

Solides cristallins

Sommaire

I Description d'un cristal parfait	3
I/A Variétés de solides	3
I/B Modèle du cristal parfait de sphères dures	4
II Caractérisation des mailles classiques	5
II/A Vocabulaire	5
II/B Empilements non compacts	6
II/C Empilements compacts	8
II/D Sites interstitiels CFC	10
III Différents types de cristaux	11
III/A Cristaux métalliques	12
III/B Cristaux ioniques	13
III/C Cristaux covalents ou macrovalents	16
III/D Cristaux moléculaires	17
III/E Bilans	17

✂ Capacités exigibles

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ☐ Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins. ☐ 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. ☐ Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement. ☐ Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité. | <ul style="list-style-type: none"> ☐ Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle. ☐ 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. ☐ 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. ☐ 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. |
|---|---|

✓ L'essentiel

📖 Définitions

☐ AM3.1 : Variétés allotropiques	3
☐ AM3.2 : Solides amorphes et cristallins	3
☐ AM3.3 : Cristal parfait et sphères dures	4
☐ AM3.4 : Description d'un cristal	4
☐ AM3.5 : Caractéristiques d'une maille	5
☐ AM3.6 : Maille cubique face centrée	9
☐ AM3.7 : Sites cristallographiques	10
☐ AM3.8 : Propriétés macro. des solides	11
☐ AM3.9 : Modèle des métaux	12
☐ AM3.10 : Alliage	13
☐ AM3.11 : Cristal ionique	13
☐ AM3.12 : Cristal covalent	16
☐ AM3.13 : Cristal moléculaire	17

⚙️ Propriétés

☐ AM3.1 : Condition de contact	5
☐ AM3.2 : Sites tétraédriques	10
☐ AM3.3 : Sites octaédriques	11
☐ AM3.4 : Stabilité d'un cristal ionique	14

⚠️ Erreurs communes

☐ AM3.1 : Dessiner des mailles cubiques	6
--	---

🔧 Applications

☐ AM3.1 : Maille cubique simple	7
☐ AM3.2 : Maille cubique centrée	7
☐ AM3.3 : Maille cubique face centrée	9
☐ AM3.4 : Sites tétraédriques	10
☐ AM3.5 : Sites octaédriques	11
☐ AM3.6 : Formule brute d'un cristal	14
☐ AM3.7 : Cristal ionique NaCl	15
☐ AM3.8 : Cristal ionique CsCl	15
☐ AM3.9 : Cristal ionique ZnS	15
☐ AM3.10 : Cristal covalent	16

♥️ Points importants

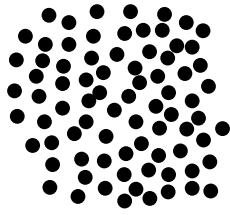
☐ AM3.1 : Caractéristiques d'une maille	6
☐ AM3.2 : Propriétés des métaux	12
☐ AM3.3 : Propriétés des cristaux ioniques	14
☐ AM3.4 : Propriétés des cristaux covalents	16
☐ AM3.5 : Pptés. des cristaux moléculaires	17
☐ AM3.6 : Bilan types de cristaux	17
☐ AM3.7 : Bilan paramètres de maille	18

📋 Démonstrations

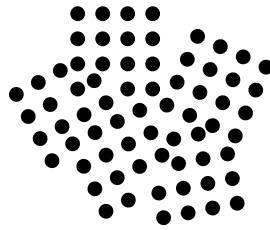
☐ AM3.1 : Ductilité des métaux	12
☐ AM3.2 : Fragilité cristaux ioniques	14

Exemple AM3.2 : Organisation microscopique des solides

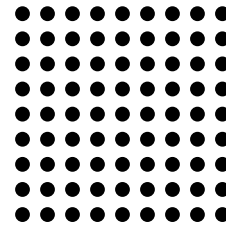
On peut schématiser ces groupes de la manière suivante :



amorphe

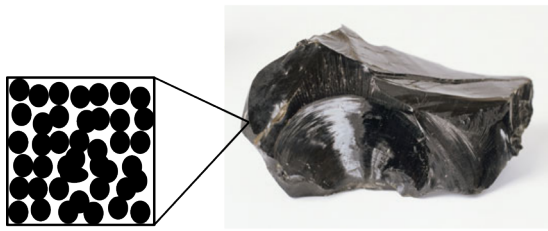


semi-cristallin

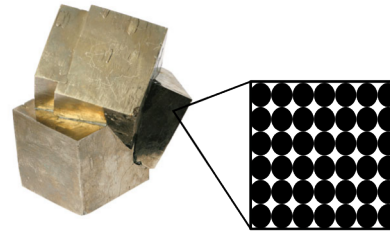


cristallin

Les solides amorphes ont une structure microscopique similaire à celle des liquides.



