

# Soutien : Cristallographie

Parmi les solides, on distingue 2 grands types :

- **Les solides cristallins** : ils correspondent à un assemblage régulier de particules. Expérimentalement, ils se caractérisent par une température de fusion nette.
- **Les solides amorphes** (ou vitreux, car similaire au verre) : Il n'y a pas d'ordre mais une distribution au hasard. On parle parfois d'état liquide figé.

□ Nous traiterons uniquement des **solides cristallins**, en utilisant le **modèle du cristal parfait**, c'est à dire en considérant que l'organisation est parfaitement régulière, sans défaut et que le cristal est de dimension infinie.

• **Différents types de solides cristallins** : Classification des solides cristallins en **4 modèles en se basant sur les propriétés macroscopiques**.

▪ **Les cristaux métalliques :**

Ils sont constitués d'entités métalliques reliées par une **liaison forte non dirigée** appelée "**liaison métallique**", dans laquelle les électrons sont mis en commun tout en restant libres de se déplacer d'éléments en éléments, les éléments métalliques étant très électropositifs.

- Composés durs, malléables (déformation sans rupture) et ductiles (aptitude à faire des fils)
- Grande conduction électrique et thermique (cf AD 3 : *Conduction électrique dans les solides*)
- Pouvoir réflecteur (brillant)
- Température de fusion généralement élevée

Exemples :  $\text{Fe}_{(s)}$  ; Alliage  $\text{FeTi}_{(s)}$

▪ **Les cristaux ioniques :**

Ils sont constitués d'éléments ayant de grandes différences d'électronégativités et formant des ions liés par une "**liaison ionique**" forte et non dirigée.

- Très haute température de fusion
- Composés durs
- Non conducteur d'électricité

Exemples :  $\text{NaCl}_{(s)}$ ,  $\text{CaF}_{2(s)}$

▪ **Les cristaux macrocovalents :**

Ils sont constitués d'atomes non métalliques liés entre eux par des **liaisons covalentes très fortes et dirigées**.

- Très haute température de fusion
- Composés très durs
- Non conducteur d'électricité


Exemples :  $\text{C}_{(s)}$ ,  $\text{Si}_{(s)}$

▪ **Les cristaux moléculaires :**

Ils sont constitués de molécules liées entre elles par des **liaisons faibles dirigées (Van der Waals ou liaison hydrogène)**.

- Composés assez peu durs, avec des températures de fusion assez basses.
- Non conducteur d'électricité

Exemples :  $\text{I}_{2(s)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$

 Ce ne sont que des situations limites ! Certaines propriétés ne sont pas toujours vérifiées : le sodium est un métal qui ne fond « que » à 98°C.

• **Décrire un cristal parfait :**

Plusieurs termes de vocabulaire sont à bien connaître pour décrire un cristal parfait :

- **Réseau** : Ensemble infini triplement périodique de points (appelés nœuds)
- **Maille** : Parallélépipède permettant d'engendrer toute la structure du réseau par translation. Il existe généralement de nombreuses mailles permettant de paver l'espace : pour les réseaux classiques (cf ci-dessous), on utilisera la **maille conventionnelle**, possédant tous les éléments de symétrie du réseau.
- **Paramètres de maille** : Ce sont la (les) tailles des côtés de la maille (souvent notés a, b et/ou c)
- **Motif** : La plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation

**Structure cristalline = Réseau + motif**

- **Population d'une maille** : Le nombre moyen de motif appartenant en propre à la maille



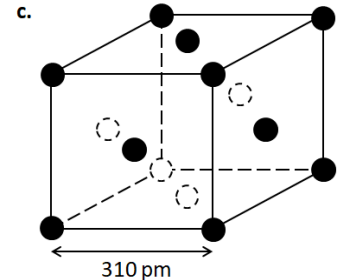
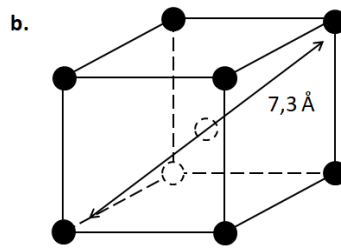
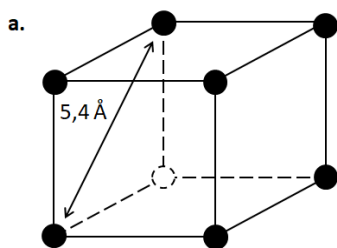
Si un motif est situé sur un coin ou un bord de la maille, il comptera en moyenne pour moins de 1 motif car il sera partagé avec les mailles d'à côté ! Un motif présent dans un coin vaudra par exemple 1/8.

- **Coordinance** : C'est le nombre de plus proches voisins d'un motif fixé
- **Compacité d'un cristal** : C'est le rapport du volume réellement occupés au volume total de la maille

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

Il y a 3 réseaux classiques ayant des mailles cubiques à connaître :

- **Réseau cubique simple (a.)** : Les entités sont situées aux sommets du cube.
- **Réseau cubique centré (b.)** : Les entités sont situées aux sommets du cube et à son centre.
- **Réseau cubique à faces centrées (cFc) (c.)** : Les entités sont situées aux sommets du cube et au centre de chacune des faces.



