

LES PRINCIPAUX TYPES DE CRISTAUX

I. CRISTAUX METALLIQUES

I.1 Liaison métallique

Un élément possédant une faible électronégativité peut former à l'état solide un cristal métallique, dont la cohésion est assurée par la nature de la liaison métallique. Dans un modèle simple, on peut considérer que les électrons de valence des atomes sont délocalisés sur l'ensemble du cristal, interagissant avec les cations métalliques situés aux nœuds du réseau. La liaison métallique est donc de *nature électrostatique* ; elle est *non dirigée* car elle se manifeste dans toutes les directions autour d'un cation métallique du réseau.

L'énergie de la liaison métallique varie de 100 kJ.mol^{-1} pour les alcalins à 800 kJ.mol^{-1} pour les métaux de transition.

I.2 Alliages

I.2.1 Exemples

Les *aciers* sont des mélanges fer - carbone à une teneur inférieure à 2,14% en masse.

Les *fontes* sont des mélanges fer - carbone à des teneurs comprises entre 2,14 et 7% en masse.

Les mélanges or - cuivre sont utilisés dans les bijoux afin de durcir l'or.

Les *laitons* sont des alliages cuivre - zinc.

Les *bronzes* sont des alliages cuivre - étain.

I.2.2 Alliages binaires

Quand on ajoute un seul métal dans le réseau cristallin d'un autre métal, l'ensemble forme une seule phase (on parle de solution solide). On distingue deux types d'alliages :

- *alliages d'insertion* lorsque des sites interstitiels de la structure sont occupés par des atomes de taille adéquate ;
- *alliages de substitution* lorsque certains atomes métalliques de la structure sont remplacés par des atomes métalliques de nature différente. Les deux types d'atomes doivent avoir un rayon atomique voisin et leurs réseaux cristallins doivent être semblables.

I.3 Propriétés macroscopiques des métaux

La liaison métallique est à l'origine de certaines propriétés macroscopiques des métaux :

- température de fusion élevée (1538°C pour Fe, 1064°C pour Au, 1085°C pour Cu) ;
- masse volumique élevée : de 890 kg.m^{-3} pour le potassium à 21500 kg.m^{-3} pour le platine ;
- conductivités électrique et thermique élevées ;
- propriétés mécaniques de dureté, de malléabilité (aptitude à la déformation sans se rompre) et de ductilité (aptitude au laminage et au filage) ;
- propriétés optiques d'opacité et de pouvoir réflecteur.

I.4 Exemples

I.4.1 Métaux cristallisant dans une structure compacte

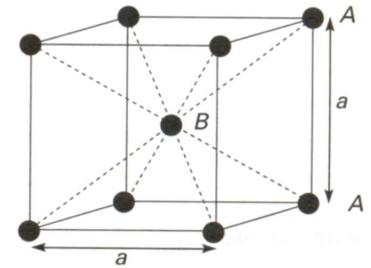
- structure cfc : Ni, Cu, Ag, Au, Al, Fe γ
- structure hc : Be, Mg, Zn, Cd

1.4.2 Structure non compacte : structure cubique centrée

• Description

Les atomes occupent les sommets du cube et le centre du cube. On a : $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Il y a tangence entre atomes sur une diagonale de cube.



- Coordination = 8
- Population : $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes par maille
- Rayon métallique : $r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

- Compacité : $C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68 = 68\%$

• Exemples

Li, Na, K, Ba, Fe_α

• Exercice

Le fer α cristallise dans un réseau cubique centré. La détermination de sa masse volumique conduit à $7,95 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Sachant que la masse molaire du fer est de $56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, en déduire l'arête a de la maille cubique.

$$\rho = \frac{2M}{N_A V_{\text{maille}}} = \frac{2M}{N_A a^3} \quad \text{donc :} \quad a = \left(\frac{2M}{N_A \rho} \right)^{\frac{1}{3}} = 286 \text{ pm}$$

II. CRISTAUX IONIQUES

II.1 Liaison ionique

Deux éléments d'électronégativité différente peuvent établir une liaison ionique, par transfert d'un ou plusieurs électrons de l'atome le plus électronégatif à l'atome le moins électronégatif. Les interactions électrostatiques entre ions assurent la cohésion des cristaux ioniques.