Solide amorphe (obsidienne KAlSi_3O_8)



Solide cristallin (Pyrite FeS_2)

Comme pour l'étude des températures d'ébullition dans le chapitre AM3, l'organisation **microscopique** se répercute sur les propriétés **macroscopiques**. Le but de ce chapitre est de présenter un modèle microscopique simple permettant l'interprétation de différentes propriétés physiques observables des solides **cristallins**.

I/B Modèle du cristal parfait de sphères dures

I/B) 1 Présentation

♥ Définition AM3.3 : Cristal parfait et sphères dures

On modélise un solide cristallin par le modèle théorique du **cristal parfait** constitué de **sphères dures** :

◇ **Cristal parfait** :

◇ **Sphères dures** :

I/B) 2 Description

Définition AM3.4 : Description d'un cristal

- ◇ **Motif** : la plus petite entité (un atome, un ou plusieurs ions) menant à la construction du cristal par translations selon des vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$;
- ◇ **Réseau** : ensemble des points (appelés **nœuds**) obtenus par translations selon les vecteurs de base ;
- ◇ **Maille** : l'unité de pavage élémentaire de l'espace : c'est une **collection de motifs** en 3D.

Exemple AM3.3 : Exemples de motifs

- ◇ Fer solide :
- ◇ Glace d'eau :
- ◇ Sel de table :

Exemple AM3.4 : Réseau, motif et maille

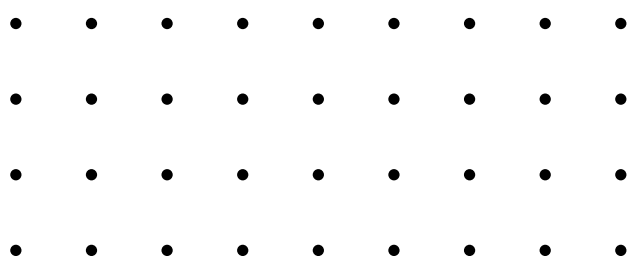


FIGURE AM3.2 – Réseau, motif et maille cubique en 2D.

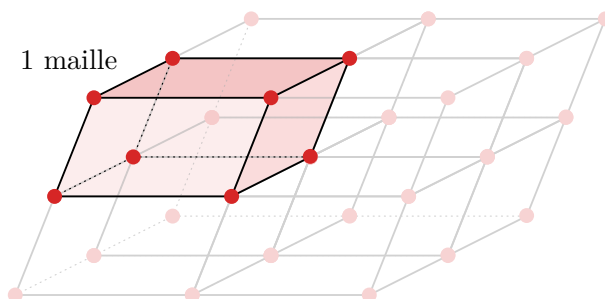


FIGURE AM3.3 – Réseau, motif et maille parallélépipédique en 3D.

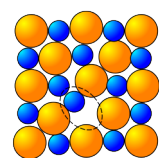
♥ Propriété AM3.1 : Condition de contact

Dans une maille, les sphères dures **les plus proches** sont en contact.

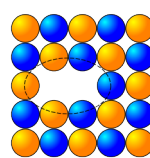
I/B) 3 Limite du cristal parfait

Exemple AM3.5 : Limites du cristal parfait

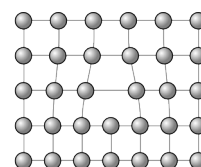
Un cristal réel n'est pas infini, il y aura donc des effets de bords, mais il y a aussi y avoir des défauts dans le volume :



Déplacement



Lacune



Dislocation

II Caractérisation des mailles classiques

II/A Vocabulaire

♥ Définition AM3.5 : Caractéristiques d'une maille¹

- ◇ Population N :
- ◇ Coordinence :
- ◇ Rayon de l'entité :
- ◇ Compacité :
- ◇ Masse volumique

Important AM3.1 : Caractéristiques d'une maille

◇ **Population** N : une entité partagée entre n maille ne compte que pour $1/n$. On peut rencontrer les cas suivants :

◇ **Sommet** :

◇ **Arête** :

◇ **Face** :

◇ **Volume** :

◇ **Coordinance** : il faut faire attention à bien comprendre qu'une maille se répète à l'infini dans ce modèle. Ainsi, pour compter les plus proches voisins, il faut envisager ceux des mailles adjacentes, non représentées.

