

Chapitre 9

Structures cristallines

I. L'état solide : un état physique de la matière

1. Les 3 états physiques

1.1 Etat gazeux : état dispersé et désordonné de la matière

1.2 Etat liquide : état compact mais désordonné de la matière

1.3 Etat solide : état compact et le plus souvent ordonné de la matière

2. Solide cristallin

II. Modèle du cristal parfait

1. Description

2. Caractéristiques d'une maille

3.1 Population ou multiplicité

3.2 Masse volumique du cristal

3.3 Coordinence et capacité

III. Cristaux métalliques

1. Propriétés des cristaux métalliques

2. Modèle des sphères dures tangentes

3. Empilements compacts

4. Sites interstitiels

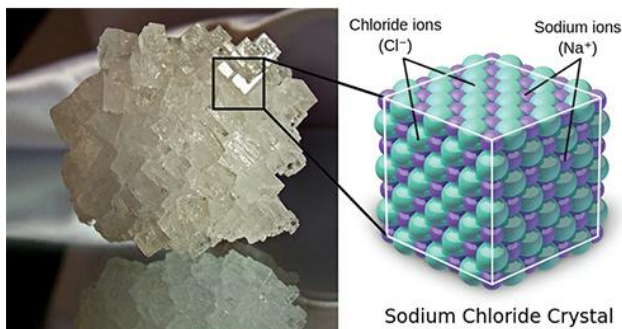
5. Alliages

IV. Autres cristaux

1. Cristaux ioniques

2. Cristaux covalents

3. Cristaux moléculaires



*Atomium - Monument de Bruxelles construit pour l'Exposition universelle de 1958, représentant une maille conventionnelle du cristal de fer agrandie 165*

## Le cours

### I. L'état solide : un état physique de la matière

#### 1. Les 3 états physiques

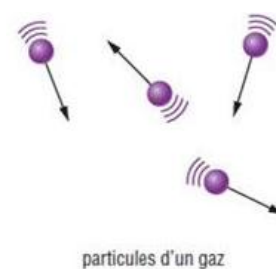
Suivants les conditions de pression et de température, un corps peut se présenter sous différents états : solide, liquide, gaz. Ils diffèrent par leurs propriétés physiques (indice de réfraction, masse volumique...)

##### 1.1 Etat gazeux : état dispersé et désordonné de la matière

Les molécules sont quasiment libres de se déplacer et ont un **mouvement désordonné** sous l'effet de l'agitation thermique (translation, rotation, vibration). Les **forces intermoléculaires** sont **faibles** du fait que les distances d'interaction sont grandes devant les dimensions des molécules.

Propriétés générales :

- **Un gaz occupe tout l'espace qui lui est offert et n'a pas de forme propre.**
- Il possède des **propriétés de dilatation** (variation du volume avec la température) et de **compressibilité** (variation du volume avec la pression) importantes.
- **Masse volumique  $\rho \approx$  quelques  $\text{kg.m}^{-3}$ .**  
*Exemple : Air sous 1bar et 20°C :  $\rho \approx 1 \text{ kg.m}^{-3}$*

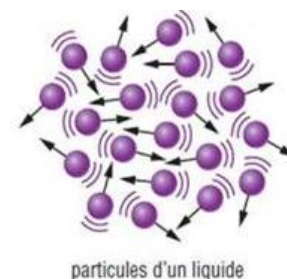


##### 1.2 Etat liquide : état compact mais désordonné de la matière

Les **forces intermoléculaires** sont **plus importantes qu'au sein d'un gaz**. Une molécule est en interaction avec ses plus proches voisins mais des lacunes de la même taille des molécules permettent un déplacement de proche en proche.

Propriétés générales :

- **Les liquides ont un volume propre mais pas de forme propre, ils peuvent s'écouler et prennent la forme du récipient qui les contient.**
- **Masse volumique  $\rho \approx$  quelques milliers de  $\text{kg.m}^{-3}$ .**  
*Exemple : Eau sous 1bar et 20°C :  $\rho \approx 1000 \text{ kg.m}^{-3}$*



##### 1.3 Etat solide : état compact et le plus souvent ordonné de la matière

**Les molécules oscillent autour de leur position d'équilibre sous l'effet de l'agitation thermique.** Les distances entre les molécules étant très faibles, **les forces d'interaction sont importantes**, ce qui assure à l'édifice **cohésion** et rigidité.

Propriétés générales :

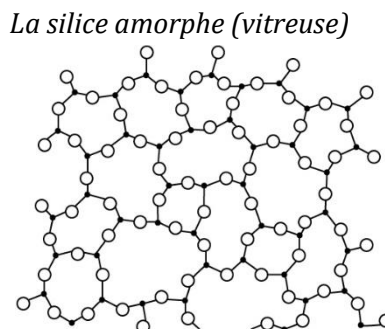
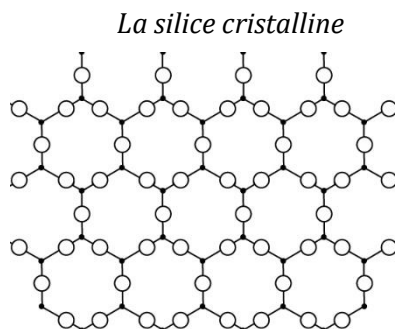
- **Les solides ont un volume et une forme propres et ne peuvent pas s'écouler.**
- **Masse volumique  $\rho \approx$  plusieurs milliers de  $\text{kg.m}^{-3}$ .**  
*Exemple : Fer à 20°C :  $\rho \approx 7900 \text{ kg.m}^{-3}$ .*



