

Cours S2 E.1 : Le cristal parfait

Présentation

L'origine de l'étude des cristaux vient de celle des minéraux par les minéralogistes comme le français BRAVAIS (1811 – 1863) qui à partir de leur observation des cristaux minéraux symétriques imaginent et décrivent un arrangement atomique régulier et spécifique.

La diffraction des rayons X, au début du siècle, effectuée sur des cristaux a permis de prouver les observations précédentes et de déterminer précisément les paramètres des différentes structures.

Le solide cristallisé possède un arrangement bien spécifique qui fixe à la fois la disposition des atomes au niveau microscopique et la forme géométrique de l'édifice au niveau macroscopique. Les trois paramètres qui peuvent modifier cet arrangement sont :

- la nature des atomes ;
- leur stœchiométrie ;
- la température.

Les cristaux sont des solides anisotropes, c'est-à-dire que l'orientation du cristal impose des différences dans les propriétés physiques (exemple : effet sur la lumière) dues aux éléments de symétrie de la structure microscopique.

Enfin, le cristal parfait, c'est-à-dire un arrangement régulier et périodique des atomes qui le constituent, n'existe pas. C'est un modèle d'étude qui ne prend pas en compte les défauts macroscopiques et microscopiques qui eux aussi sont à l'origine de certaines propriétés des cristaux.

Structure cristalline

Définitions

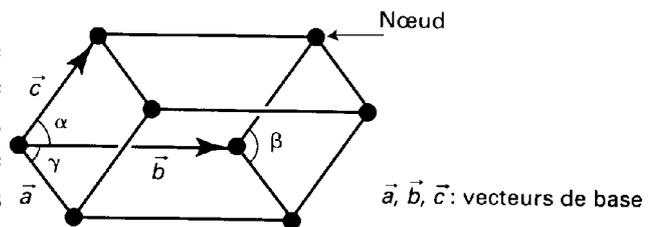
Réseau et nœuds

En considérant le cristal comme un arrangement tridimensionnel régulier, on peut définir une origine O et utiliser la base vectorielle $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ et les différents vecteurs de translation \vec{T} pour décrire un ensemble infini de points de coordonnées (m, n, p) que l'on appelle des nœuds et qui constituent le réseau. O est évidemment l'un des nœuds du réseau.

Maille élémentaire

Pour un système cristallin donné, la maille élémentaire est la portion d'espace de volume minimal choisie pour décrire les propriétés géométriques du cristal. Elle est décrite par une base vectorielle $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ caractérisée par leurs normes et leurs angles respectifs (α, β, γ) .

Par translation de vecteur $\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ avec $(m, n, p) \in \mathbb{Z}^3$, elle permet de retrouver l'ensemble du système étudié.



Motif

Le motif est constitué par la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement. Pour un cristal, à l'échelle microscopique, le motif peut-être un atome, un ion ou une molécule. Dans certains cas, il peut y avoir plusieurs motifs différents (par leur nature chimique ou par leur orientation).

Structure cristalline

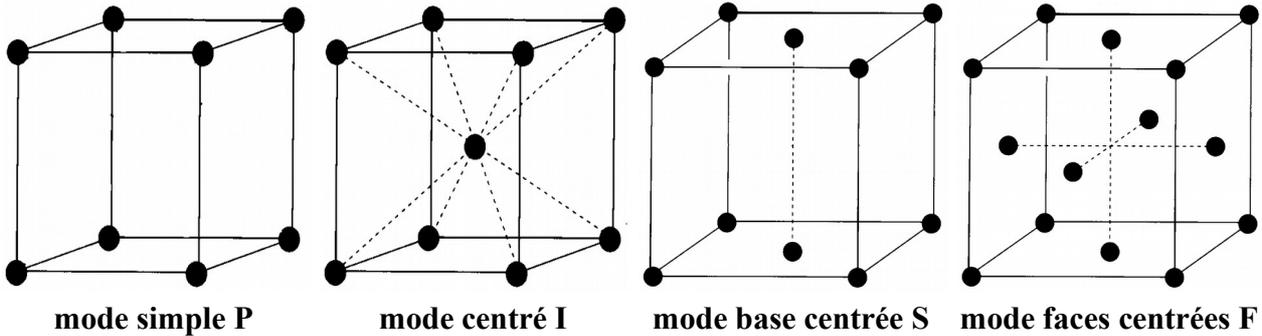
Il s'agit de la réunion du réseau et du motif définis ci-dessus. Assez souvent le motif est placé aux nœuds du réseau, ce que nous supposerons par la suite, mais ce n'est pas systématique.

