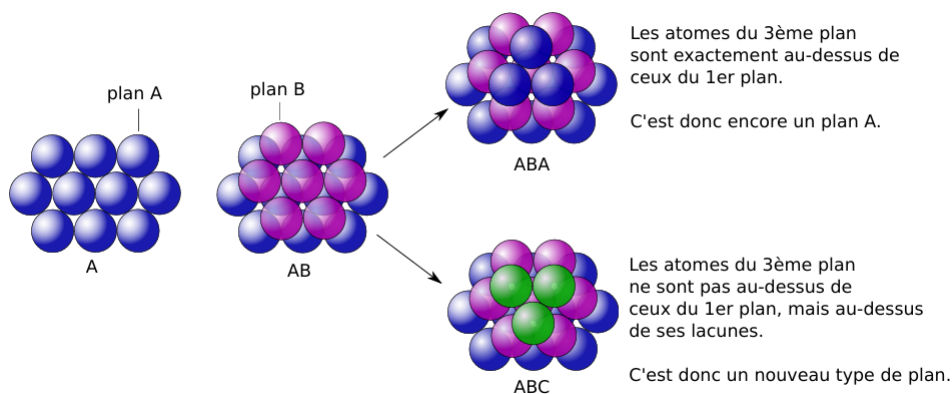
## IV. Modèle des sphères identiques empilées

## 1. Deux types d'empilements compacts

## . Description en sphères dures

On considère ici les atomes comme des sphères de rayon  $r$  (appelé rayon métallique dans le cas d'un métal). On s'intéresse alors à la façon dont ces sphères peuvent s'empiler de façon à maximiser la compacité de l'édifice. Ceci permet d'avoir un autre point de vue sur les cristaux métalliques.

- ▷ Étape 1 : on commence par un plan de sphères toutes accolées. C'est le plan A.
- ▷ Étape 2 : on ajoute un plan par dessus, appelé plan B. Il n'y a qu'un seul moyen de le faire.
- ▷ Étape 3 : on ajoute un troisième plan. Il y a deux possibilités :



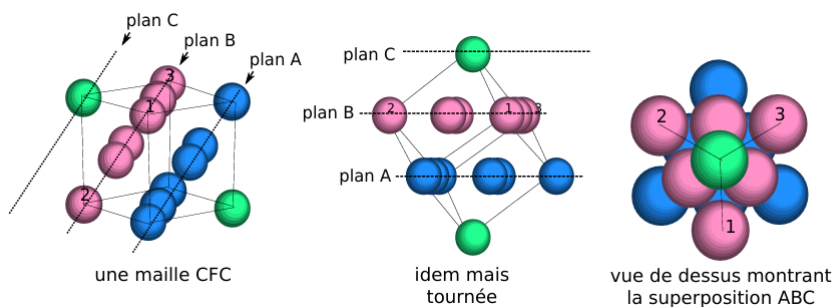
**. Conclusion**

Il y a deux types d'empilements compacts : **l'empilement ABA**, et **l'empilement ABC**.

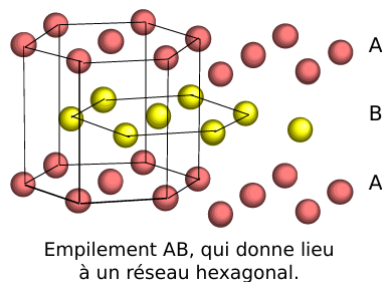
On peut montrer que ces empilements de sphères identiques sont ceux qui maximisent la compacité  $C$  (théorème mathématique démontré en 2014).

**2. Structure cristallographique correspondante**

**Commençons par l'empilement ABC** : l'image ci-dessous montre qu'il correspond à une maille CFC.



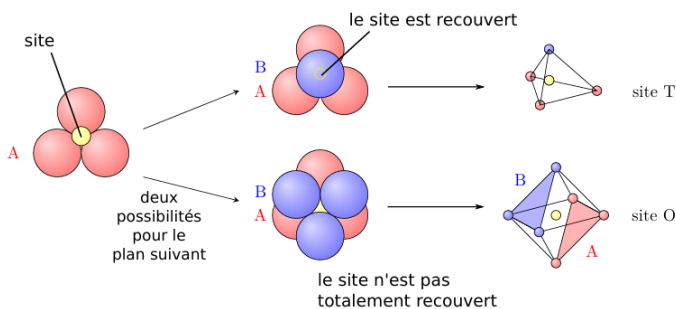
**Passons à l'empilement AB** : Il correspond à une structure dite « hexagonale compacte », pas au programme.



Dans les deux cas la compacité est maximale, égale à  $C = 0,74$  (voir ex 4 pour le CFC).

**3. Retour sur les sites T et O avec le point de vue compact**

Autre point de vue sur les sites d'insertion : il s'agit de l'espace laissé vide entre les plans d'empilement de sphères.



## V. Nature des liaisons : différents types de cristaux

### 1. Types de cristaux

On classe les cristaux en fonction du type de liaison qui les maintiennent.

Savoir - Relier nature d'une liaison et propriétés macroscopiques des solides correspondants				
	Cristaux métalliques	Cristaux ioniques	Cristaux macrocovalents	Cristaux moléculaires
Exemples	Fe <sub>(s)</sub> , Ca <sub>(s)</sub> , Zn <sub>(s)</sub>	NaCl <sub>(s)</sub> , KOH <sub>(s)</sub>	Diamant, Si <sub>(s)</sub> , Ge <sub>(s)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> , I <sub>2(s)</sub> , CO <sub>2(s)</sub>
Type de liaisons	Métallique (électrons délocalisés)	Ionique (entre anion et cation)	Covalente	De Van der Waals, plus forte si liaison H
Température de fusion	Élevée ( ~ 10 <sup>3</sup> °C )	Assez élevée ( ~ 10 <sup>2</sup> – 10 <sup>3</sup> °C )	Élevée ( ~ 10 <sup>3</sup> °C )	Faible ( ≲ 100°C )
Propriétés mécaniques	Dur, malléable, ductile	Dur mais cassant	Dur et peu malléable	Fragile
Propriétés électriques	Conducteur	Isolant	Le plus souvent isolant	Isolant
Propriétés de solubilité	Insoluble	Très soluble dans les solvants polaires	Insoluble	Très soluble dans un solvant adéquat

### 2. Cas particulier des cristaux métalliques

La liaison métallique est une liaison covalente (= par partage d'électrons) délocalisée (le partage a lieu entre tous les atomes). Les électrons délocalisés sont appelés électrons de conduction. Ils se déplacent librement et « soudent » le réseau d'atomes.

En pratique les atomes gardent leurs électrons de cœur, et mettent en commun un ou deux de leurs électrons de valence.

<b>Exercice 10</b>
<b>Énoncé :</b> Pour pouvoir faire ceci que dire de leur électronégativité? Où sont-ils situés dans la classification?
<b>Correction :</b> Peu électronégatif (sinon ils garderaient leurs électrons). À gauche dans la classification.

Savoir - Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux	
<p>Les métaux sont électronégatifs. Ils se trouvent donc globalement à gauche dans la classification périodique.</p>	