## 2. Solide cristallin

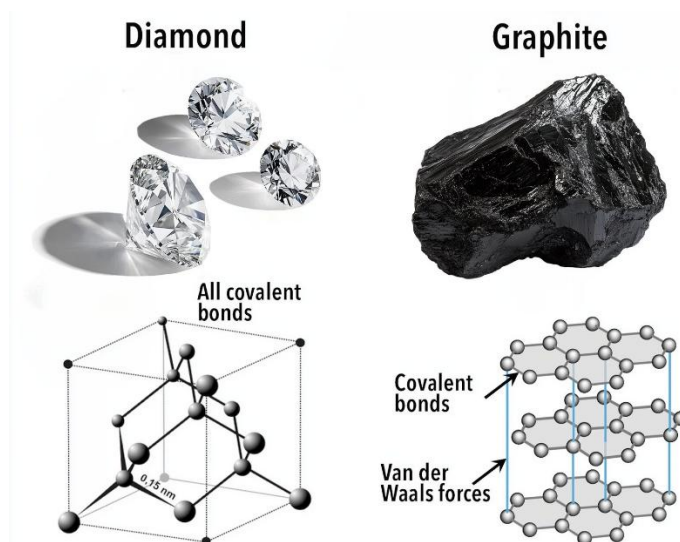
**Si sur plusieurs dizaines de milliers d'atomes, la distribution est régulière, périodique : la structure est dite cristalline sinon elle est dite amorphe.**

*Exemple : la silice*



Certaines substances peuvent exister à l'état solide sous différents états d'agrégation. Ces différentes formes cristallines sont appelées **variétés allotropiques**.

*Exemple : le carbone graphite ou diamant*



Notre étude se limite aux solides cristallins. La connaissance d'une partie élémentaire, dite **maille du réseau cristallin**, permet par **répétition périodique** tridimensionnelle d'obtenir le cristal parfait.

**Un cristal parfait est un modèle idéal de dimension infinie et dans lequel les entités sont empilées régulièrement dans l'espace, sans aucun défaut.**

Remarque : Les solides cristallins sont très rarement constitués d'un unique cristal (monocristal), c'est-à-dire avec un ordre sur toute la taille du solide. Ils sont formés en réalité de solides polycristallins, c'est-à-dire un ensemble de petits cristaux de tailles variables assemblés de manière compacte et désordonnée.

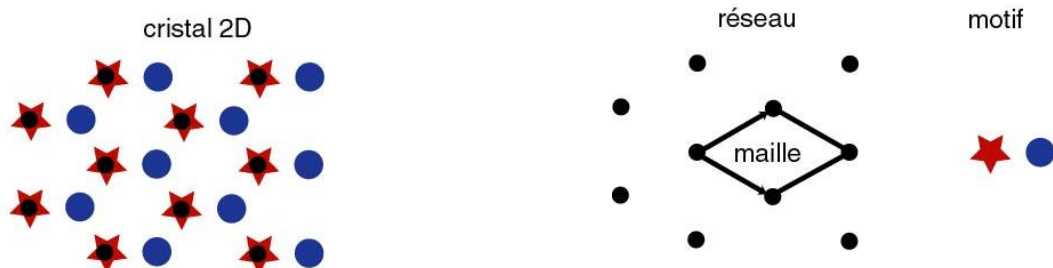
**Le modèle du cristal parfait est cependant pertinent pour décrire ces structures car chaque petit cristal est constitué d'un très grand nombre d'entités (de l'ordre de  $10^{18}$ ) rangées de manière régulière.**

Les solides cristallins que nous étudierons par la suite seront considérés dans le cadre du modèle du cristal parfait.

## II. Modèle du cristal parfait

### 1. Description

Considérons la structure périodique à 2 dimensions ci-dessous.



On constate que :

- Le cristal est constitué d'un motif qui se répète périodiquement par translations. **On appelle motif la plus petite entité discernable (atome, molécule, ion) qui se répète périodiquement dans le cristal.**

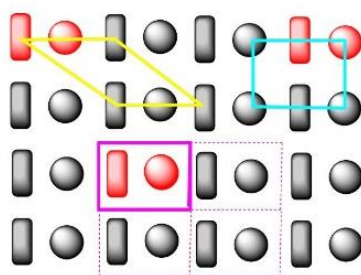
*Exemples :*

*Dans le cuivre cristallisé, le motif est un atome de cuivre.*

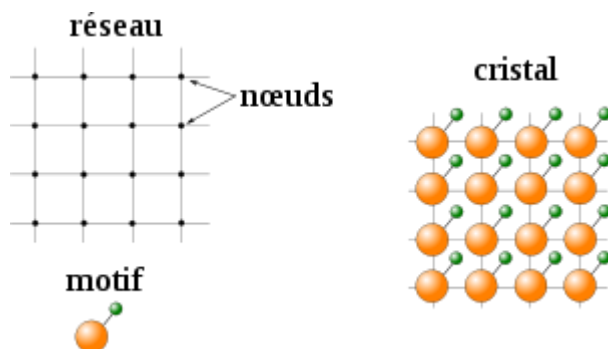
*Dans la glace, le motif est une molécule d'eau.*

- On peut reconstituer tout le cristal par translations de la partie correspondant au petit losange appelée la maille. **La maille est une structure géométrique dont la juxtaposition périodique permet de reconstruire le cristal.**