◇ **Rayon** : selon le type de cristal (voir plus loin), ça pourra être un rayon atomique, un rayon ionique, un rayon covalent ou un rayon de VAN DER WAALS. On l'obtient par la **condition de contact/de tangence**.

◇ **Compacité** : notée C , on a

$$C = \frac{\text{volume des motifs}}{\text{volume d'une maille}} \Leftrightarrow$$

◇ **Masse volumique** : notée ρ , on a

$$\rho = \frac{\text{masse des motifs}}{\text{volume d'une maille}} \Leftrightarrow$$

♥ Attention AM3.1 : Dessiner des mailles cubiques

Si les mailles seront toutes représentées ici par souci de visualisation, il est **nécessaire** de savoir dessiner une maille ! Pour cela, il faut placer le sommet « au fond à gauche » à $\approx 4/3$ de la hauteur de la face avant, et $1/3$ ou $2/3$ de sa largeur. Quoi qu'il en soit, **il faut absolument éviter la moitié** !

♥ Rappel AM3.1 : Géométrie du cube

Dans un cube de côté a , on a :

◇ 6 faces, 8 sommets et 12 arêtes ;

◇ l'aire d'une face est a^2 et le volume a^3 ;

◇ la diagonale d d'une face est

◇ la diagonale D du cube est

FIGURE AM3.4 – Schéma.

II/B Empilements non compacts

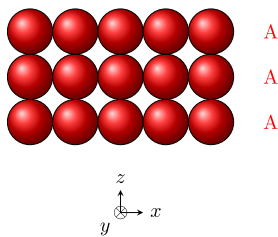
II/B) 1 Maille cubique simple

Dans un plan, les centres des sphères dures sont réparties selon un pavage carré. Les différents plans sont exactement superposés les uns aux autres. On parle parfois d'empilement AAA, mais on le

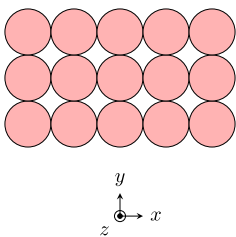
1. Pour une visualisation simple des paramètres de maille, voir [ce site](#), et [ce site](#) pour des exemples concrets.

rencontre rarement en pratique.

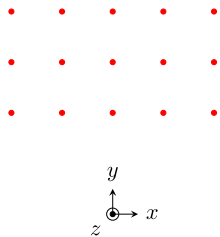
Vue de côté



Vue du dessus



Vue du dessus simplifiée



♥ Application AM3.1 : Maille cubique simple

- Population :
- Coordinance :
- Rayon atomique :
- Compacité :
- Masse volumique :

FIGURE AM3.5 – Cubique Simple

II/B) 2 Maille cubique centrée

On dispose une entité en plus au centre de la maille cubique simple :

♥ Application AM3.2 : Maille cubique centrée

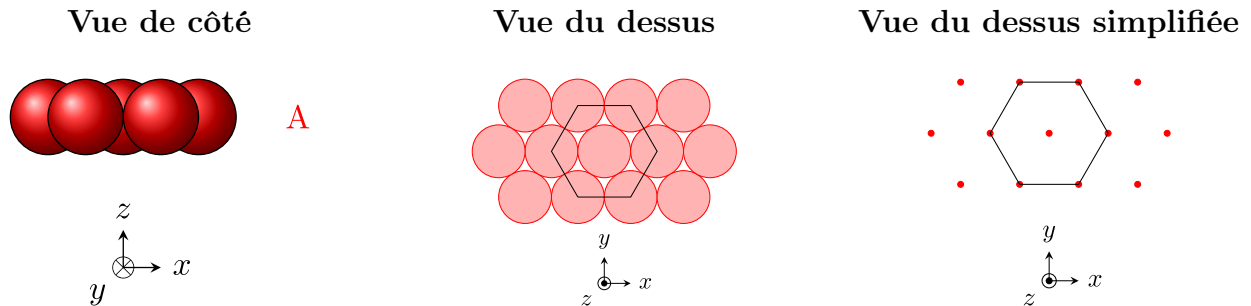
- Population :
- Coordinance :
- Rayon atomique :
- Compacité :
- Masse volumique :