On va étudier le cristal ionique parfait. Le motif est constitué d'ions : anions et cations tels que l'ensemble soit neutre.

Les ions sont assimilés à des sphères dures indéformables avec $r_+ < r_-$ où r_+ est le rayon du cation et r_- le rayon de l'anion. Il y a tangence entre un cation et un anion ; par contre des ions de même signe ne se touchent pas (répulsion électrostatique).

On définit la coordination d'un ion comme le nombre de plus proches voisins de signe opposé ; on parle de coordination d'un anion par rapport aux cations et de coordination d'un cation par rapport aux anions. La structure est d'autant plus stable que la coordination est élevée.

La liaison ionique est forte : énergie de 100 à 600 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, et non directionnelle.

II.2 Propriétés macroscopiques des solides ioniques

La liaison ionique est à l'origine de certaines propriétés macroscopiques des solides ioniques :

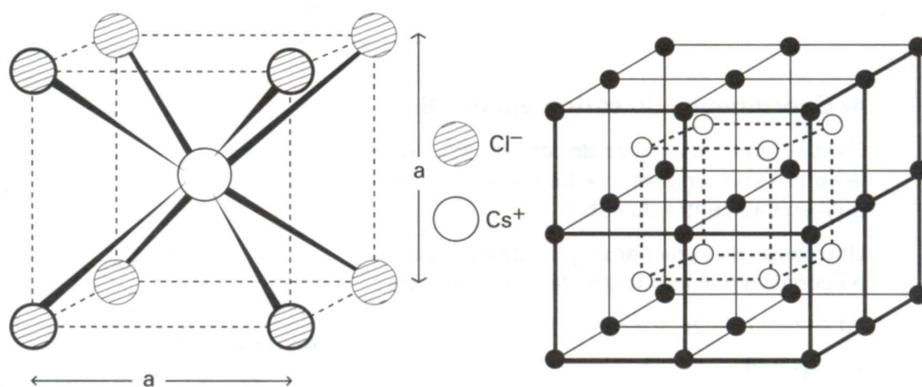
- température de fusion élevée (605°C pour LiCl et 2852°C pour MgO) ;

- dureté ;
- solubilité dans un solvant polaire ;
- non conducteur électrique.

II.3 Structure du chlorure de césium CsCl

- *Description*

Les ions Cl^- occupent les sommets d'une structure cubique et les ions Cs^+ occupent le centre du cube. Ces ions sont interchangeables. On peut aussi définir la structure par deux structures cubiques simples décalées d'une demi diagonale de cube.



- *Population*

Par maille, il y a : $8 \times \frac{1}{8} = 1 Cl^-$ et $1 Cs^+$, soit $1 CsCl$ par maille.

- *Coordinance*

Un cation Cs^+ est tangent à 8 anions Cl^- ; comme les ions sont interchangeables, un anion est lui aussi entouré de 8 cations. La coordiance est alors notée : (8-8).

- *Rapport r_+/r_-*

Il y a tangence entre cation et anion sur une diagonale de cube, donc : $r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

Les ions ne peuvent pas s'interpénétrer donc $2r_+ \leq a$ et $2r_- \leq a$, comme $r_+ \leq r_-$, on prend la condition sur les anions : $2r_- \leq a$.

$$r_+ + r_- = r_- \left(\frac{r_+}{r_-} + 1 \right) = \frac{a\sqrt{3}}{2} \geq \frac{2r_- \sqrt{3}}{2} = r_- \sqrt{3}$$

