

## Chapitre C7

# Cristallographie

Notions et contenus	Capacités exigibles
Solide amorphe, solide cristallin, solide semi-cristallin ; variétés allotropiques.	<i>Capacité expérimentale : illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins.</i>
Description du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique. Rayons métallique, covalent, de van der Waals ou ionique.	Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie. Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie. Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée. <i>Capacité expérimentale : utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.</i>
Description des modèles d'empilement compact de sphères identiques.	Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.
Maille conventionnelle CFC et ses sites interstitiels.	Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
Limites du modèle du cristal parfait.	Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.
Cohésion et propriétés physiques des métaux.	Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux. Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.
Cohésion et propriétés physiques des solides covalents et moléculaires.	Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des interactions par pont hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
Cohésion et propriétés physiques des solides ioniques.	Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

## Questions de cours

- > Présenter le modèle du cristal parfait.
- > Pour un empilement compact de sphères dures de rayons identiques  $R$  dans une structure cubique à faces centrées, représenter la maille, donner la population, la coordinence, et déterminer le paramètre de maille.
- > Indiquer la nature, la position et le nombre des sites interstitiels présents dans une maille CFC.

## Document 1. Solide cristallin

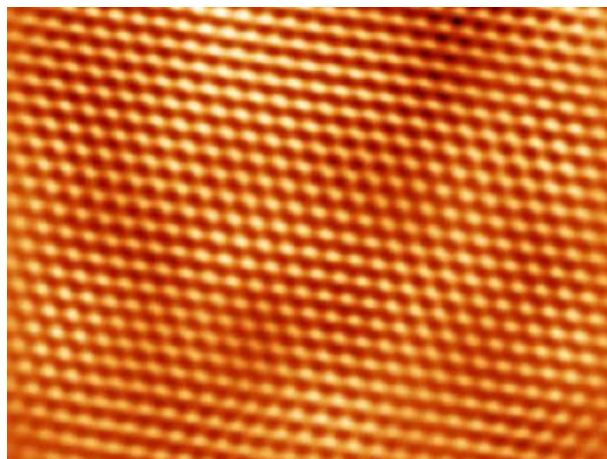
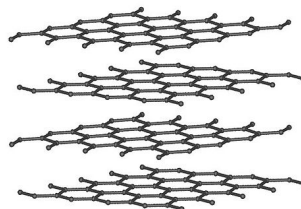
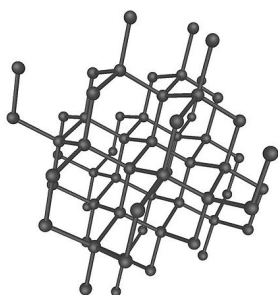
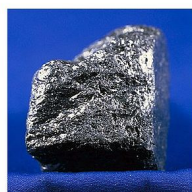
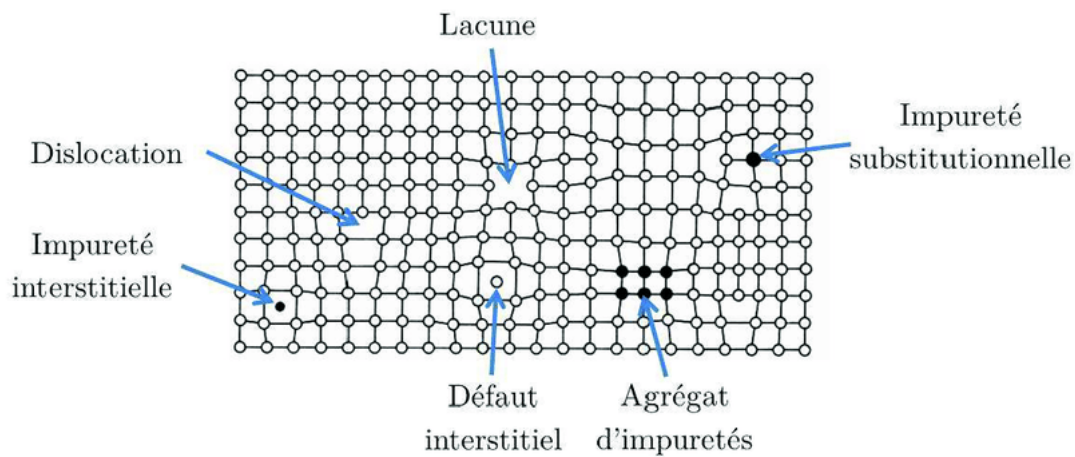
Blocs monocristallins de pyrite ( $\text{FeS}_2$ )