FIGURE AM3.6 – Cubique Centrée

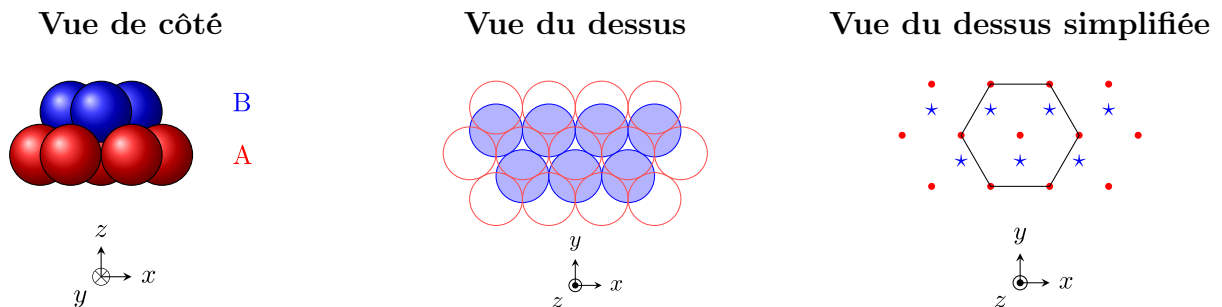
II/C Empilements compacts

Les empilements dits **compacts** sont ceux qui laissent le **moins d'espace disponible** entre les différentes sphères. Décrire ces empilements nécessite non plus un seul mais trois types de plans d'atomes, appelés A, B et C.

- 1) **Premier plan** : chaque sphère s'entoure de six autres sphères, aux sommets d'un hexagone régulier. On l'appelle le plan A.

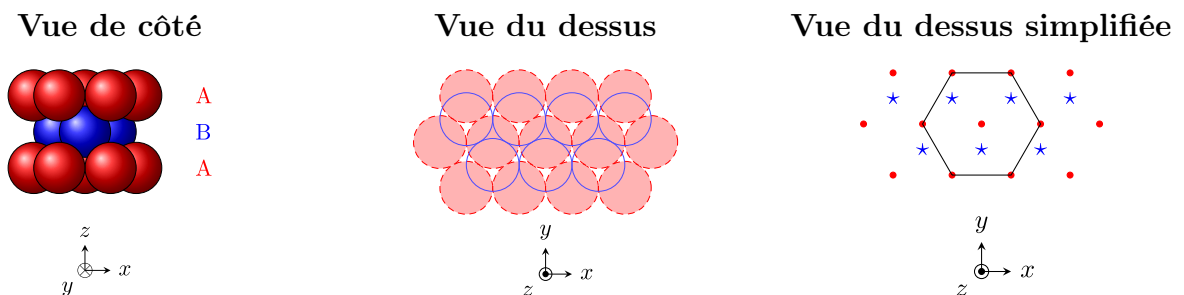


- 2) **Deuxième plan** : dans le plan immédiatement supérieur au plan A, chaque sphère va se placer dans un des creux des sphères du plan A. Cependant, seul un creux sur deux peut être occupé.

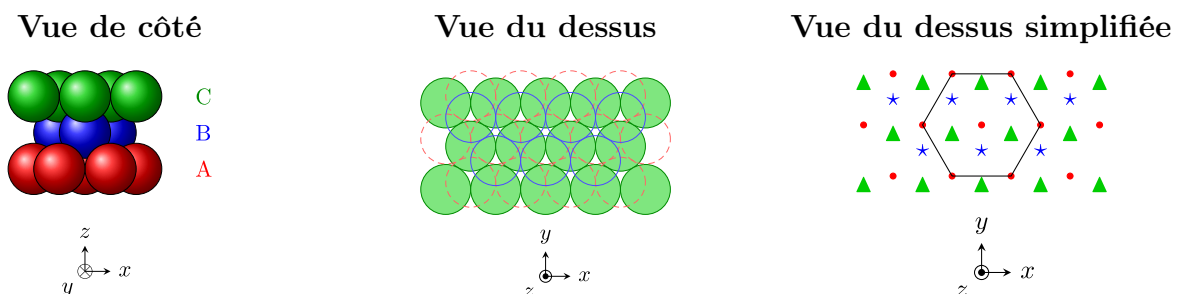


- 3) **Troisième plan** : les sphères du plan immédiatement supérieur au plan B se placent à nouveau dans les creux des sphères du plan B, mais il y a cette fois deux choix non-équivalents :

- ◇ les sphères se placent dans les cavités de B mais immédiatement au-dessus du plan A : c'est un nouveau plan A, et on parle d'empilement ABA, ce qui donne la **maille hexagonale compacte** ;



- ◇ les sphères se placent dans les cavités de B mais au-dessus des **creux** de A, ceux que le plan B laissait libre : c'est un **nouveau plan**, formant un empilement ABC, ce qui donne la **maille cubique face centrée**.