On a donc : $1 + \frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{3}$ ou

$$\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

- *Compacité*

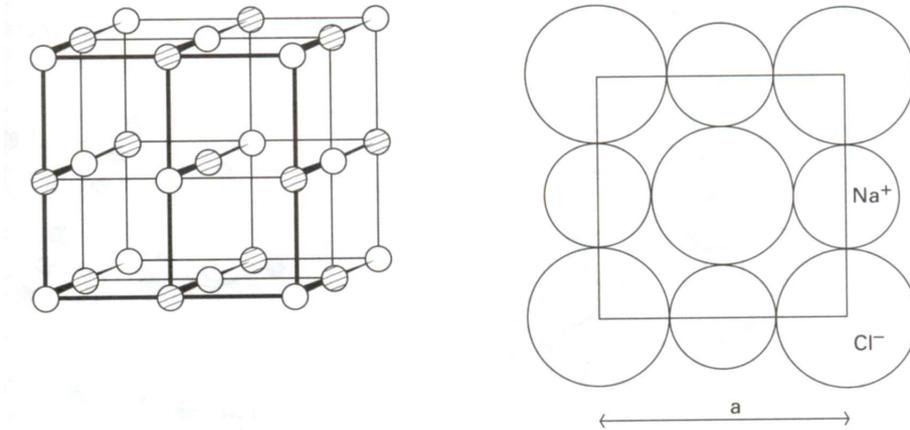
$r_+ = 169$ pm et $r_- = 181$ pm. Ce qui donne $a = 404$ pm

$$C = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi (r_+^3 + r_-^3)}{a^3} = 68\%$$

II.4 Structure du chlorure de sodium NaCl

- *Description*

Les ions Cl^- occupent une structure cubique à faces centrées et les ions Na^+ occupent tous les sites octaédriques de la *cf*, c'est-à-dire le centre du cube et les milieux des arêtes. Ces ions sont interchangeables. On peut aussi définir la structure par deux structures cubiques à faces centrées décalées d'une demi arête de cube.



- *Population*

Par maille, il y a : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 Cl^-$ et $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 Na^+$, soit 4 $NaCl$ par maille.

- *Coordinance*

Un cation Na^+ est tangent à 6 anions Cl^- ; comme les ions sont interchangeables, un anion est lui aussi entouré de 6 cations. La coordinance est alors notée : (6-6).

- *Rapport r_+/r_-*

Il y a tangence entre cation et anion sur une arête de cube, donc : $r_+ + r_- = \frac{a}{2}$

La distance minimale entre deux anions est selon la demi diagonale d'une face : $2r_- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2}$ ou $a \geq \frac{4r_-}{\sqrt{2}}$

$$r_+ + r_- = r_- \left(\frac{r_+}{r_-} + 1 \right) = \frac{a}{2} \geq \frac{1}{2} \times \frac{4r_-}{\sqrt{2}} = r_- \sqrt{2}$$

On a donc : $1 + \frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{2}$ ou

$$\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

- *Compacité*

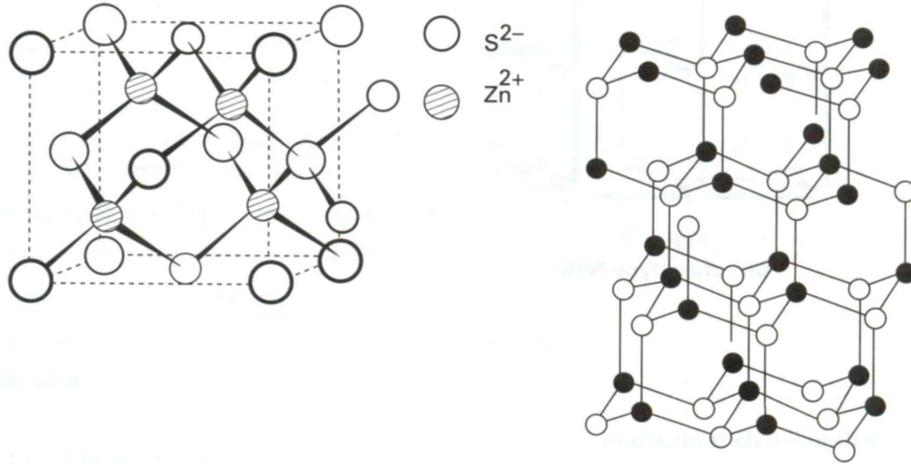
$r_+ = 95$ pm et $r_- = 181$ pm. Ce qui donne : $a = 552$ pm.

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (r_+^3 + r_-^3)}{a^3} = 68\%$$

II.5 Structure du sulfure de zinc ZnS (type blende)

- *Description*

Les ions S^{2-} occupent une structure cubique à faces centrées et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques de la *cfcc*, c'est-à-dire 4 des 8 centres des petits cubes d'arêtes $a/2$ constituant le cube. Ces ions sont interchangeables. On peut aussi définir la structure par deux structures cubiques à faces centrées décalées d'une demi diagonale de petit cube d'arête $a/2$ ou décalées d'un quart de diagonale de cube.