Les traits pleins sont des éléments directement visibles et les traits pointillés sont des éléments situés à l'arrière-plan.

Application 1 :

Pour chacune des mailles précédentes :

- Déterminer la **multiplicité (ou population)** de la maille.
- Déterminer la **coordinance** d'un nœud de la maille.
- Déterminer les **paramètres de maille**.

### Application 2 :

Le fer Fe, de numéro atomique  $Z = 26$ , cristallise au-delà de  $910^{\circ}\text{C}$  dans une variété allotropique nommée fer gamma. Le réseau est alors cubique face centrée, de paramètre de maille  $a = 360 \text{ pm}$ .

1. Représenter la maille.
2. Déterminer la population de cette maille.
3. Calculer la masse volumique  $\rho$  du fer et exprimer le résultat numérique en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .
4. Déterminer le rayon atomique  $R$  du fer.
5. Calculer la compacité  $C$  de cette maille.

### Données :

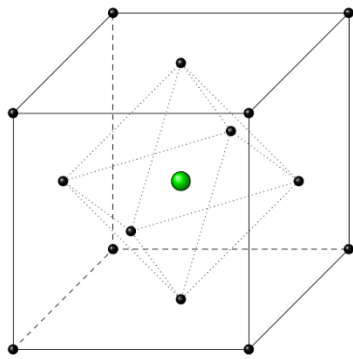
- Masse molaire :  $M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Constante d'Avogadro :  $N_a = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

### • Sites interstitiels et alliages :

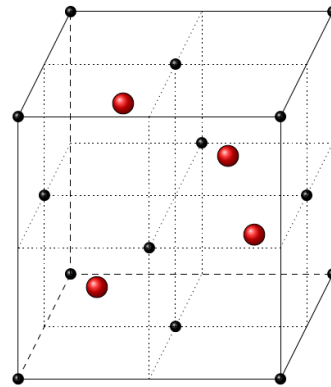
La structure cF<sub>c</sub> précédemment étudiée contient 26 % de vide : il existe donc des cavités en son sein, appelés **sites interstitiels**. Ces sites peuvent accueillir d'autres entités.

Les sites interstitiels sont distingués en fonction de leur géométrie. On parle de :

- **Sites octaédriques** : la cavité est délimitée par 6 nœuds du réseau.
- **Sites tétraédriques** : la cavité est délimitée par 4 nœuds du réseau.



Site octaédrique



Sites tétraédriques

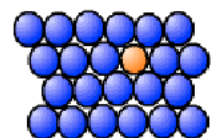
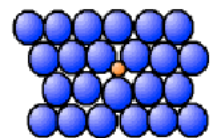
Il est possible de calculer la taille d'une entité susceptible de s'insérer dans un site interstitiel sans déformer la structure. Elle se calcule en considérant la limite de contact entre la sphère insérée et celle du motif du réseau :

$$R_{\text{insertion}} + R_{\text{motif}} \leq d_{\text{min}}$$

avec  $d_{\text{min}}$  la taille du site interstitiel.

Lorsqu'un élément chimique se combine avec un métal, on parle d'**alliage métallique**. On distingue :

- Les **alliages d'insertion** : l'élément chimique s'insère dans les sites interstitiels de la structure cristallographique du métal. Il faut alors que le rayon de l'élément chimique respecte la condition précédente d'habitabilité du site.
- Les **alliages de substitution** : l'élément chimique prend la place de certains atomes dans la structure cristallographique. Cela suppose que l'élément chimique ait un rayon voisin de ceux du réseau et qu'ils cristallisent dans le même réseau.



### Application 3 :

Le nickel pur ( $M_{Ni} = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$ ) cristallise selon un réseau cFc de paramètre de maille  $a = 3,52$  angströms.

1. Déterminer le rayon d'un atome de nickel,  $R_{Ni}$ .
2. Représenter un site octaédrique sur la maille élémentaire. Combien y a-t-il de sites octaédriques par maille ?
3. Déterminer l'expression du rayon d'un site octaédrique du nickel en fonction de  $R_{Ni}$ . Application numérique.
4. Représenter un site tétraédrique sur la maille élémentaire. Combien y a-t-il de sites tétraédriques par maille ?
5. Déterminer l'expression du rayon d'un site tétraédrique du nickel en fonction de  $R_{Ni}$ . Application numérique.
6. Le titane ayant un rayon de 145 pm, est-il possible de créer un alliage d'insertion de titane dans le nickel ?

### • Cristaux ioniques :

Lors de l'étude des cristaux ioniques, deux interactions sont à prendre en compte :

- Une interaction attractive entre ions de charges opposées. On considèrera un **contact cation-anion** dans la structure.
- Une interaction répulsive entre ions de charges de même signe. Il ne faut donc pas qu'il ait contact entre ions de même charge. Les anions étant plus gros que les cations, on s'intéresse à la **non tangence des anions** dans la structure.



La structure doit **globalement être neutre** : dans chaque maille, les charges positives des cations et négatives des anions doivent se compenser.