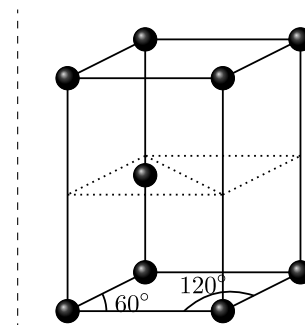


II/C) 1 Maille hexagonale

Par exemple, le magnésium, le béryllium, etc. cristallisent en hexagonal compact. La description de cette maille est hors-programme, en particulier aucun calcul géométrique (compacité, masse volumique) n'est exigible pour cette maille.

◇ **Population :**

◇ **Compacité :** on peut montrer qu'elle est de 0,74, caractéristiques des empilements compacts.



II/C) 2 Maille cubique face centrée

♥ Définition AM3.6 : Maille cubique face centrée

La maille cubique face centrée est un cube de côté a . On dispose une particule à chaque sommet du cube et une particule au milieu de chacune des faces. Les particules se touchent sur la **diagonale d'une face**.

Cet empilement est celui du cuivre, du nickel, du platine, de l'or, etc.

FIGURE AM3.7 – CFC

♥ Application AM3.3 : Maille cubique face centrée

◇ **Population :**

◇ **Coordinance :**

◇ **Rayon atomique :**

◇ **Compacité :**

◇ **Masse volumique :** cuivre $a = 128 \text{ pm}$, $M = 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

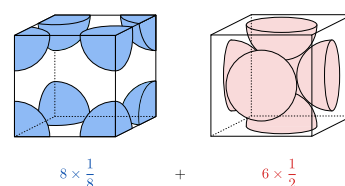


FIGURE AM3.8

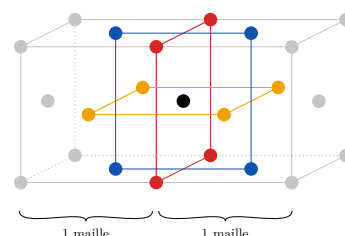


FIGURE AM3.9

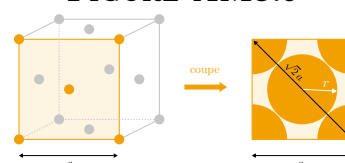


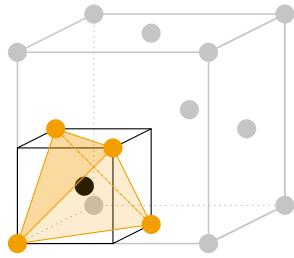
FIGURE AM3.10

II/D Sites interstitiels CFC

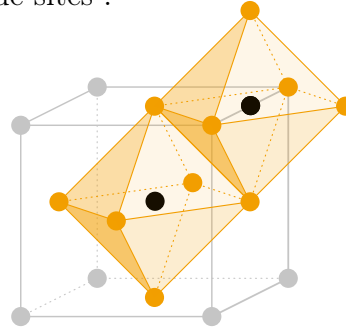
II/D) 1 Présentation

♥ Définition AM3.7 : Sites cristallographiques

Les **sites** (cristallographiques ou interstitiels) sont les **espaces vides où les sphères ne se touchent pas** au sein d'une maille, dans lesquels **de plus petites entités peuvent s'insérer**. Les empilements AB font apparaître deux types de sites :



Sites tétraédriques



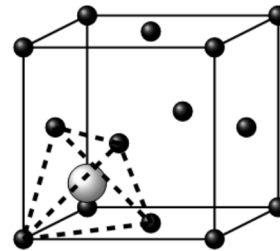
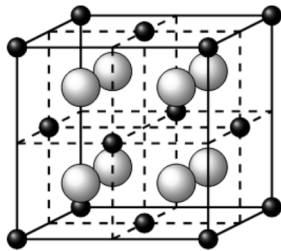
Sites octaédriques

On appelle **habitabilité** d'un site le **rayon maximal** d'une sphère dure s'y insérant, sans déformer la maille : on l'obtient par condition de tangence avec les sphères du réseau.

II/D) 2 Sites tétraédriques

♥ Propriété AM3.2 : Sites tétraédriques

Les sites tétraédriques se situent au **centre des petits cubes** de côté $a/2$. Ils ont 4 plus proches voisins, et forment donc un **tétraèdre régulier**.