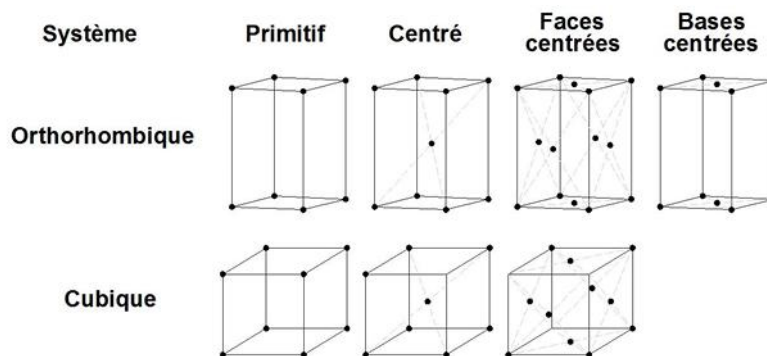
*Le choix de la maille n'est pas unique.*



- En remplaçant les motifs par des points (dits nœuds) on obtient un ensemble régulier de nœuds appelé réseau : **réseau + motif = structure cristalline**



Exemples de mailles :



## 2. Caractéristiques d'une maille

### 3.1 Population ou multiplicité

**La population ou multiplicité N d'une maille est le nombre de motifs appartenant en propre à la maille.**

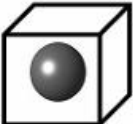
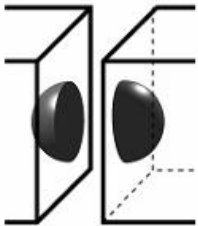
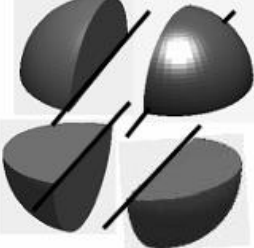
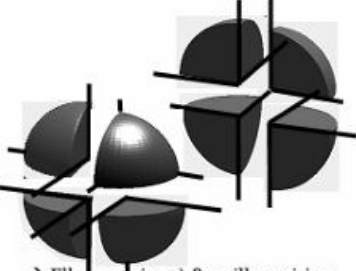
Selon sa position, un atome va appartenir à une ou plusieurs mailles adjacentes.

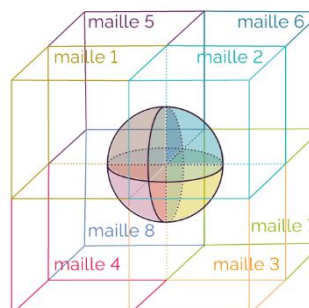
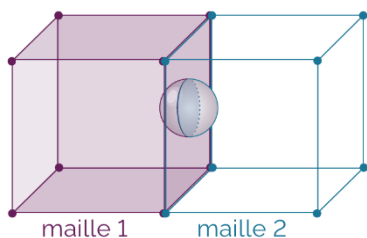
Pour la maille qui nous intéresse, il faut donc comptabiliser la part de chaque atome qui appartient effectivement à la maille.

De manière générale :

- Un motif hors de la maille compte pour 0 et un motif dans la maille compte pour 1.
- Un motif appartenant équitablement à n mailles compte pour :  $1/n$

Exemple : Maille cubique

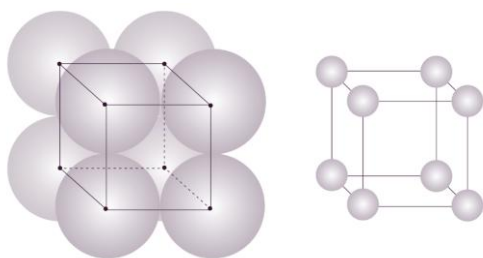
QUATRE CAS POSSIBLES		
	<p><b>Sphère au centre de la maille</b></p>  <p>→ Elle appartient entièrement à la maille → Compte pour 1 entier</p>	
<p><b>Sphère sur une face de la maille</b></p>  <p>→ Elle appartient à 2 mailles voisines → Compte pour 1/2</p>	<p><b>Sphère sur une arête de la maille</b></p>  <p>→ Elle appartient à 4 mailles voisines → Compte pour 1/4</p>	<p><b>Sphère sur un coin de la maille</b></p>  <p>→ Elle appartient à 8 mailles voisines → Compte pour 1/8</p>



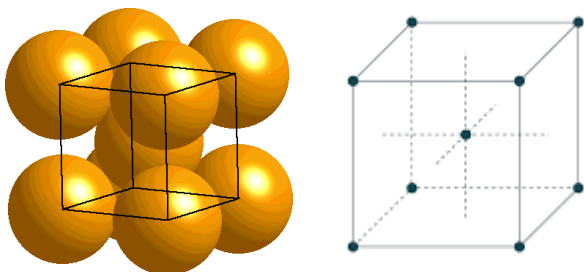
Application 1 : Multiplicité de mailles courantes

Donner la population de la maille des empilements suivants.

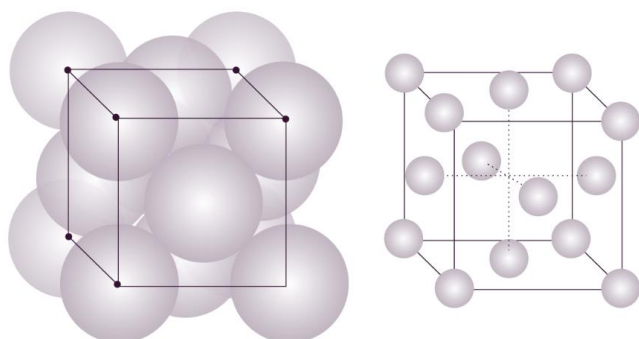
Structure cubique simple : les motifs occupent les sommets d'un cube



Structure cubique centrée : les motifs occupent les sommets d'un cube et son centre



Structure cubique faces centrées : les motifs occupent les sommets et les centres de chaque face d'un cube

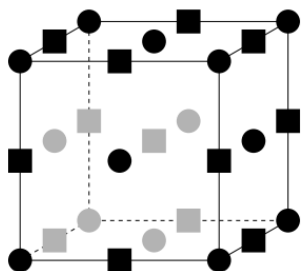


**La population de la maille permet de retrouver la formule chimique du composé.**

On choisit les entiers les plus petits possibles.

