

Chapitre C2 : Étude des classes de cristaux

Table des matières

I	Les cristaux métalliques	2
	I.1 Modèle de la mer d'électrons	2
	I.2 Propriétés générales des cristaux métalliques	2
	I.3 Exemple de structures métalliques	3
	I.4 Les alliages métalliques	3
	a) Alliages par substitution	3
	b) Alliages par insertion	4
II	Les cristaux ioniques	4
	II.1 Modèle et description microscopique	4
	II.2 Propriétés des cristaux ioniques	4
	II.3 Exemples de cristaux ioniques	5
III	Les cristaux covalents	5
	III.1 Description microscopique	5
	III.2 Propriétés	5
	III.3 Le diamant	5
	III.4 Le graphite	6
IV	Les cristaux moléculaires	6
	IV.1 Description microscopique	6
	IV.2 Propriétés	6
	IV.3 Exemple de la glace	7

Introduction

Il existe de nombreux types de cristaux en fonction des motifs considérés. En effet, on peut former des cristaux à partir d'atomes, d'ions ou même de molécules. La nature des liaisons dans les cristaux évolue selon l'entité au centre du réseau. Ces liaisons vont influencer sur les propriétés macroscopiques de par leur force, leur directionnalité etc...

I Les cristaux métalliques

I.1 Modèle de la mer d'électrons

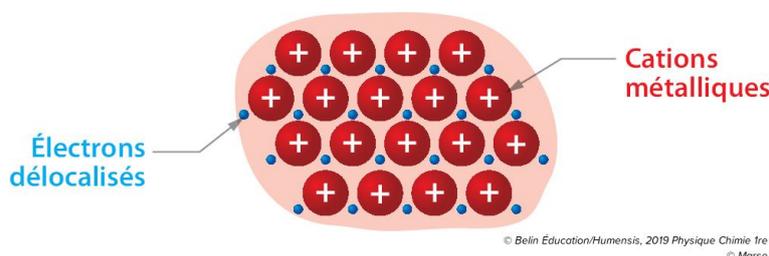
Les cristaux métalliques sont des solides exclusivement composés d'un unique atome de métal non chargé. On va considérer que chaque métal apporte un nombre d'électron qui dépend de ses électrons de valence. Ces électrons vont pouvoir s'éloigner de l'atome d'origine dans le métal. On va donc observer une ionisation partielle des atomes dans le métal qui vont baigner dans cette mer d'électrons libres. Cela permet de créer ce qu'on appelle la *liaison métallique*. Celle-ci est forte ($100\text{-}800\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et non orientée. Elle est d'autant plus forte que les atomes du métal mettent en commun des électrons. Chaque électron apporte un peu de stabilisation.

Exemple

Si on considère le lithium, on peut évaluer la stabilisation apportée par électron dans la molécule Li_2 (0,6 eV) et la stabilisation apportée par électron dans le métal (1,8 eV).

Propriété

Un métal est alors formé de cations peu mobiles adoptant une structure ordonnée entourés d'électrons très mobiles.



I.2 Propriétés générales des cristaux métalliques

Il y a, parmi les 90 éléments naturels, 68 métaux dans le tableau périodique. On peut comprendre leurs propriétés, énoncées ci-dessous, à l'aide du modèle précédent.

Propriétés mécaniques : les métaux sont globalement malléables mais non cassant. Leur température de fusion et leur masse volumique varient beaucoup comme on peut l'observer sur le tableau suivant :

Métal	Na	Mg	Al	K	Zn	Fe	Ni	Cu	Ag
T_f (°C)	98	650	660	79	419	1535	1455	1083	961
ρ (t.m ⁻³)	0.97	1.74	2.70	0.86	7.14	7.87	8.91	8.95	10.49

Cela peut se comprendre par l'aspect fort de la liaison métallique et l'aspect non orienté de cette dernière. En effet, les déformations ne sont que peu gênantes.