### Application 4 :

On considère 3 structures différentes de cristaux ioniques de formule AB, décrites ci-dessous :

- Type 1 :
- Les anions A occupent les nœuds d'un réseau cubique simple
  - Un cation B est placé au centre du cube.

- Type 2 :
- Les anions A occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées
  - Les cations B occupent tous les sites octaédriques.

- Type 3 :
- Les anions A occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées
  - Les cations B occupent la moitié des sites tétraédriques non adjacents

1. Pour chacune de ces 3 structures :

- Dessiner la maille élémentaire
- Déterminer la coordinence du cation par rapport à l'anion et de l'anion par rapport au cation.
- Exprimer la condition de contact entre anion et cation par une relation entre  $r_+$ ,  $r_-$  et le paramètre de maille  $a$ .
- Exprimer la condition de non-contact entre anions par une relation entre  $r_-$  et le paramètre de maille  $a$ .
- En déduire la condition sur le rapport  $r_+/r_-$  pour que ce cristal existe.

2. On considère les 3 cristaux ioniques suivants : NaCl, CsCl et ZnS. En utilisant les questions précédentes, attribuer à chacun de ces cristaux la structure qui lui correspond. Dans le cas où plusieurs structures sont possibles pour un cristal ionique, la plus stable sera celle de plus grande coordinence, car c'est celle pour laquelle les interactions électrostatiques sont les plus stabilisantes.

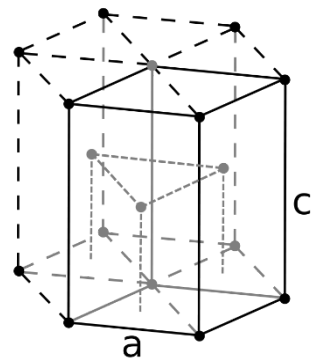
### Données :

Rayons ioniques :  $Zn^{2+} : 74 \text{ pm}$  ;  $Na^+ : 95 \text{ pm}$  ;  $Cs^+ : 170 \text{ pm}$  ;  $Cl^- : 181 \text{ pm}$  ;  $S^{2-} : 184 \text{ pm}$

## Exercices supplémentaires - Cristallographie

### Exercice 1 : Exemple d'une structure hexagonale compacte – Le magnésium

Le magnésium cristallise dans une structure hexagonale compacte. La maille, représentée ci-contre en trait plein, est un prisme droit à base de losange, caractérisé par les paramètres de maille  $a$  (longueur d'un côté du losange) et  $c$  (hauteur du prisme).



1. Déterminer la population de cette maille.
2. Montrer qu'il existe une relation entre  $a$  et  $c$  à l'aide du schéma de la maille.
3. Déterminer la valeur des paramètres de maille  $a$  puis  $c$ .
4. Calculer la masse volumique  $\rho$  du magnésium.

#### Données :

Masse molaire :  $M_{Mg} = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$

Rayon atomique :  $R_{Mg} = 160 \text{ pm}$

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

### Exercice 2 : Étude d'alliages

1. L'argent pur et le cuivre pur cristallisent chacun dans une structure de type cfc. On considère l'alliage CuAg. Est-il un alliage de substitution ou d'insertion ? Décrire la structure que l'on peut-on prévoir pour cet alliage. (Données :  $R_{Cu} = 128 \text{ pm}$  et  $R_{Ag} = 144 \text{ pm}$ ).
2. Le  $Fe_\gamma$  cristallise selon un réseau cubique face centrée de paramètre de maille  $a = 356 \text{ pm}$  (dans laquelle le fer a un rayon  $R_{Fe} = 126 \text{ pm}$ ). On s'intéresse à l'austénite, un alliage d'insertion fer-carbone où les atomes de carbone ( $R_C = 77 \text{ pm}$ ) occupent les sites interstitiels octaédriques du fer  $\gamma$ .
  - 2.1. L'insertion du carbone provoque-t-elle une distorsion du réseau cristallin du fer  $\gamma$  ?
  - 2.2. Supposons que le carbone occupe tous les sites octaédriques. Que devient alors le nouveau paramètre de maille  $a'$  du fer ? Quelle est la variation de volume induite par cette insertion ?

### Exercice 3 : Diamant et graphite

Le carbone existe sous plusieurs formes allotropiques, dont le diamant et le graphite.

1. La structure de la maille du diamant est fournie ci-contre.
  - 1.1. Sachant que les atomes de carbone sont distants les uns des autres de  $154,5 \text{ pm}$ , déterminer le paramètre de maille  $a$ .
  - 1.2. Déterminer la compacité  $C$  de cette maille.
  - 1.3. Calculer la masse volumique du diamant.
2. Le carbone graphite est constitué d'un empilement de feuillets distants de  $335 \text{ pm}$ . Un feuillet peut être considéré comme une macromolécule plane dans laquelle les atomes de carbone sont disposés selon des hexagones accolés. La plus courte distance séparant deux atomes de carbone d'un même plan est de  $142 \text{ pm}$ .
  - 2.1. Déterminer la population de cette maille, ainsi que la coordinance d'un atome dans le cristal.
  - 2.2. Déterminer la compacité  $C$  de cette maille.
  - 2.3. Calculer la masse volumique du graphite.