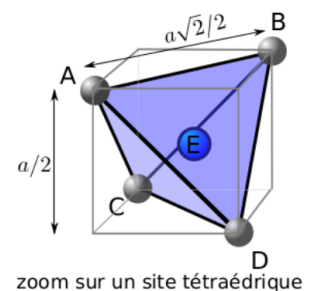


♥ Application AM3.4 : Sites tétraédriques

- 1 Déterminer N_T la population de sites T par maille.
- 2 Déterminer l'habitabilité r_T en fonction de a et r .
- 3 Exprimer r_T en fonction de r seulement. Commenter.

1

2

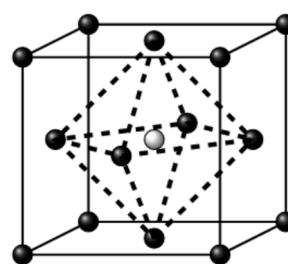
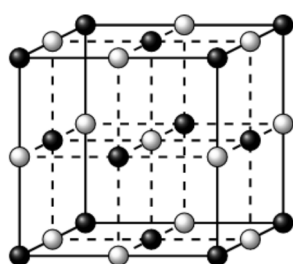


3

II/D) 3 Sites octaédriques

♥ Propriété AM3.3 : Sites octaédriques

Les sites octaédriques se situent au **centre de la maille** ainsi qu'**au milieu des arêtes**. Ils ont 6 plus proches voisins, et forment donc un **octaèdre régulier**.



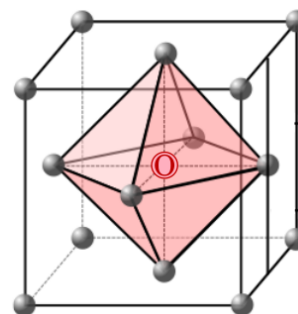
♥ Application AM3.5 : Sites octaédriques

- 1 Déterminer N_O la population de sites O par maille.
- 2 Déterminer l'habitabilité r_O en fonction de a et r .
- 3 Exprimer r_O en fonction de r seulement. Commenter.

1

2

3



III Différents types de cristaux

♥ Définition AM3.8 : Propriétés macroscopiques des solides

Les solides cristallins présentent des propriétés macroscopiques très diversifiées. Par exemple, mécaniquement on distingue :

- ◇ la **dureté** :
- ◇ la **malléabilité** :
- ◇ la **ductilité** :

Il y a aussi des propriétés **électriques** et **chimiques** (solubilité, température de fusion).

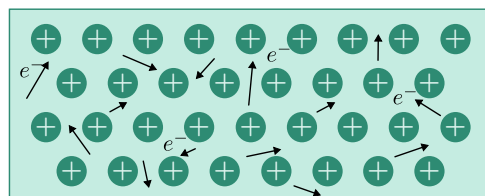
On peut alors les regrouper par famille, selon leur structure microscopique dont émergent les propriétés macro : c'est l'objectif des paragraphes suivants.

III/A Cristaux métalliques

III/A) 1 Description

♥ Définition AM3.9 : Modèle des métaux

On peut décrire un cristal métallique comme une structure dans laquelle les nœuds du réseau sont occupés par des **cations** (M^+ ou M^{2+} , perte d'un ou deux électrons de valence), et tous les électrons cédés sont **délocalisés** sur l'ensemble du cristal. Cette délocalisation assure la cohésion du cristal.



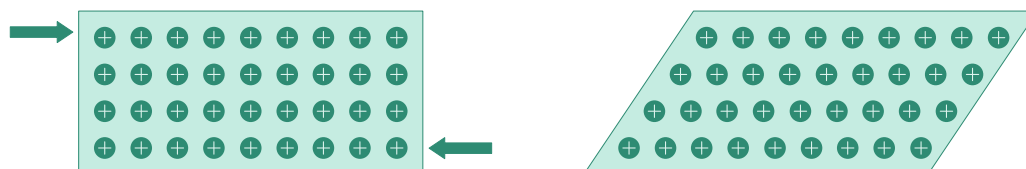
♥ Important AM3.2 : Propriétés des métaux

Type	Ppté. microscopique	Ppté. macroscopique
Mécanique	Liaison isotrope, atomes déplaçables $\Rightarrow$	
Thermique	Liaison métallique forte ² $\Rightarrow$	
Électrique	Électrons libres $\Rightarrow$	
Chimique	Électrons facilement arrachés ($\chi \searrow$) $\Rightarrow$	

2. $\epsilon_{\text{métal}} \approx 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Démonstration AM3.1 : Ductilité des métaux

Les liaisons interatomiques étant non-directionnelles, les atomes peuvent se déplacer un peu sans rompre la liaison, et sans rappel à la position initiale :



Remarque AM3.1 : Classification périodique

Conventionnellement, la limite entre métaux et non-métaux est définie comme sur la figure ci-après, mais elle est relativement floue. Entre les deux, on a les semi-conducteurs (ou métalloïdes, ou semi-métaux), qui ont des propriétés métalliques peu marquées.