**Application 2 : Détermination d'une formule chimique**

L'oxyde de magnésium est un cristal ionique. Il est constitué d'un réseau d'anions oxygène  $O^{2-}$  occupant les sommets et les centres des faces d'un cube et de cations magnésium  $Mg^{2+}$  occupant le centre du cube et le milieu de chacune de ses arêtes. Dans la figure ci-dessous, les ions  $O^{2-}$  sont représentés par des cercles et les ions  $Mg^{2+}$  par des carrés. Quelle est la formule chimique de l'oxyde ?



### 3.2 Masse volumique du cristal

Ramené à une maille, c'est le rapport de la masse de la maille par son volume.

$$\text{Masse volumique : } \rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{M \times N}{N_a \times V}$$

**M** : masse molaire du motif

**N** : population de la maille

$N_a$  : nombre d'Avogadro

**V** : volume de la maille

### 3.3 Coordinence et capacité

**La coordinence est le nombre de plus proches voisins.**

On cherchera quel est l'atome ou l'ion le plus proche, et combien ils sont à cette distance – attention à prendre en compte que la maille se reproduit dans toutes les directions ...

Vidéo : [Cubic Unit Cells and Their Origins](#)

**La compacité est le taux d'occupation réel de l'espace :**  $C = \frac{\text{volume occupé par les motifs}}{\text{volume de la maille}}$

Attention : il faut prendre en compte le nombre d'atomes ou ions appartenant *effectivement* à la maille.

$$\text{Volume occupé par les motifs} = \text{multiplicité} \times \frac{4}{3}\pi R^3$$

## III. Cristaux métalliques

On s'intéresse dans un premier temps aux cristaux métalliques dont les structures de base permettent de comprendre ensuite celles des autres cristaux.

### 1. Propriétés des cristaux métalliques

On classe les cristaux en fonction de la nature des interactions qui assurent leur cohésion. C'est l'électronégativité des éléments et donc leur position dans la classification périodique qui permet de prévoir la nature de l'interaction responsable de la cohésion du cristal.

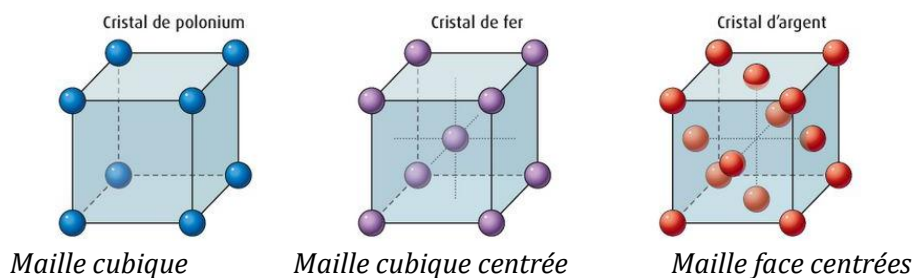
Dans le cas d'un cristal métallique, les entités sont des **atomes métalliques** liés par des **liaisons métalliques (fortes, énergie de liaison de l'ordre de quelques centaines de kJ.mol<sup>-1</sup>)**. Dans ce type de liaison, les électrons périphériques des atomes sont délocalisés dans tout le cristal. **La liaison est isotrope**, les « atomes peuvent glisser les uns par rapport aux autres ».

**Caractéristiques :**

- *Température de fusion élevée*
- *Conducteurs électriques et thermiques*
- *Eclat métallique, fort pouvoir réflecteur*
- *Malléables, ductiles, durs, friables*

La dureté d'un matériau traduit sa résistance à la pénétration, la malléabilité sa capacité à se déformer sans rompre et la ductilité son aptitude au laminage et au filage.

*Exemples :*



## 2. Modèle des sphères dures tangentes

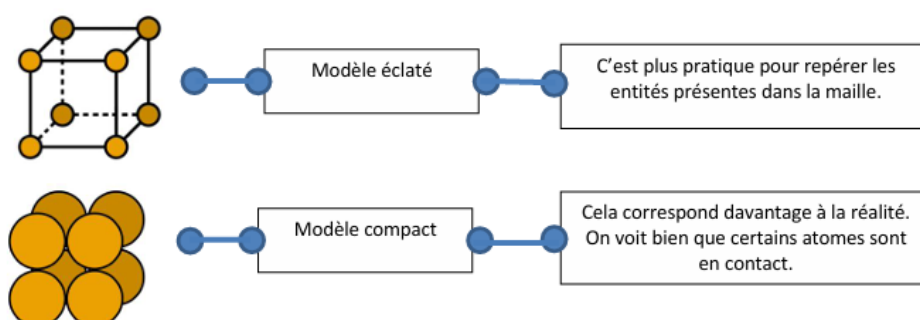
Pour décrire une structure, on utilise souvent **le modèle des sphères dures tangentes** dans lequel les entités sont considérés sphériques, indéformables et impénétrables, de rayon fini.

Le modèle des sphères dures tangentes correspond à un empilement des sphères permettant de maximiser les contacts entre sphères et de minimiser le volume : **les atomes plus proches voisins sont tangents entre eux**.

Un métal peut être assimilé à un réseau tridimensionnel d'ions positifs, baignant dans un gaz d'électrons libres ou quasi-libres. On assimilera ainsi en première approximation les cations métalliques à des sphères dures tangentes entre elles.