Réseau cristallin

Il existe 7 réseaux cristallins primitifs et 4 modes (cf.ci-dessous) à partir desquels on définit les 14 réseaux de BRAVAIS qui décrivent l'ensemble des structures cristallines une fois qu'on leur associe leur motif. La maille est dite simple si elle ne comporte qu'un seul motif, sinon elle est dite multiple.

Les quatre modes qui différencient les 14 réseaux de BRAVAIS sont :

- ◆ mode simple ou primitif P (un motif aux sommets de la maille) ;
- ◆ mode centré I (un motif supplémentaire au centre de la maille) ;
- ◆ mode à base centrée S (un motif supplémentaire au centre de la base) ;
- ◆ mode à faces centrées F (un motif supplémentaire au centre de chaque face).



Population ou nombre de motifs par maille : Z(motif)

Pour cela il faut déterminer à combien de maille adjacentes appartient le motif en fonction de sa position, puis prendre l'inverse de ce nombre comme fraction de motif appartenant à une maille donnée. On détermine alors la fraction de motif par maille en fonction de la position qu'il occupe :

- ◆ Motif à l'extérieur de la maille : 0
- ◆ Motif au sommet d'une maille : $1 / 8$, car il est commun à 8 mailles
- ◆ Motif sur une arête de la maille : $1 / 4$, car il est commun à 4 mailles
- ◆ Motif sur une face de la maille : $1 / 2$, car il est commun à 2 mailles
- ◆ Motif à l'intérieur de la maille : 1

Le décompte des motifs d'une maille se fait alors en faisant la somme des fractions de motif définis ci-dessus et appartenant à la maille considérée.

Il en découle du fait des symétries et des propriétés de translation de la maille pour redonner le réseau que certaines positions sont équivalentes :

- ◆ si on place un motif à un sommet de la maille, les 8 sommets seront occupés par le même motif et le nombre de ces motifs par maille sera égal à $8 \times 1/8 = 1$ motif unique en propre à la maille ;
- ◆ si on place un motif au centre de la maille, il sera le seul dans la maille et le nombre de motifs par maille sera égal à 1 motif unique en propre à la maille ;
- ◆ si on place un motif au centre d'une face de la maille, le centre de la face parallèle sera occupé par le même motif et le nombre de ces motifs par maille sera égal à $2 \times 1/2 = 1$ motif unique en propre à la maille ;
- ◆ si on place un motif au milieu d'une arête de la maille, les 3 milieux des arêtes parallèles seront occupés par le même motif et le nombre de ces motifs par maille sera égal à $4 \times 1/4 = 1$ motif unique en propre à la maille ;

On peut par exemple calculer la multiplicité des différents modes :

- ◆ Mode simple ou primitif P : $8 \times (1 / 8) = 1$
- ◆ Mode centré I : $8 \times (1 / 8) + 1 = 2$
- ◆ Mode à base centrée S : $8 \times (1 / 8) + 2 \times (1 / 2) = 2$
- ◆ Mode à faces centrées F : $8 \times (1 / 8) + 6 \times (1 / 2) = 4$

Coordinnence

La coordinnence de l'atome A exprime le nombre x des plus proches voisins V qui sont tous à la même distance, elle se note $A/V = [x]$.