Image par microscopie à effet tunnel d'un cristal d'or

## Document 2. Variétés allotropiques du carbone



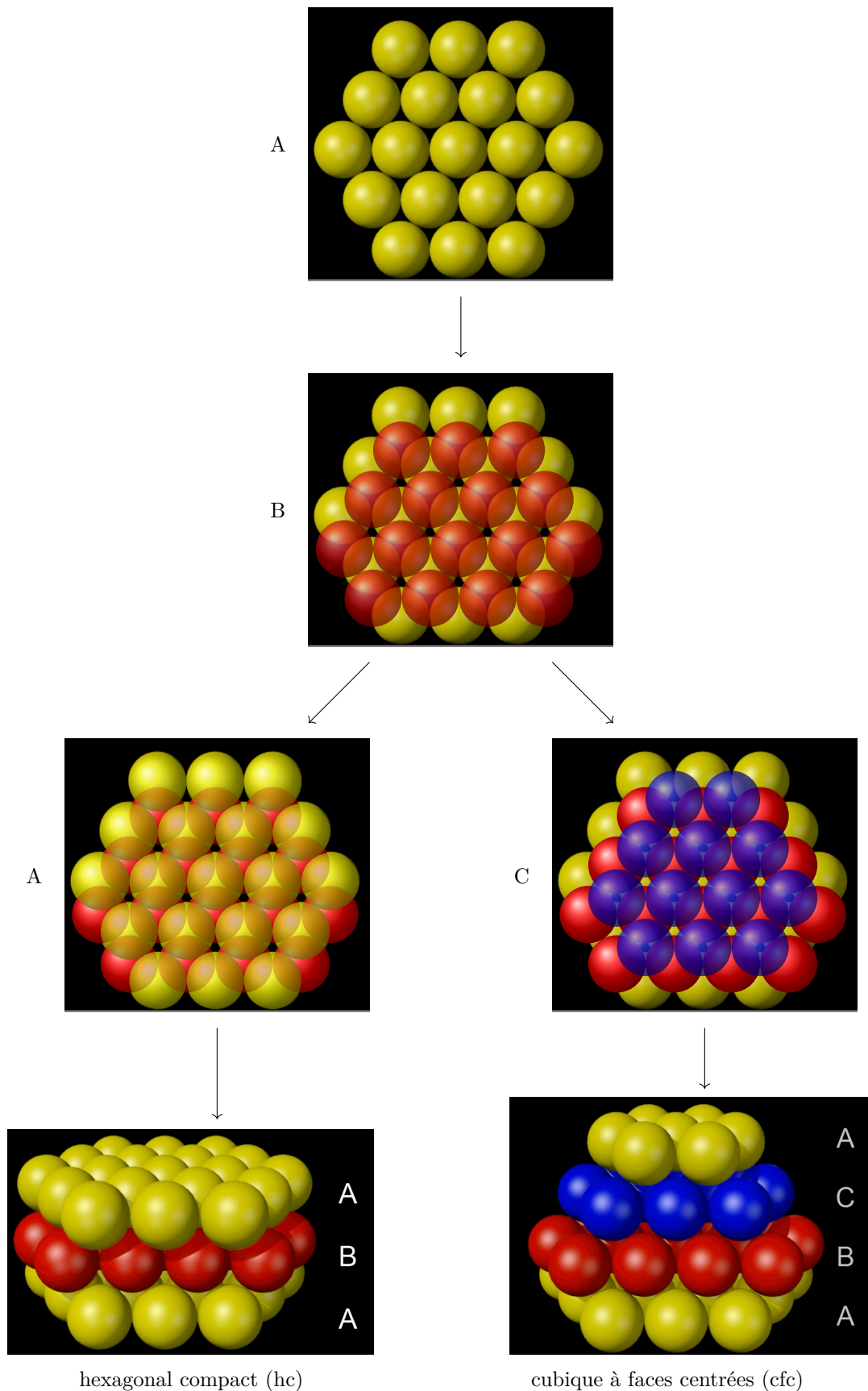
## Document 3. Défauts cristallins



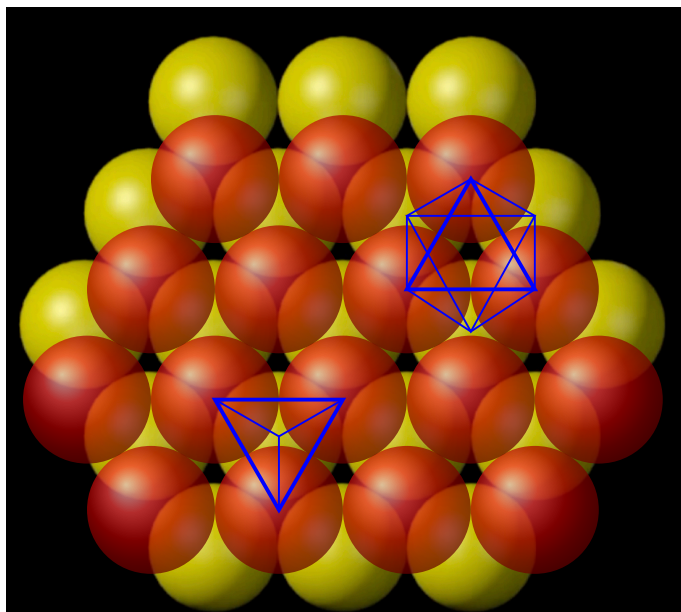
Document 4. Réseaux de Bravais

Multiplicité	m = 1		m = 2		m = 4
Type de réseau	Primitif (P)	Centré (I)	Bases centrées (C)	Faces centrées (F)	
<p>Cubique</p> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$					
<p>Rhomboédrique</p> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$					
<p>Hexagonal</p> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$					
<p>Quadratique</p> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
<p>Orthorhombique</p> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
<p>Monoclinique</p> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$					
<p>Triclinique</p> $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$					

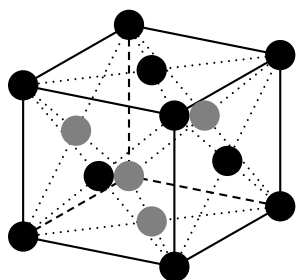
Document 5. Empilements compacts



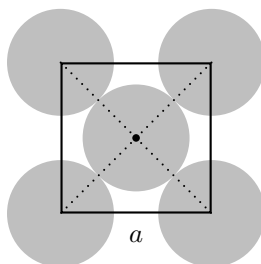
Document 6. Sites d'insertion



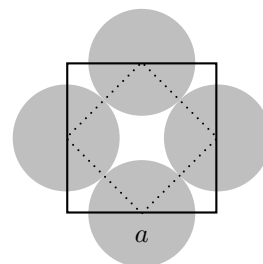
Document 7. Maille cubique à faces centrées (cfc)