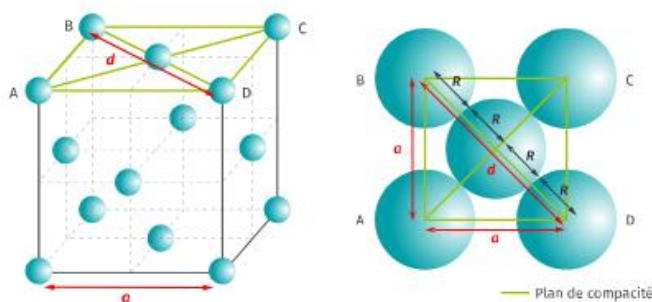
On définit le rayon métallique comme la distance internucléaire la plus courte.

Représentations d'une maille :



**Relation de tangence dans une structure cubique face centrées (CFC) :**

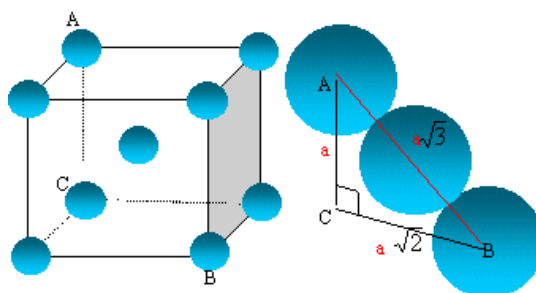
→ Tangence le long de la diagonale d'une face.



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

**Relation de tangence dans une structure cubique face centrées (CC) :**

→ Tangence le long de la diagonale du cube.



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

### 3. Empilements compacts

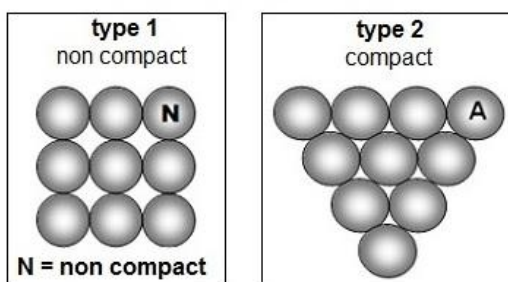
Les structures compactes sont très répandues car elles correspondent à un état stable engendré par les forces attractives. Les atomes ou les ions forment ainsi de préférence des empilements à compacité élevée.

On appelle empilement compact un empilement contenant « le plus de matière possible ».

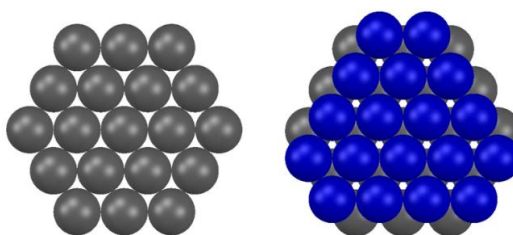
Nous cherchons ici à empiler des sphères de manière à optimiser la compacité de l'édifice tridimensionnel obtenu. On empile pour cela plusieurs plans.

**On commence par un plan de sphères toutes accolées : c'est le plan A.** Le seul moyen d'optimiser la compacité est de les disposer en quinconce (type 2).

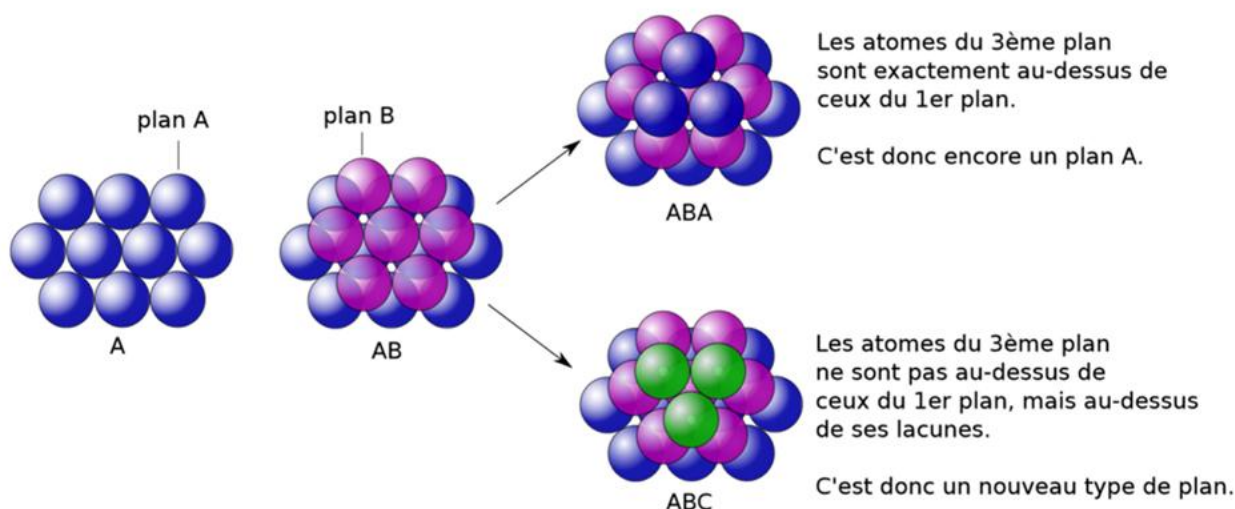
**Empilements dans le plan**



On ajoute un plan par-dessus, appelé plan B. Le seul moyen d'optimiser la compacité est de faire correspondre les sphères du plan B avec les trous du plan A.

