

Essentiels de MPSI *Cristallographie*

Dans ce document, nous utilisons l'approximation des sphères dures : les atomes assemblés dans une structure cristalline sont assimilés à des sphères dures, c'est-à-dire des volumes définis par un rayon, impénétrables et non déformables.

1 - Modèle du cristal parfait

- ★ Un **solide cristallin** est un assemblage d'entités (atomes, molécules ou ions) caractérisé par une structure se répétant périodiquement dans les trois directions de l'espace. Il est ordonné sur des distances très grandes par rapport à la distance interatomique.
- ★ Un **cristal parfait** est décrit par une maille qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace. L'étude d'une maille permet de connaître les propriétés de l'ensemble du cristal. On se limite ici aux mailles cubiques, décrites par leur paramètre de maille (longueur d'une arête) noté a .
- ★ La **population** de la maille est le nombre d'entités (atomes, molécules ou ions) par maille, on la note en général N .
- ★ La **coordinnence** d'un atome est le nombre de ses plus proches voisins.
- ★ La **compacité** \mathcal{C} d'un solide cristallisé est la fraction de volume occupée par la matière en considérant les atomes et les ions comme des sphères dures :

$$\mathcal{C} = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}}$$

elle est toujours inférieure à l'unité et si $\mathcal{C} \gtrsim 0,74$, l'empilement est dit compact.

- ★ La **masse volumique** ρ d'un cristal est assimilée à la masse volumique d'une de ses mailles :

$$\rho = \frac{1}{\mathcal{N}_A \mathcal{V}} \sum_i N_i \cdot M_i$$

où \mathcal{N}_A la constante d'Avogadro, \mathcal{V} (souvent $= a^3$) le volume de la maille, N_i et M_i respectivement le nombre par maille et la masse molaire de l'entité i (atome, molécule ou ion).

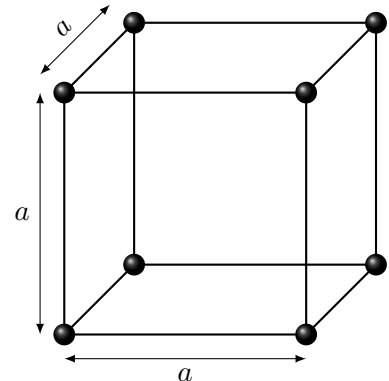
Remarque : Les solides cristallins sont à opposer aux solides amorphes qui sont des assemblages d'entités (atomes, molécules ou ions) n'ayant pas d'ordre à grande distance et ne comportant donc pas de structure périodique (verre par exemple).

2 - Description des empilements

Pour les calculs de compacité, on assimile dans cette partie les entités à des atomes modélisés par des sphères dures de rayon R .

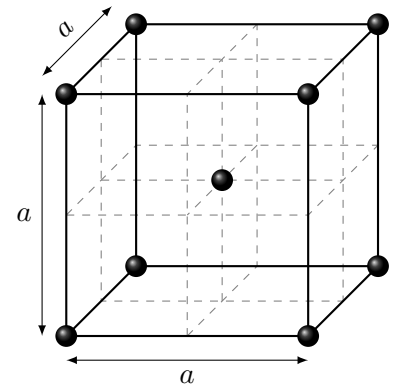
★ Cubique simple

- Description : les entités sont positionnées sur les sommets du cube.
- Population : il y a 8 entités sur les sommets, chacune appartenant à 7 autres mailles, soit $N = 1$.
- Coordinnence : chaque entité se trouve au centre d'une bipyramide à base carrée donc la coordinnence vaut 6.
- Compacité : deux sphères sont en contact le long d'une arête, soit $a = 2R$. Ainsi $\mathcal{C} = \frac{4\pi R^3}{3a^3} = \frac{\pi}{6} \simeq 0,52$ (non compact).
- Masse volumique : elle est donnée par $\rho_X = \frac{M_X}{\mathcal{N}_A a^3}$.



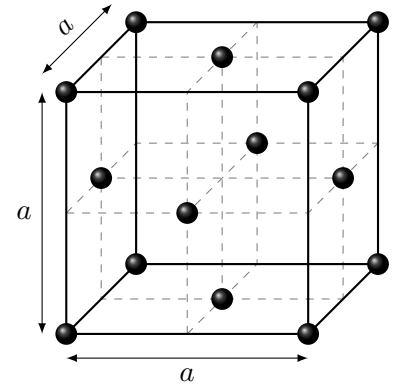
★ Cubique centré

- Description : les entités sont positionnées sur les sommets et au centre du cube.
- Population : il y a 8 entités aux sommets partagées par 7 autres mailles et une entité au centre appartenant à la maille en propre, soit $N = 2$.
- Coordinence : elle est la même pour les atomes des sommets et ceux aux centres et vaut donc 8.
- Compacité : deux sphères sont en contact le long d'une grande diagonale, soit $\sqrt{3}a = 4R$. Ainsi $\mathcal{C} = 2 \frac{4\pi R^3}{3a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \simeq 0,68$ (non compact).
- Masse volumique : elle est donnée par $\rho_X = \frac{2M_X}{N_A a^3}$.



★ Cubique à faces centrées

- Description : les entités sont positionnées sur les sommets et au centre de chaque face du cube.
- Population : il y a 8 entités aux sommets partagées par 7 autres mailles et 6 entités aux centres des faces partagées chacune par une autre maille, soit $N = 4$.
- Coordinence : elle est de 12.
- Compacité : deux sphères sont en contact le long d'une diagonale d'une face, soit $\sqrt{2}a = 4R$. Ainsi $\mathcal{C} = 4 \frac{4\pi R^3}{3a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74$.
- Masse volumique : elle est donnée par $\rho_X = \frac{4M_X}{N_A a^3}$.



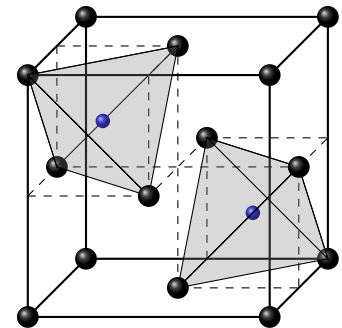
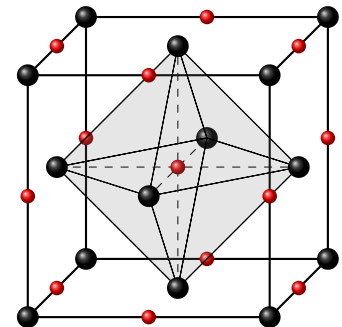
À l'intérieur de ces structures de base, il est possible d'insérer d'autres entités dans ce que l'on nomme des sites cristallographiques. On étudie ceux de la structure cubique face centrée qui sont les plus importants.

Les sites octaédriques correspondent au volume disponible entre six atomes formant un octaèdre. Ils sont représentés en rouge sur le schéma. Dans une maille, il y en a 4 (12 sur les arêtes, partagés par 3 autres mailles chacun et un au centre). L'habitabilité r_o est le rayon maximal de la sphère qu'il est possible d'insérer au centre de l'octaèdre sans déformer la structure et on a :

$$r_o = (\sqrt{2} - 1) R \simeq 0,41R$$

Les sites tétraédriques correspondent au volume disponible entre l'atome d'un sommet de la maille et les trois atomes tangents placés au centre des faces passant par ce sommet. Ces positions correspondent aux centres des huit cubes d'arête $a/2$, il y en a donc 8 dans une maille. Deux d'entre eux sont représentés en bleu sur le schéma. L'habitabilité r_t est donnée par :

$$r_t = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) R \simeq 0,22R$$



3 - Types de solides

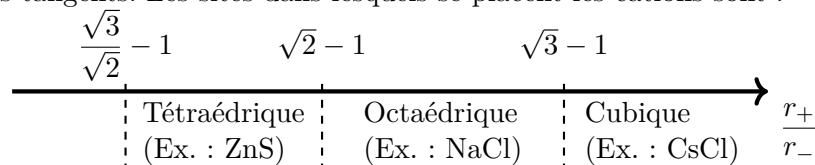
★ Cristaux métalliques

- Structure : empilement régulier de cations au sein d'un gaz d'électrons partagé entre tous les atomes de la structure (modèle de Drüde).
- Cohésion : liaisons métalliques fortes ($100 - 800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) qui ne présentent aucune orientation privilégiée et ne sont pas localisées.
- Propriétés : matériaux ductiles et malléables, masse volumique élevée, grande conductivité électrique et thermique, réducteurs (donnant des cations).

★ Cristaux ioniques

- Structure : empilement régulier et neutre de sphères chargées (les ions) caractérisées par un volume et une charge. Un ion de signe donné n'a pour plus proche voisin que des ions de signe opposé donc la coordinence est nécessairement calculée par rapport aux ions de charge opposée.
- Cohésion : interaction Coulombienne ($100 - 600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) non directionnelle mais localisée.
- Propriétés : matériaux fragiles, très faible conductivité électrique et thermique, capables de se solubilier dans les liquides polaires.

Remarque : (hors programme) Il existe plusieurs types de cristaux ioniques, caractérisés par des dispositions bien définies des ions. Dans le cas d'une structure AB (deux éléments), le type de disposition dépend de la valeur du rapport $\frac{r_+}{r_-}$ (souvent < 1) des rayons cationique et anionique de sorte à ce que deux ions de même charge ne soient jamais tangents. Les sites dans lesquels se placent les cations sont :



★ Cristaux covalents

- Structure : empilement régulier d'atomes neutres
- Cohésion : liaisons covalentes fortes ($200 - 800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), directionnelles et localisées qui ne présentent aucune orientation privilégiée et ne sont pas localisées.
- Propriétés : matériaux durs, faible conductivité électrique et thermique (en général) mais qui augmente fortement à la fusion, température de fusion élevée.

Remarques :

- ① L'exemple typique de solide covalent est le diamant dans lequel tous les atomes de carbone sont au centre d'un tétraèdre (4 liaisons covalentes). Cette configuration est obtenue à partir d'une structure cubique face centrée dans laquelle un site tétraédrique sur deux est peuplé.
- ② Un autre exemple de structure solide à base de carbones est la graphite. Dans ce cas, les atomes de carbones sont organisés par plans de structure hexagonale (chaque atome de carbone est lié à trois autres par des liaisons de type covalent) et les plans sont liés entre eux par des liaisons de type Van der Waals. Cette variété allotropique du carbone possède une très grande conductivité dans chacun des plans (graphène).

★ Cristaux moléculaires

- Structure : empilement régulier de molécules.
- Cohésion : liaisons faibles de type Van der Waals ($5 - 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ou hydrogène ($10 - 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- Propriétés : matériaux fragiles et peu durs, masse volumique faible, isolants électriques et thermiques.

Remarque : Un exemple typique de cristal moléculaire est l'eau sous forme de glace. Les molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes. L'eau solide possède une multitude de variétés allotropiques (les plus répandues sont les variétés I_h de structure hexagonale et I_c de même structure que le diamant).