vue éclatée de la maille

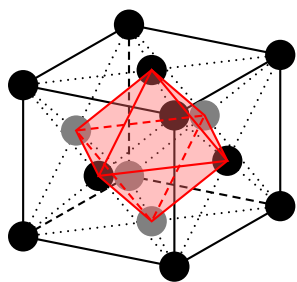


vue de face

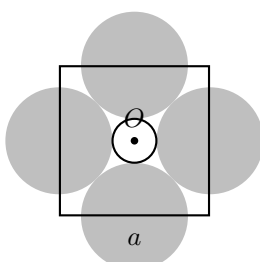


vue en coupe parallèle à une face

Document 8. Sites d'insertion octaédriques de la maille CFC

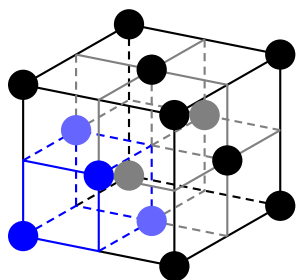


site octaédrique au centre

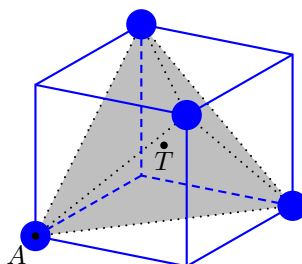


vue du plan central de l'octaèdre

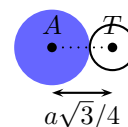
Document 9. Sites d'insertion tétraédriques de la maille CFC



vue d'ensemble de la maille



zoom sur 1/8 de cube



contact atome-site tétraédrique

**Document 10. Propriétés des cristaux métalliques**

Caractéristiques des liaisons	Valeur	Conséquences macroscopiques
énergie de liaison	300-600 kJ · mol <sup>-1</sup>	dur, température de fusion élevée (~ 10 <sup>3</sup> °C)
directionnalité	non	malléable, ductile
localisation des charges	non	conducteur

**Document 11. Propriétés des cristaux covalents**

Caractéristiques des liaisons	Valeur	Conséquences macroscopiques
énergie de liaison	400-800 kJ · mol <sup>-1</sup>	dur, température de fusion élevée (~ 10 <sup>3</sup> °C)
directionnalité	oui	indéformable
localisation des charges	oui	isolant

**Document 12. Propriétés des cristaux moléculaires**

Caractéristiques des liaisons	Valeur	Conséquences macroscopiques
énergie de liaison	1-30 kJ · mol <sup>-1</sup>	fragile, température de fusion faible (< 10 <sup>2</sup> °C)
directionnalité	oui	cassant
localisation des charges	oui	isolant

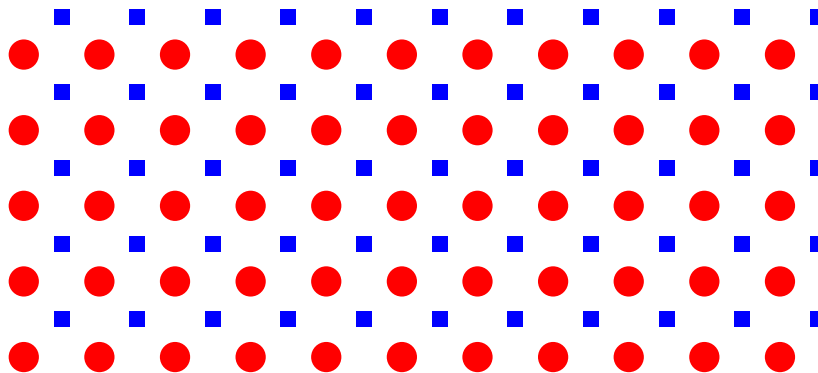
**Document 13. Propriétés des cristaux ioniques**

Caractéristiques des liaisons	Valeur	Conséquences macroscopiques
énergie de liaison	400-600 kJ · mol <sup>-1</sup>	dur, température de fusion assez élevée (10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup> °C)
directionnalité	non	très cassant (*)
localisation des charges	oui	isolant

(\*) : le déplacement d'un ion entraîne un déséquilibre de charges qui provoque la cassure

### Exercice de cours A. Pavage plan

On considère le cristal bidimensionnel suivant (s'étendant à l'infini) :



1. Proposer différentes mailles pour ce cristal. Lesquelles sont primitives ?
2. Quel est le réseau cristallin ? Quel est le motif ?

### Exercice de cours B. Polonium

Le polonium (masse molaire  $M = 209 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) cristallise dans une structure cubique simple, de paramètre de maille  $a = 336 \text{ pm}$ . On modélise les atomes de polonium comme des sphères dures.