III/A) 2 Alliages métalliques

- 1) par **substitution** : un atome se substitue à un autre en certains points du réseau ;
- 2) par **insertion** : des atomes s'insèrent dans les sites cristallographiques du réseau métallique.

Acier	Fer	Carbone 2%	Plus dur que le fer. Très répandu, notamment en construction ou dans l'industrie automobile.
Acier inoxydable	Fer	Carbone 2%, chrome et nickel	Plus résistant à la corrosion que l'acier simple.
Alliages d'aluminium	Aluminium	Cobalt, nickel, tantale	Alliages durs mais légers, utilisés notamment en aéronautique.
Bronze	Cuivre > 60%	Étain	Plus résistant que le cuivre à l'usure. Utilisé pour la décoration, la lutherie, la sculpture.
Laiton	Cuivre > 60%	Zinc	Plus dur et plus facile à usiner que le cuivre. Utilisé en horlogerie, serrurerie, robinetterie, lutherie.
Or rose	Or	Cuivre 20%, argent 5%	Utilisé en joaillerie.
Or blanc	Or	Argent	Utilisé en joaillerie, recouvert d'une couche de rhodium pour le rendre plus brillant.

♥ Définition AM3.11 : Cristal ionique

Application AM3.6 : Formule brute d'un cristal

Déterminer la formule brute d'un cristal contenant les ions Fe^{3+} et O^{2-} .

La cohésion est alors assurée par les forces coulombiennes **entre** les charges, à la fois d'attraction pour les charges opposées mais aussi de répulsion pour les charges de même signe. L'étude de leurs propriétés microscopique permet d'expliquer leurs propriétés macroscopiques :

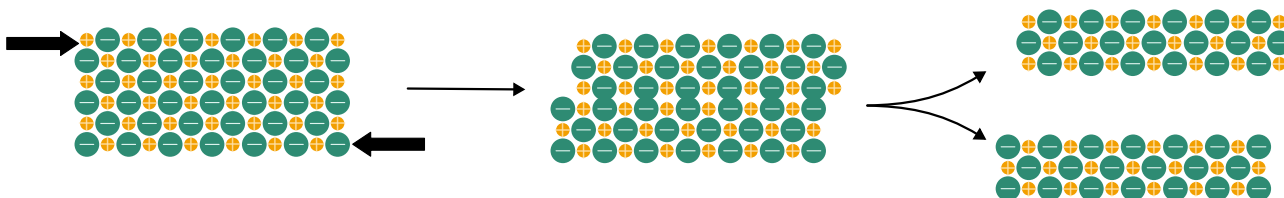
♥ Important AM3.3 : Propriétés des cristaux ioniques

Type	Ppté. microscopique	Ppté. macroscopique
Mécanique	Liaison isotrope mais répulsive $\Rightarrow$	
Thermique	Liaison ionique forte ³ $\Rightarrow$	
Électrique	Électrons localisés dans les liaisons $\Rightarrow$	
Chimique	Ions attirés par solvants polaires $\Rightarrow$	

3. $\epsilon_{\text{ionique}} \approx 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Démonstration AM3.2 : Fragilité cristaux ioniques

La fragilité vient de l'apparition de forces répulsives en cas de déplacement :

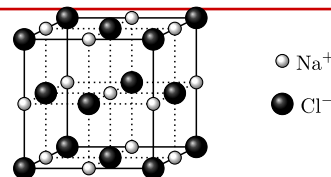


III/B) 2 Exemples de cristaux ioniques

Pour assurer leur stabilité, il est favorable qu'un maximum d'anions entoure de manière compacte chaque cation. Ainsi, un cristal ionique est souvent décrit comme un réseau d'anions où les cations occupent les sites cristallographiques (ou inversement). Avec le modèle des sphères dures, on décrit le rayon des entités par leur **rayon ionique**, et on considère le rayon des **anions plus grand** que celui des cations (plus d'électrons en périphérie). On a donc

♥ Propriété AM3.4 : Stabilité d'un cristal ionique de sphères dures

- ◇ La structure NaCl (chlorure de sodium) est une structure **cubique faces centrées**. Les ions chlorure sont sur les nœuds, les ions sodium sur les sites **octaédriques** (forme également un réseau CFC).