- *Population*

Par maille, il y a : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 S^{2-}$ et $4 Zn^{2+}$, soit $4 ZnS$ par maille.

- *Coordinance*

Un cation Zn^{2+} est tangent à 4 anions S^{2-} ; comme les ions sont interchangeables, un anion est lui aussi entouré de 4 cations. La coordinnence est alors notée : (4-4).

- *Rapport r_+/r_-*

Il y a tangence entre cation et anion sur une diagonale de petit cube d'arête $a/2$, donc : $r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

La distance minimale entre deux anions est selon la diagonale d'une face : $2r_- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2}$ ou $a \geq \frac{4r_-}{\sqrt{2}}$

$$r_+ + r_- = r_- \left(\frac{r_+}{r_-} + 1 \right) = \frac{a\sqrt{3}}{4} \geq \frac{\sqrt{3}}{4} \times \frac{4r_-}{\sqrt{2}} = r_- \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$$

On a donc : $1 + \frac{r_+}{r_-} \geq \frac{\sqrt{3}}{2}$ ou $\frac{r_+}{r_-} \geq \frac{\sqrt{3}}{2} - 1 = 0,225$

- *Compacité*

$r_+ = 74$ pm et $r_- = 184$ pm. Ce qui donne : $a = 596$ pm.

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (r_+^3 + r_-^3)}{a^3} = 52,5\%$$

II.6 Relation entre la coordinence et les rayons ioniques

Quand un composé ionique a un rapport des rayons ioniques supérieur à 0,732, ce rapport est aussi supérieur à 0,414 et à 0,225 ; le composé cristallisera préférentiellement dans la structure de coordinence la plus élevée, donc du type $CsCl$.

On peut résumer les résultats précédents dans le tableau suivant :

r_+/r_-	0,155 – 0,225	0,225 – 0,414	0,414 – 0,732	> 0,732
Coordinence	3	4	6	8
Disposition des voisins	Triangle équilatéral	Tétraèdre	Octaèdre	Cube
Type	BN	ZnS	NaCl	CsCl
Exemples	BN	MgTe, BeO, BeS	LiI, CaS, SrS	CsI, CsBr

Cas du nitrure de bore (BN) : chaque cation est au centre d'un triangle équilatéral dont les sommets sont occupés par des anions. C'est un cas assez rare.

III. CRISTAUX COVALENTS

III.1 Généralités

Les nœuds du réseau cristallin sont occupés par des atomes. La cohésion du cristal est assurée par des liaisons covalentes fortes (énergie de 200 à 800 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et directionnelles entre atomes.

On peut distinguer trois types de cristaux suivant la nature de l'édifice.

- *Structures tridimensionnelles* que l'on peut considérer comme une macromolécule se développant dans les trois directions de l'espace.
- *Structures en feuillets* dans lesquelles on peut grouper les atomes en plans.
- *Structures linéaires* dans lesquelles on peut grouper les atomes en macromolécules linéaires.

La liaison covalente est à l'origine de certaines propriétés macroscopiques des solides covalents : température de fusion élevée, faible conductivité électrique, dureté.

III.2 Carbone diamant

- *Description*

C'est une variété allotropique du carbone, dont la structure est tridimensionnelle. Les atomes de carbone, de type tétragonal, occupent une structure cubique à faces centrées et un site tétraédrique sur deux.

→ site de Geneviève Tulloue, cristallographie, réseaux, le diamant

- *Population*

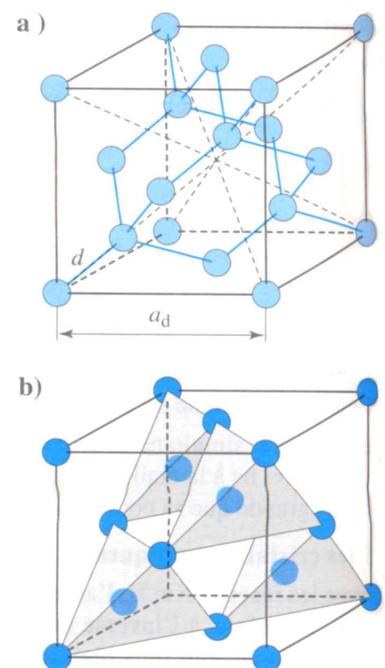
Il y a : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ atomes de carbone par maille.