1. Représenter la maille.
2. Donner la coordinence des sphères et calculer le rayon métallique du polonium.
3. Calculer la compacité du polonium, ainsi que sa masse volumique.
4. Déterminer le rayon maximal d'un atome se plaçant au centre du cube sans déformer la structure.

### Exercice de cours C. Réseau cubique à faces centrées

Le cuivre, de masse molaire  $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et de rayon métallique  $r_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$ , cristallise dans une structure cubique à faces centrées.

1. Donner la population d'une maille et la coordinence de chaque atome.
2. Déterminer le paramètre de maille  $a$ .
3. En déduire la compacité de cette structure.
4. Calculer la masse volumique du cuivre. Comparer avec sa valeur expérimentale  $\rho_{\text{Cu}} = 8,96 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .
5. Déterminer l'habitabilité des sites d'insertion octaédriques et tétraédriques.

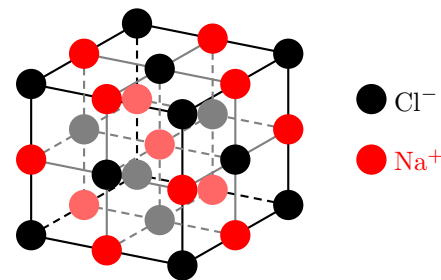
### Exercice de cours D. Chlorure de sodium

Le chlorure de sodium a la maille ci-contre.

Données :

- masses molaires en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :  $\text{Cl} = 35,5$  ;  $\text{Na} = 23,0$
- rayons ioniques en pm :  $\text{Cl}^- = 181$  ;  $\text{Na}^+ = 97$

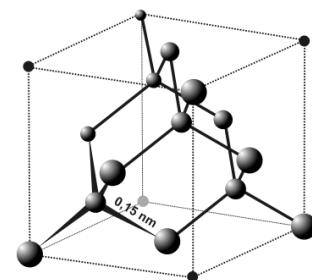
1. Quelle est la nature de la maille ? Donner sa population ainsi que la coordinence de chaque ion.
2. Déterminer le paramètre de maille dans le modèle des sphères dures.
3. En déduire la masse volumique théorique du chlorure de sodium dans ce modèle. Comparer à sa valeur expérimentale  $\rho = 2,16 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .



### Exercice de cours E. Diamant

Le diamant est un solide covalent constitué de carbone cristallisant dans une structure cubique à faces centrées de côté  $a = 356 \text{ pm}$ , où les atomes occupent les nœuds de la maille ainsi qu'un site tétraédrique sur 2 (voir schéma ci-contre).

1. Quels atomes sont jointifs au sein de la maille ?
2. En déduire la coordinence des atomes. Commenter.
3. Calculer le rayon covalent du carbone dans le modèle des sphères dures.
4. Déterminer la masse volumique du diamant dans ce modèle connaissant la masse molaire atomique  $M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



**Exercice 1. Fer métallique (★)**

Dans son état  $\alpha$ , le fer (de masse molaire  $M = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) peut être modélisé par des sphères de rayon  $R$  en contact aux nœuds d'un réseau cubique centré. Sa masse volumique vaut  $\rho = 7874 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

1. Représenter la maille conventionnelle du réseau cubique centré. Quel est la coordinence du fer ?
2. Déterminer la relation entre le côté  $a$  de la maille et  $R$ .
3. En déduire la compacité du cristal.
4. Exprimer la masse volumique et en déduire la valeur de  $R$ .