♥ Application AM3.7 : Cristal ionique NaCl

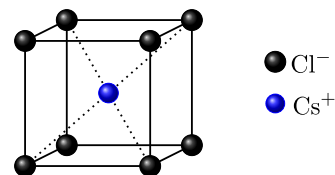
- 1) Dénombrer les anions et cations dans la maille. En déduire la formule brute dans la maille.
- 2) Déterminer la coordinence anions/cations.
- 3) Montrer que la structure est stable : il y a contact entre ions de charges opposées mais pas entre ions de même charge. On donne $r_+ = 95 \text{ pm}$ et $r_- = 181 \text{ pm}$.

1) **Formule chimique :**

2) **Coordinence :**

3) **Stabilité :**

- ◇ La structure CsCl (chlorure de césium) est une structure **cubique centrée**. En prenant le césium au centre et le chlore sur les sommets, on a la géométrie suivante :



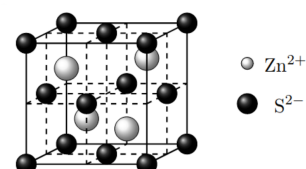
♥ Application AM3.8 : Cristal ionique CsCl

▷ **Formule chimique :**

▷ **Coordinence :**

▷ **Stabilité :**

- ◇ La structure ZnS (sulfure de zinc) est une structure **cubique faces centrées**. Les ions sulfure sont sur les nœuds, les ions zinc sur **un site tétraédrique sur deux**.



♥ Application AM3.9 : Cristal ionique ZnS

▷ **Formule chimique :**

▷ **Coordinence :**

▷ Stabilité :

III/C Cristaux covalents ou macrovalents

♥ Définition AM3.12 : Cristal covalent

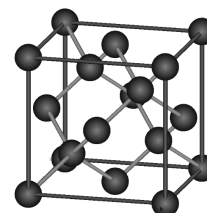
♥ Important AM3.4 : Propriétés des cristaux covalents

Type	Ppté. microscopique	Ppté. macroscopique
Mécanique	Liaison directionnelle, atomes fixes ⇒	
Thermique	Liaison covalente très forte ⁴ ⇒	
Électrique	Électrons localisés dans les liaisons ⇒	

4. $\epsilon_{\text{covalente}} \approx 300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

♥ Application AM3.10 : Cristal covalent

Le cas du carbone diamant est un cristal covalent, qui forme un réseau CFC avec la moitié des sites tétraédriques également occupés par des atomes de carbone.



- 1) Déterminer sa compacité.
- 2) Déterminer sa masse volumique. On donne $a = 356,7 \text{ pm}$.

Remarque AM3.2 : Graphite vs. diamant

Le graphite est formé d'atomes de carbone disposés en **plans parallèles**. La cohésion entre les différents plans est assurée par des liaisons de VAN DER WAALS, ce qui fait que les différents plans peuvent facilement « glisser » les uns sur les autres, et donc être déposés sur une feuille.

III/D

Cristaux moléculaires

♥ Définition AM3.13 : Cristal moléculaire

Le modèle des sphères dures n'est pas toujours adapté dans ce cas, puisque leur géométrie est souvent anisotrope : les motifs sont **orientés** dans la maille, maximisant l'énergie de liaison.

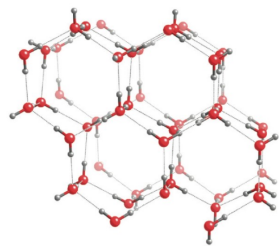


FIGURE AM3.11 –
Glace I.

Important AM3.5 : Propriétés des cristaux moléculaires

Type	Ppté. microscopique	Ppté. macroscopique
Mécanique	Liaison déplaçable ⇒	
Thermique	Liaisons VDW et LH faibles ⁵ ⇒	
Électrique	Électrons localisés dans les molécules ⇒	
Chimique	Interac° intérieures comme solvants ⇒	
5. $\epsilon_{VDW} \lesssim 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\epsilon_{LH} \approx 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.		

III/E

Bilans

Important AM3.6 : Bilan types de cristaux

	Cristaux métalliques	Cristaux ioniques	Cristaux covalents	Cristaux moléculaires
Exemples	Fe, Ca, Zn	NaCl, KOH	Diamant, Si, Ge	H ₂ O, I ₂ , CO ₂
Liaison				
Mécanique				
T _{fus}				
Électrique				
Solubilité				

**Important AM3.7 : Bilan paramètres de maille**

	CS	CC	CFC	site T	site O
Pop.					
Tangence					
Coord.					
Contact					
Comp./hab.					