Propriétés optiques : les métaux sont brillants et ne laissent pas passer les rayonnements électromagnétiques. Cela est lié à la mobilité des électrons qui peuvent, sous l'influence d'un champ électromagnétique extérieur, renvoyer ce champ.

Propriétés électriques : les métaux sont de bons conducteurs et permettent le passage du courant. Cela est dû à la mobilité des électrons.

Propriétés thermiques : les métaux sont de bon conducteurs thermiques. Cela est dû à la mobilité des électrons car ce sont eux qui peuvent transporter les ondes thermiques.

Propriétés chimiques : les métaux sont de bon réducteurs. Ceci est lié à leur capacité de former des ions.

I.3 Exemple de structures métalliques

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Li	Be											B
c.c.	h.c.											c.f.c.
Na	Mg											Al
c.c.	h.c.											c.f.c.
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
c.c.	c.f.c.	h.c.	h.c.	c.c.	c.c.	-	c.c.	h.c.	c.f.c	c.f.c	h.c.	-
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
c.c.	c.f.c.	h.c.	h.c.	c.c.	c.c.	h.c.	h.c.	c.f.c	c.f.c	c.f.c	h.c.	-
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl
c.c.	c.c.	-	h.c.	c.c.	c.c.	h.c.	h.c.	c.f.c	c.f.c	c.f.c	-	h.c.

TABLE 1 – c.f.c. : cubique face centrée; c.c. : cubique centré; h.c. : hexagonale compacte

On observe certaines tendances selon les colonnes du tableau périodique. Cela indique que le nombre d'électrons de valence a une incidence sur la cristallisation. On notera de plus que les métaux peuvent généralement adopter des formes cristallines différentes nommées formes allotropiques bien qu'une seule ne soit indiquée dans ce tableau.

I.4 Les alliages métalliques

Définition: Alliage

Un alliage est l'association d'un élément métallique au sein d'une même structure cristalline avec un ou plusieurs autres éléments, métalliques ou non.

On peut parler de mélange à l'état solide, voire de solution solide.

a) Alliages par substitution

Définition: Alliage par substitution

Il s'agit d'un alliage de A et de B dans lequel on a été substitués dans certaines ou toutes les mailles du cristal un certain nombre d'atome de métal A par un autre métal B.

Cette substitution peut-être régulière ou aléatoire. Pour observer de tels alliages, il faut bien évidemment que les deux métaux aient des propriétés similaires (rayon métallique, structure électronique...) Cela s'observe donc souvent pour des métaux dans la même colonne du tableau périodique.

Exemple

Cu et Au cristallisent en cfc, de même que l'alliage Cu_3Au . Ces alliages sont souvent utilisés pour moduler les propriétés redox des métaux (acier Fe/C ou acier inoxydable avec Fe/C/Cr).

b) Alliages par insertion

Définition: Alliage par insertion

Un alliage par insertion est un alliage formé par un élément métallique formant un cristal présentant des sites interstitiels dans lesquels un ou plusieurs autres éléments peuvent s'insérer, de manière régulière ou aléatoire.

Selon la structure, tous les sites peuvent être occupés, ou seulement une partie.

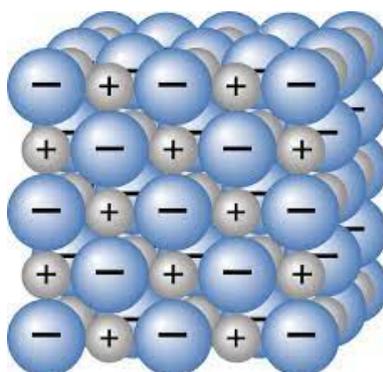
Exemple

C'est le cas des aciers qui résultent de l'insertion de carbone dans une structure de Fer. Cela permet de consolider la structure du métal dans ce cas précis.