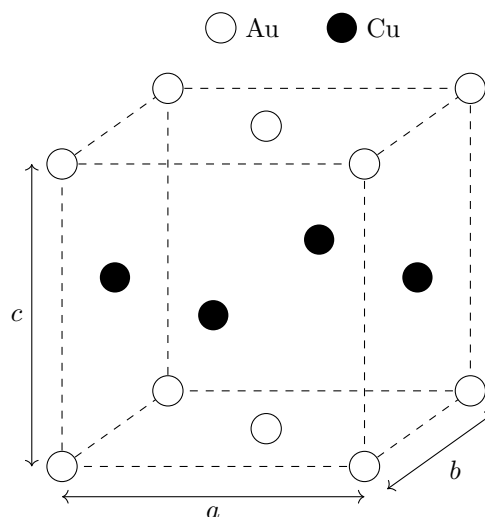
**Exercice 2. Alliage cuivre-or (★★)**

L'or des bijoutiers est souvent un alliage cuivre-or. L'alliage présenté ci-contre est un alliage de substitution, c'est-à-dire que dans la maille du cuivre pur qui cristallise dans une structure cfc, certains atomes ont été remplacés par des atomes d'or.

Données :

- rayons métalliques :  $r_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$  ;  $r_{\text{Au}} = 147 \text{ pm}$  ;
- masses molaires atomiques :  $M_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_{\text{Au}} = 196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

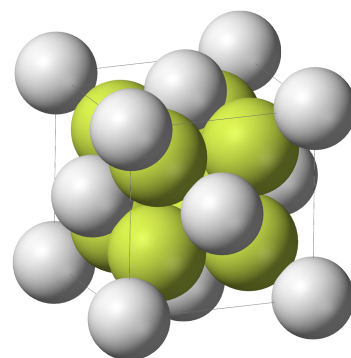
1. Quels atomes sont tangents dans cette maille ? En déduire les valeurs de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  en fonction de  $r_{\text{Cu}}$  et  $r_{\text{Au}}$ .
2. Dénombrer les atomes de cuivre et d'or dans la maille.
3. Quelle est la fraction massique de l'or dans cet alliage ? On exprimera cette fraction en carats. Le nombre de carats correspond à la masse d'or contenue dans 24 g de l'alliage.
4. Calculer la masse volumique de cet alliage.

**Exercice 3. Fluorine (★★)**

La fluorine ou fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$  est un solide ionique ayant la structure cristalline ci-contre (cations  $\text{Ca}^{2+}$  en gris, anions  $\text{F}^-$  en vert). Le milieu du cube est vide.

On donne les rayons ioniques  $r_+(\text{Ca}^{2+}) = 99 \text{ pm}$  et  $r_-(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$  et la masse volumique  $M(\text{CaF}_2) = 78,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Décrire la structure cristalline de la fluorine.
2. Donner la coordinence des ions dans le cristal
3. Déterminer la population de la maille. Commenter.
4. Calculer la valeur du paramètre de maille  $a$ . Vérifier que les ions  $\text{F}^-$  ne sont pas en contact.
5. Calculer la compacité de la structure.
6. Calculer la masse volumique  $\rho$  de la fluorine.

**Exercice 4. Alliage Titane-Aluminium-Nickel (★★)**

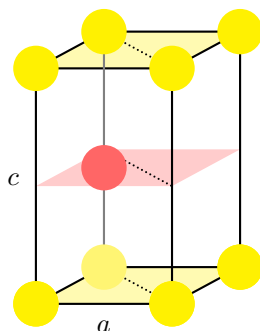
On considère l'alliage de formule de statistique  $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$ . Le titane  $y$  cristallise suivant le réseau cubique faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques, et ceux de nickel occupent les sites tétraédriques (alliage d'insertion). Le paramètre de maille ainsi formée vaut  $a = 589 \text{ pm}$ .

atome	rayon métallique (pm)	masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
Ti	147	47,9
Al	143	26,7
Ni	124	58,7

1. Déterminer la formule statistique de l'alliage.
2. À partir du rayon atomique du titane, déterminer quel serait le paramètre de maille  $a'$  si l'empilement du titane était compact. Comparer au paramètre réel  $a$  et commenter.
3. Calculer le rayon des sites octaédriques et des sites tétraédriques dans la maille réelle. Commenter.
4. Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage.
5. Dans l'aéronautique, cet alliage se substitue à l'acier ordinaire de masse volumique  $\rho = 7800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Proposer une explication.