Les voisins peuvent être de même nature, on notera $A/A = [x]$, ou être différents et on notera $A/B = [x]$.

Caractéristiques volumiques

Le volume d'une maille est de l'ordre de 10^{-29} à 10^{-28} m^3 ; il se calcule par un produit vectoriel mixte : $V_{\text{maille}} = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$ soient :

- ♦ pour un cube : $V_{\text{maille}} = a^3$,
- ♦ pour un parallélépipède rectangle : $V_{\text{maille}} = a \times b \times c$,
- ♦ pour un prisme droit : $V_{\text{maille}} = a \times b \times c \times \sin \gamma$

La masse volumique du cristal est de l'ordre de 10^3 à 10^4 $kg.m^{-3}$, si on connaît la nature et le nombre de motif par maille et en supposant le cristal parfait, on peut écrire que c'est la même valeur que

$$\text{celle de la maille : } \rho_{\text{cristal}} = \rho_{\text{maille}} = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{M(\text{motif}) \times Z(\text{motif})}{N_A \times V_{\text{maille}}}$$

avec $M(\text{motif})$ = masse molaire du motif en $g.mol^{-1}$, $Z(\text{motif})$ = nombre de motif par maille et N_A = nombre d'Avogadro = $6,02.10^{23}$ mol^{-1} .

Densité du cristal de l'ordre de 0,5 à 20 (sans unité) : $d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$ avec $\rho_{\text{eau}} = 10^3$ $kg.m^{-3}$.

Compacité du cristal (sans unité) : $C = \frac{V_{\text{réellement occupé par les motifs}}}{V_{\text{cristal}}}$ ($0 < C < 1$)

Pour un motif de symétrie sphérique (atomes), on utilise le modèle des « sphères dures » : on note R le rayon de l'espèce, Z le nombre de motif par maille et par répétition de la maille on peut calculer la compacité :

$$C = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi R^3}{V_{\text{maille}}}$$

Divers types de solides cristallisés

On a vu que la structure cristalline est décrite par son réseau de BRAVAIS et par son motif ; mais ces deux paramètres doivent être complétés pour expliquer les propriétés physiques et chimiques du solide. Il faut donc s'intéresser aux différentes forces de cohésion qui peuvent intervenir.

Il existe quatre grands types de liaison chimique pour expliquer la cohésion de l'état solide ; la liaison métallique, la liaison covalente, la liaison moléculaire (Van der Waals) et la liaison ionique.

type de liaison chimique	métallique	covalent	ionique	moléculaire
exemple de cristal	Al	Si	NaCl	I ₂
température de fusion (°C)	660	1410	801	113
température d'ébullition (°C)	2467	2355	1465	184
conductivité électrique (S.m ⁻¹)	4.10 ⁷	3.10 ¹	3.10 ⁻⁸	8.10 ⁻⁸
conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	237	149	7	0,449
dureté (mohs)	2,9	7,0	2,0	–
comportement mécanique	malléable	rigide	fragile	friable

Trois exemples d'application à des mailles cristallines cubiques courantes

Le fer métallique sous sa variété α : maille cubique I : $R(\text{Fe}) = 126 \text{ pm}$ et $M(\text{Fe}) = 55,84 \text{ g.mol}^{-1}$

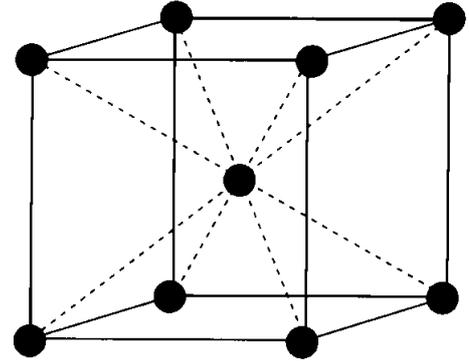
Coordinnence : $\text{Fe}_w/\text{Fe}_a = [8]$