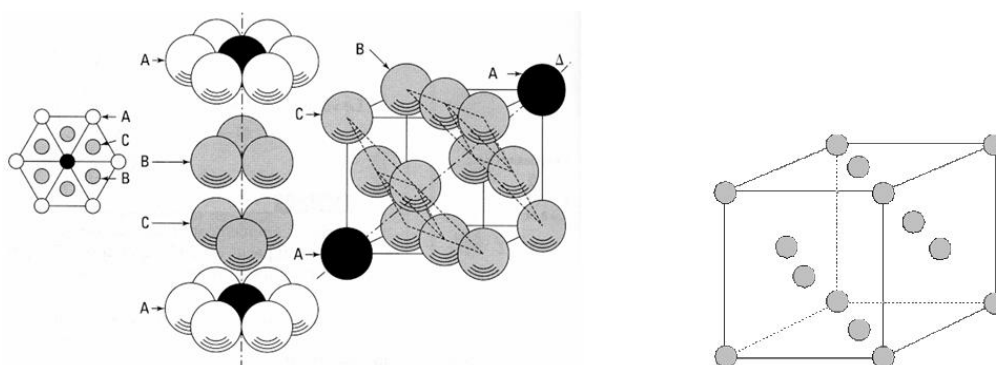


Enfin, on ajoute un troisième plan. Deux possibilités existent.



Les deux types d'empilements ABA et ABC conduisent à deux structures différentes.

- L'empilement ABC qui correspond à une cubique à faces centrées

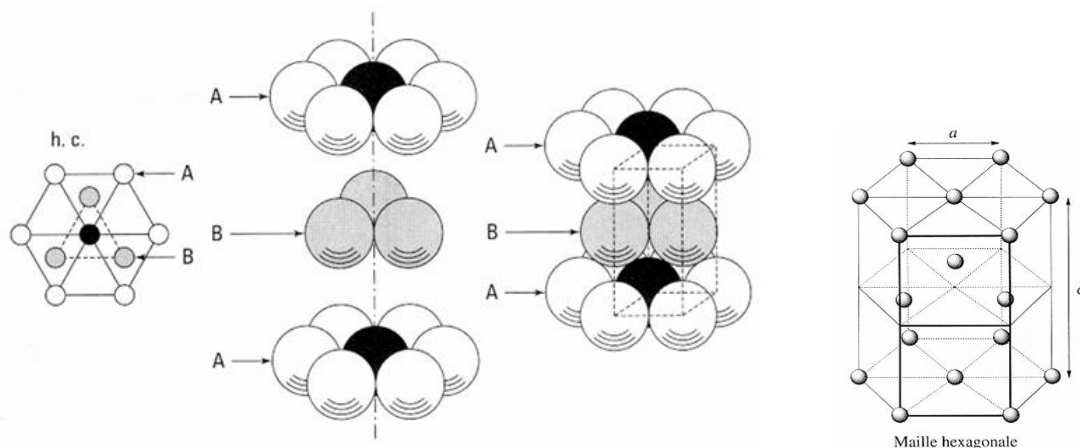


**Calcul de la compacité de la structure CFC**

On note  $a$  le paramètre de maille (arête du cube),  $R$  le rayon d'un motif et on rappelle la relation de tangence :  $4R = a\sqrt{2}$ .

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3} = 74 \%$$

- L'empilement ABA qui correspond à un empilement hexagonal compact (hc).

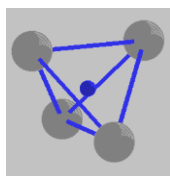


#### 4. Sites interstitiels

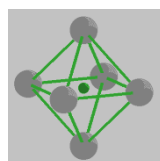
La plus compacte des structures ne dépasse pas 74% de compacité. Un assemblage, même compact, ne peut remplir tout l'espace. L'empilement des atomes laisse donc apparaître des zones non occupées par les atomes.

On appelle **site interstitiel** la cavité existante entre les atomes d'une structure cristalline.

**Site tétraédrique** : Sites situés au centre d'un tétraèdre régulier délimité par 4 atomes en contact



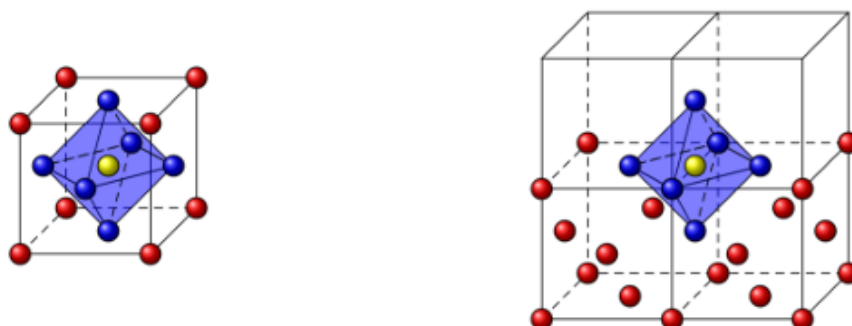
**Site octaédrique** : Sites situés au centre d'un octaèdre régulier délimité par 6 atomes en contact



On appelle **rayon du site interstitiel**, le rayon de la plus grosse sphère que l'on puisse placer dans ce site sans déformer l'empilement.

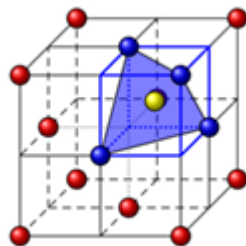
#### Etude la structure CFC

- Les sites octaédriques sont situés au milieu de chaque arête et au centre.