- *Coordinence*

Chaque atome de carbone est entouré de quatre autres (site tétraédrique). La coordinence est donc de 4.

- *Rayon atomique*

La distance entre deux atomes de carbone tangent est $d = 154$ pm et l'angle $(CCC) = 109^\circ 28'$.



Le rayon atomique est : $r = \frac{d}{2} = 77 \text{ pm}$

La tangence se fait sur une diagonale de petit cube d'arête $a/2$, donc : $2r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ soit $a = \frac{8r}{\sqrt{3}} = 356 \text{ pm}$

- *Compacité*

$$C = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{16} = 34\%$$

- *Masse volumique*

$$\rho = \frac{8M}{N_A a^3} = 3,55 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

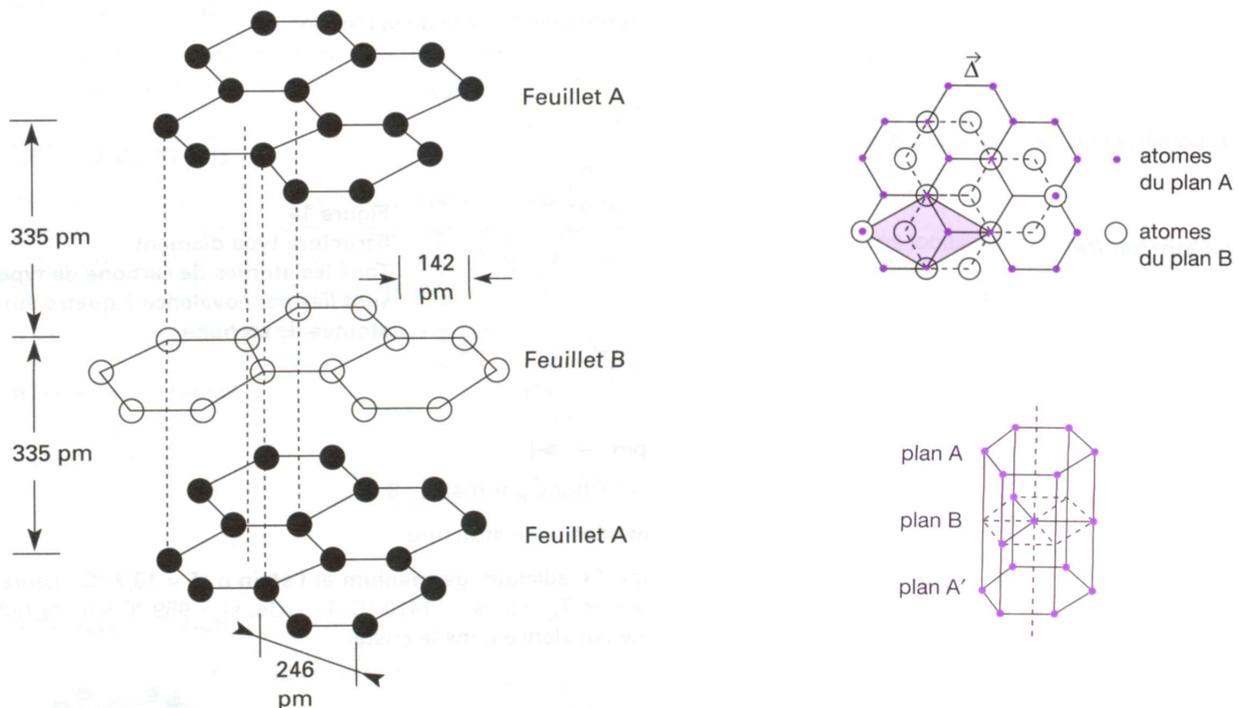
- *Autres structures covalentes de type diamant : Si, carborundum (SiC), germanium.*

III.3 Carbone graphite

- *Description*

C'est une variété allotropique du carbone, dont la structure est bidimensionnelle. Les atomes de carbone, de type trigonal, forment une structure hexagonale plane régulière. Dans ce plan, les atomes sont équidistants de 142 pm. Les plans sont parallèles et distants de 335 pm. On passe d'un plan *A* à un plan *B* voisin en lui faisant subir une translation $\vec{\Delta}$ de 142 pm suivant un côté de l'hexagone. Une translation de $-\vec{\Delta}$ appliquée au plan *B* permet de retrouver le plan *A*. Les plans se succèdent dans l'ordre *AB, AB, AB...*

→ site de Geneviève Tulloue, cristallographie, réseaux, le graphite



- *Population*

Raisonnons sur un hexagone : $12 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{3} + 1 = 4$ atomes de carbone par maille.