$$\frac{a_\alpha \times \sqrt{3}}{2} = 2R(\text{Fe}) \Leftrightarrow a_\alpha = R(\text{Fe}) \times \frac{4}{\sqrt{3}} = 291 \text{ pm}$$

$$Z_\alpha = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + 1 = 2$$

$$C_\alpha = \frac{Z_\alpha \times \frac{4}{3} \pi R(\text{Fe})^3}{a_\alpha^3} = \frac{\sqrt{3} \pi}{8} = 0,68$$

$$\rho_\alpha = \frac{Z_\alpha \times M(\text{Fe})}{\text{Na} \times a_\alpha^3} = \frac{2 \times 55,84 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (291 \cdot 10^{-12})^3} = 7530 \text{ kg.m}^{-3} \text{ et } d_\alpha = 7,53$$



Le silicium : maille cubique (diamant) : $d_{\text{Si-Si}} = 234 \text{ pm}$ et $M(\text{Si}) = 28,09 \text{ g.mol}^{-1}$

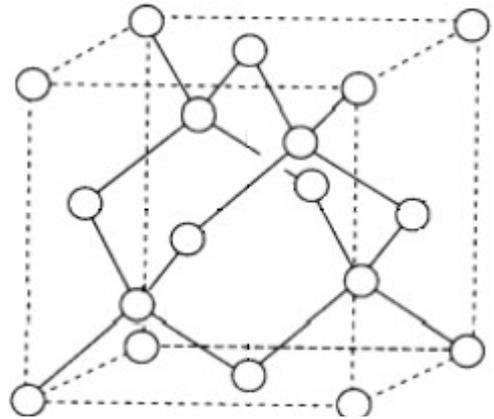
Coordinnence : $\text{Si}/\text{Si} = [4]$

$$\frac{a_{\text{Si}} \times \sqrt{3}}{4} = d_{\text{Si-Si}} = 2R_{\text{cov}}(\text{Si}) \Rightarrow a_{\text{Si}} = d_{\text{Si-Si}} \times \frac{4}{\sqrt{3}} = 540 \text{ pm}$$

$$Z_{\text{Si}} = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) + 4 = 8$$

$$C_{\text{Si}} = \frac{Z_{\text{Si}} \times \frac{4}{3} \pi R_{\text{cov}}(\text{Si})^3}{a_{\text{Si}}^3} = \frac{\sqrt{3} \pi}{16} = 0,34$$

$$\rho_{\text{Si}} = \frac{Z_{\text{Si}} \times M(\text{Si})}{\text{Na} \times a_{\text{Si}}^3} = \frac{8 \times 28,09 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (540 \cdot 10^{-12})^3} = 2,37 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3} \text{ et } d_{\text{Si}} = 2,37$$



Le chlorure de sodium NaCl : maille cubique F décalée : $R(\text{Na}^+) = r = 97 \text{ pm}$, $R(\text{Cl}^-) = R = 181 \text{ pm}$ et $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Coordinnence : $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = [6]$; $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = [6]$ et $\text{Na}^+/\text{Na}^+ = [12]$; $\text{Cl}^-/\text{Cl}^- = [12]$

$2(R + r) = a_{\text{NaCl}} = 556 \text{ pm}$

$$Z_{\text{Cl}^-} = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4 \text{ et } Z_{\text{Na}^+} = \left(12 \times \frac{1}{4}\right) + 1 = 4$$

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (R^3 + r^3)}{a_{\text{NaCl}}^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi ((181)^3 + (97)^3)}{(556)^3} = 0,67$$

$$\rho_{\text{NaCl}} = \frac{Z_{\text{NaCl}} \times M(\text{NaCl})}{\text{Na} \times a_{\text{NaCl}}^3} = \frac{4 \times 58,5 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (556 \cdot 10^{-12})^3} = 2,26 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3} \text{ et } d_{\text{NaCl}} = 2,26$$