II Les cristaux ioniques

II.1 Modèle et description microscopique

Les cristaux ioniques sont constitués d'une paire d'ion, avec évidemment un cation et un anion. Ces ions sont considérés comme des sphères dures chargées et immobiles. La principale interaction est donc une interaction de type électrostatique. Afin de stabiliser au maximum la structure, on comprend donc que les plus proches voisins d'un cation sont des anions et inversement. On rappelle que le rayon ionique d'un anion est généralement plus grand que celui d'un cation. On peut donc comprendre l'organisation ci-dessous :



L'organisation peut être compacte ou non mais doit rendre compte de la stoechiométrie associée à la formule brute du cristal, qui doit être neutre. La liaison ionique est forte ($100-600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et non orientée. Ainsi, la structure va faire apparaître un réseau pour les cations et un réseau pour les anions. Souvent, on place les uns sur les nœuds lorsque les autres occupent un certain nombre de sites interstitiels.

II.2 Propriétés des cristaux ioniques

Propriétés mécaniques : Les cristaux ioniques sont généralement fragiles et cassants. En effet, on constate que déformer la structure conduit à opposer deux charges de même signes qui se repoussent alors cassant la structure.

Propriétés électriques : Les cristaux ioniques ne sont que très peu conducteur à l'état solide du fait de l'absence de mobilité des charges. A l'état liquide (fondu), c'est différent.

Propriétés thermiques : La dilatation thermique est faible.

Métal	NaF	NaCl	NaBr	NaI	CaCl ₂	MgO
T_f (°C)	993	801	747	661	782	2832

On constate que les températures de changement d'état sont très élevées du fait de la force de la liaison ionique.

Propriétés chimiques : Ils se dissolvent aisément dans les solvants polaires dispersifs.

II.3 Exemples de cristaux ioniques

Les cristaux ioniques peuvent adopter différentes structures selon le rapport $\frac{r_+}{r_-}$ des rayons ioniques des ions. On observe :

$\frac{r_+}{r_-}$	0,15-0,23	0,23-0,41	0,41-0,73	>0,73
Structure	hc	c.f.c avec moitié des tétraédriques	cfc et sites octaédriques	cubique simple
Coordinance	3	4	6	8
Type	BN	ZnS	NaCl	CsCl
Exemple	BN	MgTe, BeO, BeS	LiI, CaS, SrS	CsI, CsBr

III Les cristaux covalents

III.1 Description microscopique

Les cristaux covalents sont constitués d'atomes reliés par des liaisons covalentes. On peut donc les considérer à la limite comme une molécule unique, à ceci près que les atomes sont considérés comme immobiles. La cohésion est donc assurée par la liaison covalente qui est forte et orientée ($200-800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). La géométrie autour d'un atome peut donc être prévu par la théorie VSEPR. On notera cependant que les électrons, a priori présents uniquement selon les liaisons, peuvent en partie se délocaliser en dehors de ces liaisons. Ainsi, il convient d'utiliser un modèle différent pour décrire correctement ces cristaux. Dans la mesure où ce sont des liaisons covalentes qui assurent la cohésion, il faut que l'atome possède une grande valence pour permettre une structure en 3D (colonne du C).

III.2 Propriétés

Propriétés mécaniques : Les cristaux covalents sont très durs et non déformables. Cela est dû au caractère orienté de la liaison covalente.

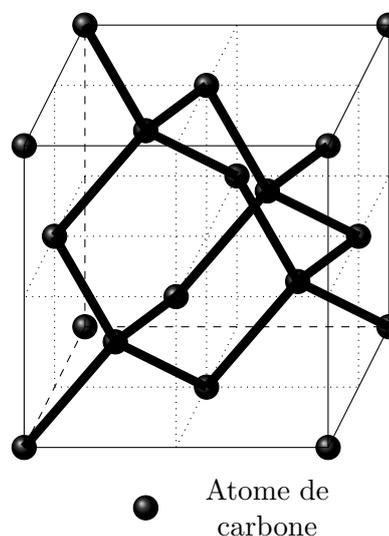
Propriétés électriques : Les cristaux covalents sont plutôt isolants, à l'exception du graphite.

Propriétés thermiques : Leur température de fusion est élevée. Cela est dû à la force de l'interaction covalente.