- *Coordinance*

Chaque atome de carbone est entouré de trois autres. La coordinnence est donc de 3.

- *Rayon atomique*

La distance entre deux atomes de carbone tangent est $d = 142$ pm et l'angle $(\widehat{CCC}) = 120^\circ$.

Le rayon atomique est : $r = \frac{d}{2} = 71$ pm

$c = 2 \times 335 = 670$ pm et $a = b = 142$ pm

- *Compacité*

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{3(a \wedge b).c} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{3a^2 \sin(60).c} = 17\%$$

- *Masse volumique*

$$\rho = \frac{4M}{N_A V_{maille}} = \frac{4M}{N_A 3(a \wedge b).c} = 2,27.10^3 \text{ kg / m}^3$$

III.4 Comparaison des propriétés du carbone diamant et du carbone graphite

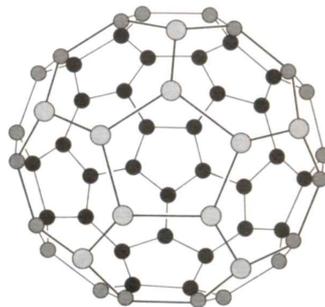
Le carbone ($Z = 6$) possède 4 électrons sur sa couche de valence, ce qui explique sa tétravalence comme dans le méthane CH_4 .

Dans le carbone diamant, chaque électron est engagé dans une liaison covalente avec un atome de carbone. La structure est donc très stable. Le carbone diamant est donc isolant, rigide et dur.

Par contre, dans le carbone graphite, chaque atome de carbone établit trois liaisons covalentes avec ses voisins (feuillets à structure hexagonale). La cohésion entre les feuillets est assurée par un nuage d'électrons délocalisés. Le carbone graphite est conducteur et mou, il se fend facilement le long de ses feuillets.

Remarque : il existe une autre variété allotropique du carbone : le fullerène en C_{60} .

→ site de Geneviève Tulloue, cristallographie, réseaux, le fullerène et son cousin !



IV. CRISTAUX MOLECULAIRES

IV.1 Généralités

La cohésion des cristaux moléculaires est assurée par des interactions faibles. Ces interactions sont non directionnelles et mettent en jeu des énergies de l'ordre 5 à 10 kJ.mol⁻¹ pour les interactions de Van der Waals et de 10 à 30 kJ.mol⁻¹ pour la liaison hydrogène.

Elles sont à l'origine de certaines propriétés macroscopiques des solides moléculaires :

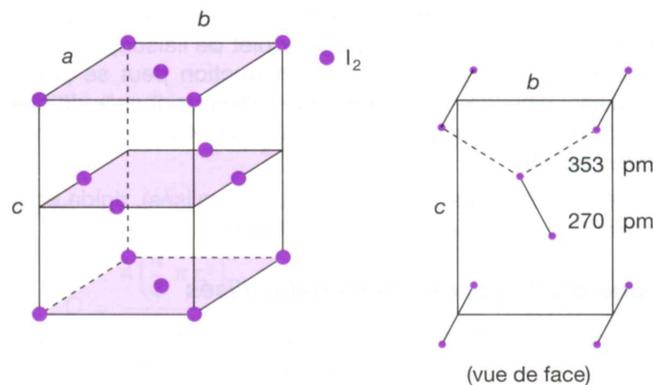
- température de changement d'état faible : I₂ fond à 113,5°C, CO₂ se sublime à -78,5°C et H₂O fond à 0°C ;
- caractère isolant ;
- faible dureté.

La liaison hydrogène est plus énergétique que la liaison de Van der Waals, c'est pourquoi les températures de changement d'état de H₂O sont plus élevées que celles de H₂S ou H₂Se.