Rayon  $r_o$  du site octaédrique :  $r_o + R = \frac{a}{2} \Rightarrow r_o = \frac{a}{2} - R = (\sqrt{2} - 1)R$

- Pour faire apparaître les sites tétraédriques, on divise la structure en huit petits cubes d'arête  $a/2$ . Le centre de chaque cube étant équidistant des atomes situés à son sommet. **Les sites tétraédriques sont situés au milieu des demi diagonales : ils sont au centre des cubes de côté  $a/2$ .** On rappelle que la diagonale d'un cube d'arête  $a$  est  $a\sqrt{3}$ .



$$\text{Rayon } r_T \text{ du site tétraédrique : } r_T + R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R = \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) R$$

## 5. Alliages

Un alliage est la combinaison d'un métal hôte avec un ou plusieurs autres éléments, métalliques ou non, appelés hétéroéléments ou éléments d'alliage. On parle parfois de solution solide pour qualifier un alliage.

Cette adjonction a pour but de modifier les propriétés physiques, chimiques et mécaniques de façon plus ou moins importantes.

On distingue deux types d'alliages :

- Alliages de substitution : un atome se substitue en certains nœuds du réseau. Le rayon de l'hétéroélément est généralement du même ordre de grandeur que ceux du réseau. La teneur en hétéroélément peut être très élevée.

*Exemple : Or 18 Carrat : 18 g d'or pour 24 g de matière (le reste étant du cuivre).*

- Alliages d'insertion : des atomes s'insèrent dans les sites interstitiels du réseau métallique. L'hétéroélément doit être de petite taille (H,C,N,O) pour s'insérer dans les sites. La teneur en hétéroélément est généralement faible ;

*Exemple : les aciers sont des alliages Fer-Carbone.*

## IV. Autres cristaux

---

### 1. Cristaux ioniques

L'étude des cristaux ioniques est similaire à celle des cristaux métalliques avec cette différence importante : il y a cette fois plusieurs entités différentes, des cations et des anions.

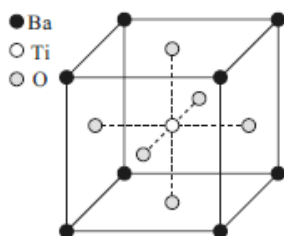
Les entités sont des ions liés par des **liaisons ioniques** (**liaisons fortes** liées à l'interaction électrostatique, énergie de liaison de l'ordre de quelques centaines de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). De telles liaisons s'établissent entre atomes d'électronégativités très différentes (voir Chap. 1).

**Un cristal ionique est électriquement neutre.** Si le composé est soluble dans un solvant, on obtient un électrolyte alors conducteur.

Application 3 : Etude d'un cristal ionique

On a représenté ci-dessous la maille élémentaire cubique du titanate de baryum, solide ionique de formule  $Ba_xTi_yO_z$ .

- 1) Identifier  $x$ ,  $y$  et  $z$ .
- 2) Dans ce solide ionique, l'élément baryum est présent sous forme d'ion  $Ba^{2+}$  et l'élément oxygène sous la forme  $O^{2-}$ . Sous quelle forme est présent l'élément titane ?



On décrit un cristal ionique de la façon suivante :

- Les ions les plus gros (généralement les anions) imposent le réseau et le système d'empilement (réseau hôte).
- Les ions les plus petits (généralement les cations) occupent les sites interstitiels de l'empilement ainsi défini.

**Les édifices stables correspondent à des arrangements d'ions dans l'espace, où un ion de signe donné n'a pour plus proches voisins que des ions de signe contraire.**

**Pour maximiser les interactions électrostatiques, il y a contact entre anions et cations les plus proches et non contact entre anions le plus proches.**

**Caractéristiques :**

- Température de fusion assez élevée
- Isolant mais conducteurs une fois dissous
- Dur mais cassant

En fonction de leur taille relative ( $r^+$  pour le rayon du cation et  $r^-$  pour le rayon de l'anion), ils peuvent adopter différentes structures.

Pour un cristal de type AB (cation et anion en même proportions stoechiométriques) , il existe trois « structures types » :

- Type CsCl :  $r^+$  grand,  $r^-$  petit
- Type NaCl : rayons proches
- Type ZnS :  $r^+$  petit,  $r^-$  grand

• **Structure de type CsCl**

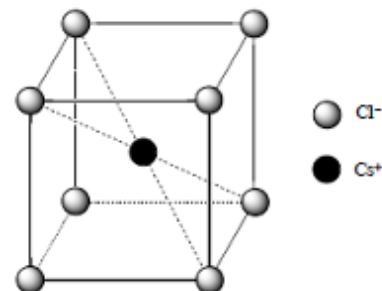
Réseau cubique simple de l'ion chlorure avec l'ion césium au centre de la maille (site cubique).

Condition de tangence entre anions et cations le long de la diagonale du cube :

$$r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

Non contact anion-anion le long d'une arête :

$$2r^- < a \Rightarrow r^+ > (\sqrt{3} - 1)r^-$$



• **Structure de type NaCl**

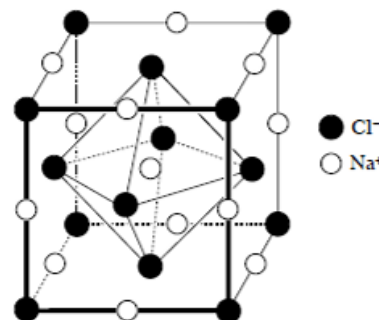
Réseau cubique faces centrées d'anions ; les cations sont placés dans les sites octaédriques.

Condition de tangence entre anions et cations le long d'une arête :

$$r^+ + r^- = \frac{a}{2}$$

Non contact anion-anion le long de la diagonale d'une face :

$$2r^- < \frac{a\sqrt{2}}{2} \Rightarrow r^+ > (\sqrt{2} - 1)r^-$$



• **Structure de type Blende ZnS**

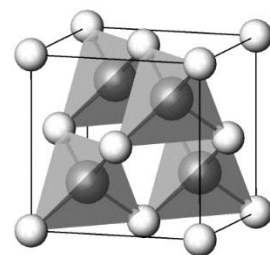
Réseau cubique faces centrées d'anions ; les cations sont placés dans la moitié des sites tétraédriques non adjacents.