Métal	C (graphite)	C (diamant)	Si	Ge	CSi
T_f ($^{\circ}\text{C}$)	4100	3547	1420	945	2700

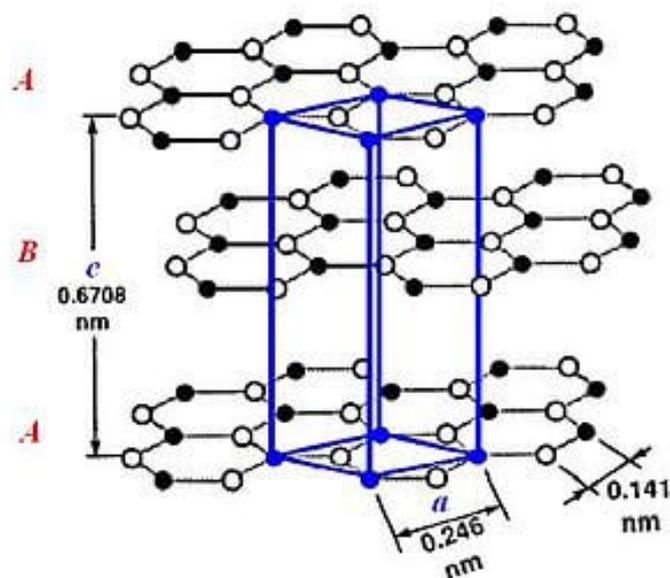
III.3 Le diamant

La structure du diamant est une maille de type c.f.c avec un site tétraédrique sur deux occupé par un atome de carbone. La distance entre les atomes de C est de 154 pm et l'angle vaut $109,28^{\circ}$. On peut bien entendu déterminer les caractéristiques habituelles : compacité, population etc...



III.4 Le graphite

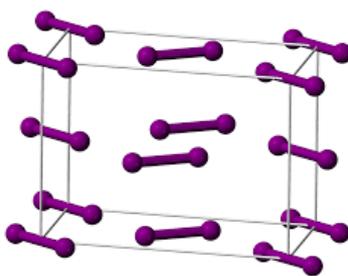
Il cristallise dans une structure hc. Sa particularité vient du fait de liaisons covalentes dans un plan et liaisons intermoléculaires entre les plans. Un plan est constitué de liaisons doubles formant un vaste système conjugué d'où la conductivité élevée au sein d'un plan. Le graphite est utilisé comme lubrifiant du fait de la possibilité pour les plans de glisser les uns sur les autres.



IV Les cristaux moléculaires

IV.1 Description microscopique

Le motif est constitué dans le cas présent de molécules ou d'atomes uniques n'établissant aucune liaison (gaz rares). La cohésion du cristal est donc assurée par des interactions de Van der Waals ou encore des liaisons hydrogènes. Il est évident que la géométrie de la molécule va jouer. Dans le cas d'un atome unique, on retombe sur le modèle développé précédemment de la sphère dure. Dans le cas contraire, puisque la cohésion n'est assurée que par des forces de Van der Waals, il est possible aux molécules de tourner sur elle-mêmes, ce qui rétablit le modèle sphérique. Attention cependant aux liaisons hydrogènes qui empêcheraient cette rotation.



Maille associée au diode solide. Elle est orthorhombique ($a=725\text{pm}$, $b=977\text{pm}$, $c=478\text{pm}$).

IV.2 Propriétés

Propriétés mécaniques : Les cristaux moléculaires sont plutôt fragiles et de faible masse volumique.

Propriétés électriques : Les cristaux moléculaires sont des isolants électriques.

Propriétés thermiques : La dilatation thermique est élevée du fait de la faible cohésion. Ils fondent à des températures plutôt basses.

Métal	Ne	Ar	Kr	Xe	H ₂	F ₂	O ₂	N ₂	C ₆ H ₁₄	NH ₃	C ₆ H ₆
T_f (°C)	-271	-266	-264	-260	-259	-219	-219	-210	-95	-80	5.5