IV.2 Cristaux moléculaires avec interaction de Van der Waals

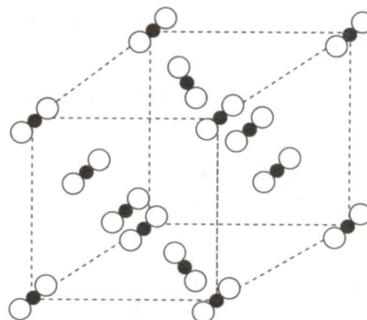
Exemples : I₂ (orthorhombique à bases centrées), CO₂ (cfc), cfc : Ne, Ar, Kr, Xe.

Diiodure I₂



C'est une structure orthorhombique à bases centrées avec d'autres molécules de diiode imbriquées au centre des autres faces avec une orientation inversée. Le rayon de Van der Waals est la moitié de la distance entre deux molécules de I₂ voisines : $r_{vdw} = 176$ pm.

Carboglace CO₂

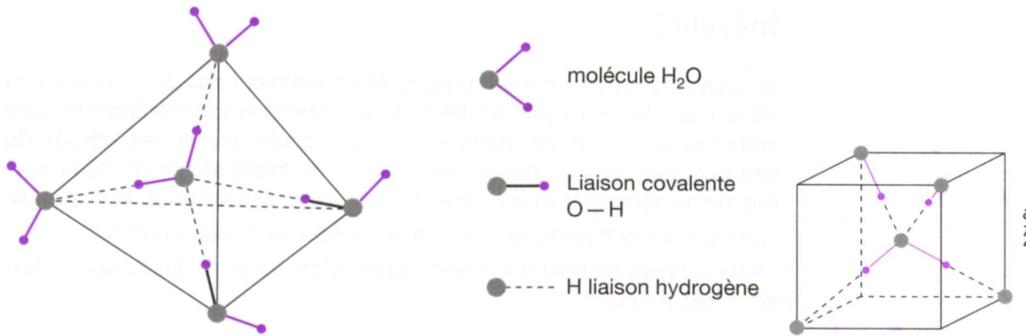


IV.3 Cristal moléculaire avec liaison hydrogène : la glace

IV.3.1 Description

Il existe 11 variétés de glace. Nous allons étudier la structure de type diamant notée glace III, qui existe à une température de 273 K et sous une pression de 3000 bar.

Les atomes d'oxygène occupent une structure *cfc*. et la moitié des sites tétraédriques. Les atomes d'hydrogène pointent vers les sommets des cubes d'arête $a/2$ auxquels ils sont liés soit par des liaisons covalentes soit par des liaisons hydrogènes.



Chaque oxygène est au centre d'un tétraèdre régulier de 4 oxygènes et au centre d'un tétraèdre irrégulier de 4 hydrogènes.

$$d_{O-H} = 100 \text{ pm} \text{ et } d_{O\dots H} = 180 \text{ pm}.$$

Exercice : Sachant que la densité de la glace vaut $d = 0,920$, déterminer la distance entre deux atomes d'oxygène voisins dans un cristal de type diamant.

Multiplicité : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ atomes d'oxygène par maille, donc 8 H_2O par maille.

$$d = 0,920 \text{ donc } \rho = 920 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$M(H_2O) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho = \frac{8M_{H_2O}}{N_A V_{maille}} = \frac{8M_{H_2O}}{N_A a^3} \text{ donc } a = \left(\frac{8M_{H_2O}}{\rho N_A} \right)^{\frac{1}{3}} = 6,38 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 638 \text{ pm}$$

La distance L cherchée est la demi-diagonale d'un petit cube d'arête $a/2$: $L = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 276 \text{ pm}.$

IV.3.2 Propriétés

La glace a une structure lacunaire. Une élévation de température provoque la rupture progressive de certaines liaisons hydrogènes. La structure de la glace tend alors à s'effondrer, ce qui justifie la diminution de volume lors du changement d'état du solide en liquide :

$$v_l < v_s \text{ (volumes massiques) donc } \rho_l > \rho_s \text{ (masses volumiques)}$$

Toutefois, l'effet de dilatation thermique devient prépondérant à partir de 4°C et la masse volumique commence à diminuer.