Condition de tangence entre anions et cations le long de la diagonale du cube :

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

Non contact anion-anion le long de la diagonale d'une face :

$$2r^- < \frac{a\sqrt{2}}{2} \Rightarrow r^+ > \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r^-$$



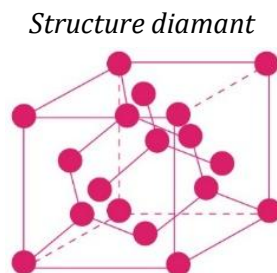
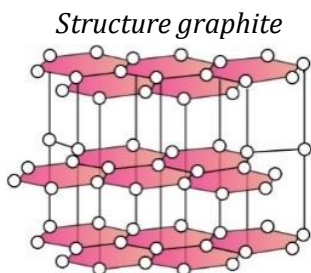
## 2. Cristaux covalents

Les entités sont des **atomes non métalliques** liés par des **liaisons covalentes** (très fortes, énergie de liaison de l'ordre de plusieurs centaines de kJ.mol<sup>-1</sup>)

**Caractéristiques :**

- Température de fusion élevée
- Isolant ou mauvais conducteurs une fois dissous
- Dur peu malléable

Exemple : le carbone



**Structure diamant** (le carbone, le silicium, le germanium...): Réseau cubique faces centrées avec occupation de la moitié des sites tétraédriques non adjacents.

Condition de tangence :  $2R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

### 3. Cristaux moléculaires

Les entités sont des **molécules** liés par des **liaisons de Van der Waals ou hydrogène** (faibles, énergie de liaison de l'ordre quelques kJ.mol<sup>-1</sup>).

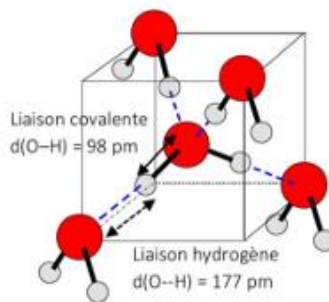
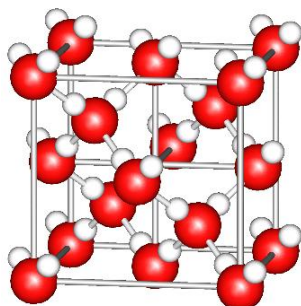
Les cristaux moléculaires sont des assemblages de molécules qui conservent leur individualité au sein du cristal, à la différence des cristaux métalliques, ioniques et covalents. Les espèces simples, tels les gaz nobles, s'associent en assemblages compacts car elles possèdent la symétrie sphérique : le néon, l'argon, le krypton et le xénon cristallisent dans la structure CFC. Les molécules diatomiques telles que H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> s'associent dans des empilements hexagonal compact à des températures où ces molécules tournent sur elles-mêmes ; ce mouvement confère à la molécule une symétrie sphérique dynamique.

**Caractéristiques :**

- Température de fusion faible
- Isolant
- Fragile

Exemple : la glace

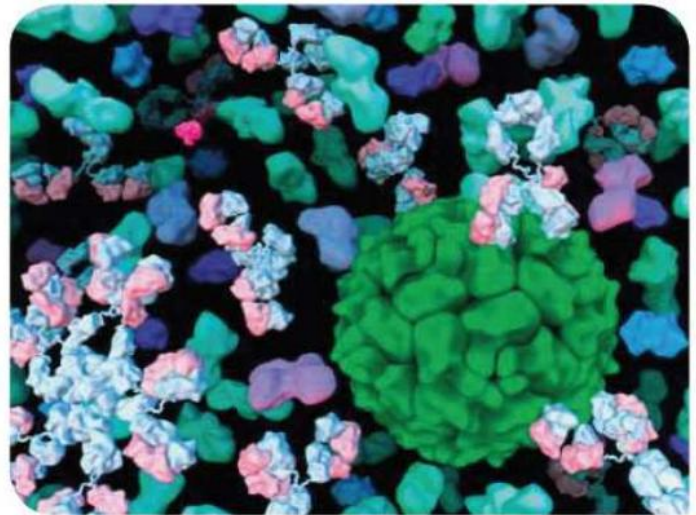
Réseau CFC des oxygènes avec occupation de la moitié des sites tétraédriques par les oxygènes. Les hydrogènes pointent vers les sommets des cubes d'arête a/2.



Cuisine, santé et structures cristallines



*Le beurre de cacao qui est l'ingrédient clé du chocolat cristallise en six formes différentes, mais une seule fond agréablement dans la bouche et possède une surface luisante, solide et croustillante, le rendant aussi savoureux. Cette forme de cristal « saveur » a tendance à se convertir en une forme plus stable, qui est cependant terne, avec une texture molle qui ne fond que lentement dans la bouche, tout en produisant une sensation rugueuse et sableuse sur la langue. Heureusement, la conversion est lente, mais si le chocolat est gardé pour une longue durée ou à température ambiante, il peut développer un résidu blanc sur sa surface caractéristique de la recristallisation. Les maîtres chocolatiers doivent donc avoir recours à un processus sophistiqué de cristallisation pour obtenir la forme cristalline la plus désirable, la seule acceptable par les gourmets et consommateurs. Photo : Wikipédia*



*Des anticorps se lient à un virus. La cristallographie est utilisée pour contrôler la qualité des médicaments fabriqués, dont les médicaments antiviraux, au stade de la production de masse, dans le but de s'assurer du strict respect des normes sanitaires et de sécurité. © IUCr*