**Exercice 5. Magnésium (★★★)**

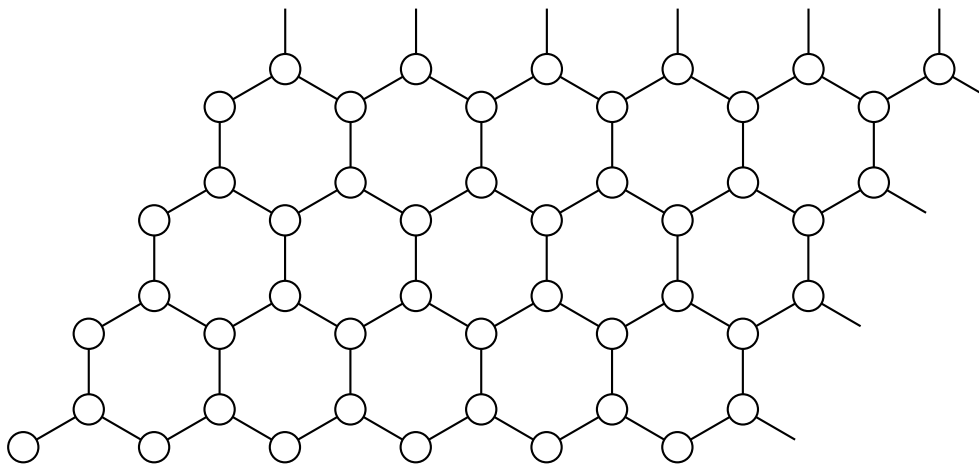
Le métal magnésium cristallise dans une structure hexagonale compacte. La maille élémentaire est un prisme droit à base losange d'angle  $60^\circ$  représentée ci-dessous. On modélise les atomes de magnésium par des sphères dures de rayon  $R$ . L'empilement est compact : les atomes aux sommets des losanges sont tangents, et l'atome dans la couche centrale (en rouge) est tangent à 3 atomes de la couche en-dessous et à 3 atomes de la couche au-dessus.



1. Exprimer le rapport des paramètres  $\frac{c}{a}$ .
2. Déterminer la compacité de la structure.
3. La masse volumique du magnésium vaut  $\rho = 1,738 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . En déduire la valeur du rayon atomique du magnésium.  
Donnée : masse molaire du magnésium  $M = 24,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Exercice 6. Graphène (★★★)**

Le graphène est un cristal de carbone bidimensionnel, où les atomes sont liés entre eux par des liaisons covalentes en formant des hexagones de côté  $d = 142 \text{ pm}$  selon le schéma ci-dessous.



1. Identifier une maille élémentaire du graphène (qui permet un pavage du plan par translations). Quelle est la population de la maille ?
2. Indiquer la valeur des paramètres de la maille.
3. Le graphite d'une mine de crayon est un empilement de couches de graphène séparées d'une distance  $h = 335 \text{ pm}$ . Déterminer la masse volumique du graphite. On donne la masse molaire du carbone :  $M_C = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Réponses**

**Exercice 1 :** 3.  $C = 0,68$  ;  $R = 124 \text{ pm}$ .

**Exercice 2 :** 1.  $a = b = 416 \text{ pm}$  ;  $c = 360 \text{ pm}$  ; 3. 18 carats ; 4.  $\rho = 13,9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

**Exercice 3 :** 4.  $a = 536 \text{ pm}$  ; 5.  $C = 62\%$  ;  $\rho = 3,37 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

**Exercice 4 :** 2.  $a' = 416 \text{ pm}$  ; 3.  $r_o = 147,5 \text{ pm}$  ;  $r_t = 108 \text{ pm}$  ; 4.  $C = 0,81$  ; 5.  $\rho = 6250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

**Exercice 5 :** 1.  $c/a = 2\sqrt{2/3}$  ; 2.  $C = 0,74$  ; 3.  $R = 139 \text{ pm}$ .

**Exercice 6 :** 2.  $a = 246 \text{ pm}$  ;  $\alpha = 60^\circ$  ;  $\beta = 120^\circ$  ; 3.  $\rho = 2,27 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .