

# Chapitre A5 : Étude des cristaux

## Table des matières

|            |   |    |
|------------|---|----|
| <b>I</b>   | <b>Vocabulaire</b> . . . . .  | 2  |
|            | I.1 Le réseau et les nœuds . . . . .                                    | 2  |
|            | I.2 Les mailles . . . . .   | 3  |
|            | I.3 Le motif . . . . .  | 4  |
|            | I.4 Le cristal parfait . . . . .  | 4  |
| <b>II</b>  | <b>Les formes d'empilement</b> . . . . .                                | 5  |
| <b>III</b> | <b>La maille cubique face centrée (c.f.c)</b> . . . . .                 | 6  |
|            | III.1 Description de la maille . . . . .                                | 6  |
|            | III.2 Population . . . . .  | 6  |
|            | III.3 Coordinence . . . . .   | 7  |
|            | III.4 Relation entre paramètre de maille et rayon de l'entité . . . . . | 7  |
|            | III.5 Compacité . . . . .   | 7  |
|            | III.6 Masse volumique . . . . .   | 8  |
|            | III.7 Les sites interstitiels . . . . .                                 | 8  |
|            | a) Les sites interstitiels octaédriques . . . . .                       | 8  |
|            | b) Les sites interstitiels tétraédriques . . . . .                      | 9  |
|            | III.8 Influence du remplissage des sites interstitiels . . . . .        | 10 |
| <b>IV</b>  | <b>Les types de cristaux</b> . . . . .                                  | 10 |
|            | IV.1 Les cristaux métalliques . . . . .                                 | 10 |
|            | a) Modèle de la mer d'électrons . . . . .                               | 10 |
|            | b) Propriétés générales des cristaux métalliques . . . . .              | 11 |
|            | c) Exemple de structures métalliques . . . . .                          | 11 |
|            | d) Les alliages métalliques . . . . .                                   | 12 |
|            | IV.2 Les cristaux ioniques . . . . .                                    | 12 |
|            | a) Modèle et description microscopique . . . . .                        | 12 |
|            | b) Propriétés des cristaux ioniques . . . . .                           | 13 |
|            | c) Exemples de cristaux ioniques . . . . .                              | 13 |
|            | IV.3 Les cristaux covalents . . . . .                                   | 13 |
|            | a) Description microscopique . . . . .                                  | 13 |
|            | b) Propriétés . . . . .   | 14 |
|            | c) Le diamant . . . . .   | 14 |
|            | d) Le graphite . . . . .  | 14 |
|            | IV.4 Les cristaux moléculaires . . . . .                                | 15 |
|            | a) Description microscopique . . . . .                                  | 15 |
|            | b) Propriétés . . . . .   | 15 |
|            | c) Exemple de la glace . . . . .  | 15 |

### Ressources pour visualiser les mailles :

- <https://www.ensciences.fr/animations/cristallo/index.html>
- <https://cristal.web-labosims.org/>
- <https://www.chemtube3d.com/ccp-cubic-close-packing/>

# Introduction

Les cristaux sont des structures étudiées depuis longtemps. En effet, il a été remarqué très tôt des observations macroscopiques étonnantes. Par exemple, Romé de Lisle observe au XIII<sup>e</sup> siècle la loi de constance des angles : *Quelles que soient les dimensions relatives de deux faces déterminées d'un cristal, elles présentent toujours le même angle dièdre.* Ces observations mèneront à des conjectures sur la nature des cristaux. En particulier, on envisage la structure d'un cristal comme l'empilement d'unités élémentaires de manière ordonnée. Cela permet notamment d'apporter un appui de plus à la théorie atomiste qui peinait à s'imposer. Les cristaux sont très prisés dans la recherche car il existe une méthode extrêmement puissante pour étudier leur structure : la diffraction aux rayons X. Il s'agit d'envoyer un rayonnement (X, neutrons ou électrons) qui va interagir avec la structure et subir une diffraction. La figure enregistrée est alors, une fois étudiée, caractéristique de la structure et permet de remonter aux paramètres de celle-ci. 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 Vocabulaire

### I.1 Le réseau et les nœuds

**Définition: Réseau & Nœuds**

Le **réseau** est l'ensemble des points géométriques générés par les translations par  $n$  vecteurs non tous coplanaires et non colinéaires. Ces points sont appelés **nœuds**.

**Propriété**

Un réseau est caractérisé par la donnée de trois vecteurs, c'est à dire :

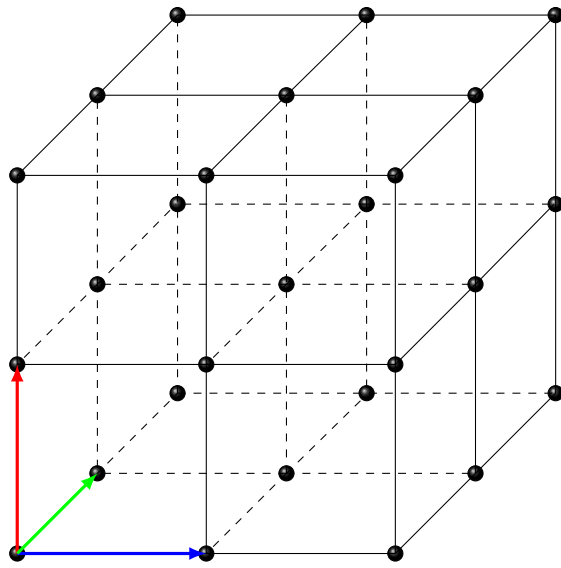
- Trois longueurs, notées  $a$ ,  $b$  et  $c$ .
- Trois angles, notés  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

**Exemple**

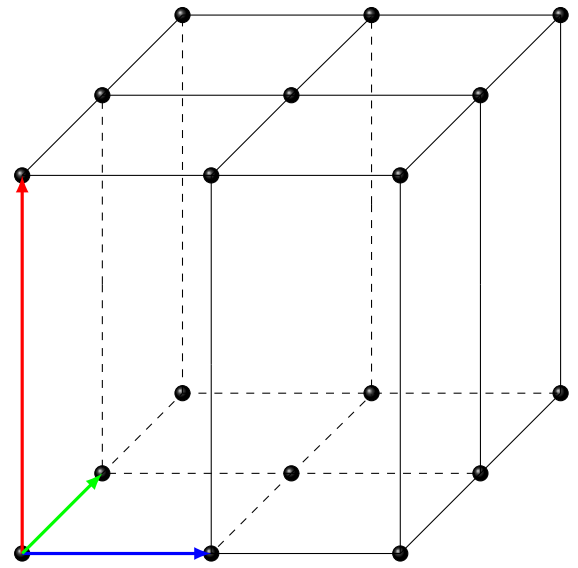
Les réseaux sont regroupés sous la figure suivante :

|                          | Triclinique<br>$a \neq b \neq c$<br>$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | Monoclinique<br>$a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma \neq 90^\circ$ | Hexagonal<br>$a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ | Rhomboédrique<br>$a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | Orthorhombique<br>$a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Quadratique<br>$a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Cubique<br>$a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
|--------------------------|---|--|--|---|---|---|--|
| Primitif<br>P            |   |  |  |   |   |   |  |
| Maille centrée<br>I      |   |  |  |   |   |   |  |
| Deux faces centrées<br>C |   |  |  |   |   |   |  |
| Faces centrées<br>F      |   |  |  |   |   |   |  |

Il s'agit donc à partir d'une origine  $O$  d'effectuer toutes les translations possibles associées aux vecteurs du réseau pour former l'ensemble des points. Le réseau est dit orthorhombique si les vecteurs sont orthogonaux entre eux. Si de plus, les vecteurs ont même norme, le réseau est cubique.



Réseau cubique



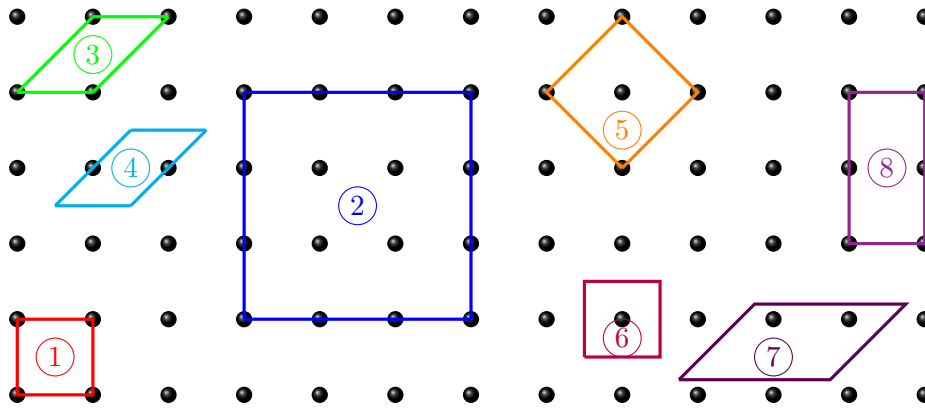
Réseau orthorhombique

## I.2 Les mailles

### Définition: Maille

Une maille est une forme géométrique à  $n$  dimensions permettant de paver l'univers.

### Exemple



Différentes mailles possibles associées à un réseau en 2D

### Remarque

Par convention on les choisit toujours pour sommets de la maille des nœuds du réseau bien que ce ne soit pas imposé.

### Propriété

Une maille est simple si elle ne contient qu'un nœud, multiple sinon.

**Remarques**

- Il existe des mailles qui semblent plus ou moins adaptées à l'étude du réseau pour des raisons géométriques. Plus précisément, les mailles qui contiennent les mêmes éléments de symétries que le réseau sont dites primitives.
- On essayera de toujours travailler avec une maille primitive si possible simple, sinon multiple.
- Attention au décompte des nœuds dans la maille : un nœud appartenant à quatre maille comptera pour  $1/4$  pour chaque.

**Exemple**

Les mailles 1, 3, 4 et 6 sont simples, les autres sont multiples. Les mailles 1, 2, 5 et 6 sont primitives.

**I.3 Le motif****Définition: Motif**

Le motif est la plus petite entité physique qui se répète par translation et qui permet de construire le cristal.

**Remarque**

Un motif peut être constitué d'une seule entité ou de plusieurs.

**Exemple**

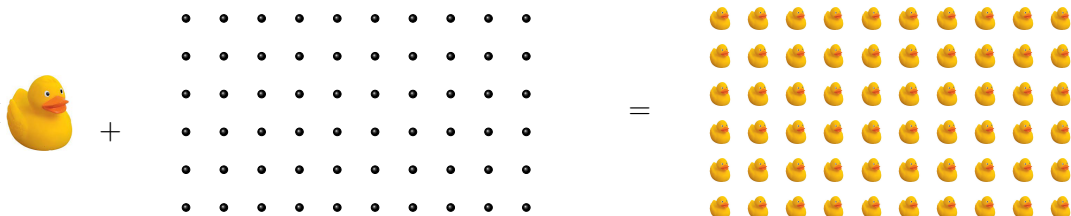
Le motif peut être un atome de titane Ti, un couple d'ion  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ou encore une molécule de  $\text{I}_2$ .

**I.4 Le cristal parfait****Définition: Cristal parfait**

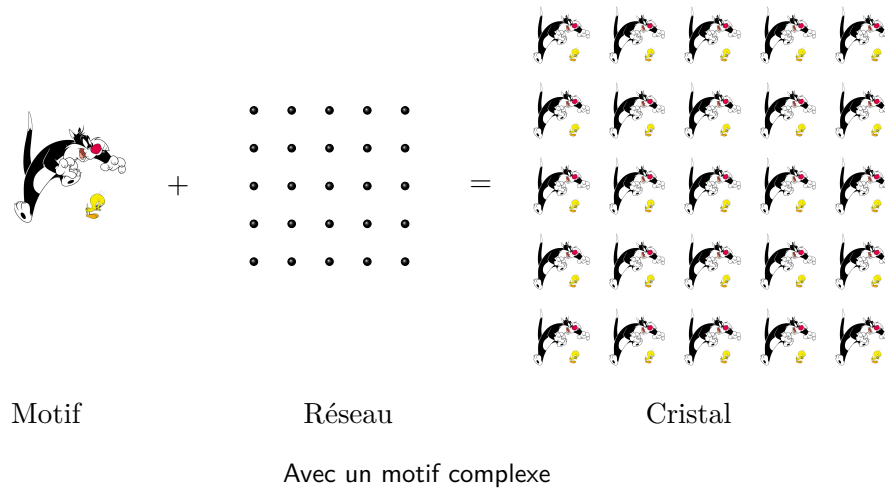
Le cristal parfait est un ensemble d'entités empilées régulièrement dans l'espace. Il forme une structure n-périodique et permet de remplir entièrement l'espace. Il est sans défaut et de dimension infinie.

**Remarque**

Finalement le cristal est la répétition du motif selon le réseau. On peut donc retenir qu'un cristal c'est l'association d'un réseau et d'un motif. La maille permet elle d'étudier le cristal.

**Exemple**

Avec un motif simple



Notons dès à présent les limites du cristal parfait :

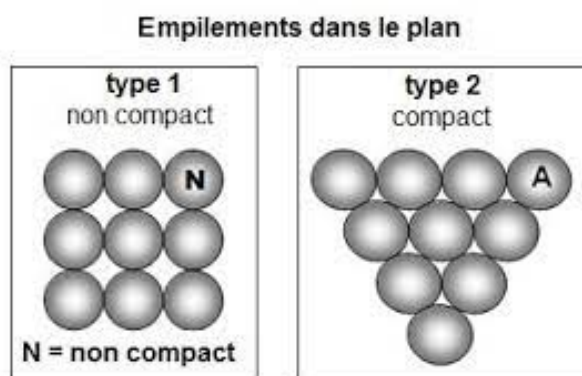
- La dimension : En effet, un volume infini de matière ne peut exister. Il faut donc pour pouvoir appliquer ce modèle que le cristal ait des dimensions grandes devant l'entité à sa base. Par exemple, un alignement de 1000 atomes.
- Toute surface est par essence un défaut. En effet, à la surface il y a rupture de périodicité. On sait alors que la description des surfaces ne saurait être correctement décrit par le cristal parfait.
- Il existe d'autres défauts comme des atomes en plus/ en moins et ce de la même nature que l'entité de base ou d'une autre. Ce sont les cristaux qui apportent les propriétés les plus visibles des cristaux (couleur, conductivité électrique...) malgré leur nombre limité. C'est pourquoi nous ne les étudierons pas.

## II Les formes d'empilement

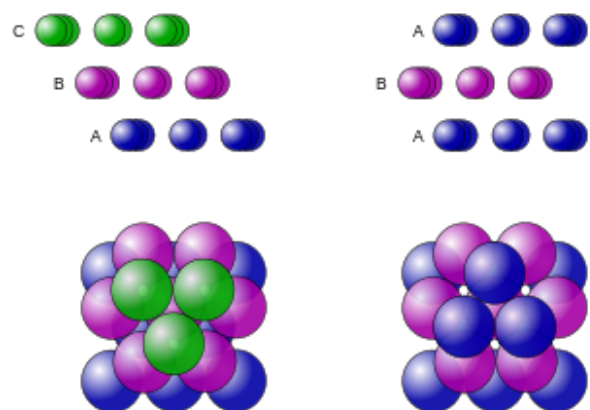
La description d'un cristal parfait repose, outre les hypothèse précédemment mentionnées, sur les approximations suivantes :

- Les entités sont modélisées par des sphères dures. Celles-ci possèdent un rayon selon la description de l'entité (rayon atomique, rayon ionique, rayon covalent).
- Les entités sont empilées avec un point de contact.

Il existe différents empilements possibles. Parmi ceux-ci on distingue les empilements compacts disposés de telle sorte à minimiser le volume perdu entre les entités. Il y a également les empilements non compacts. Parmi les empilements compacts, on discerne deux types d'empilements, comme mentionnés ci-dessous.



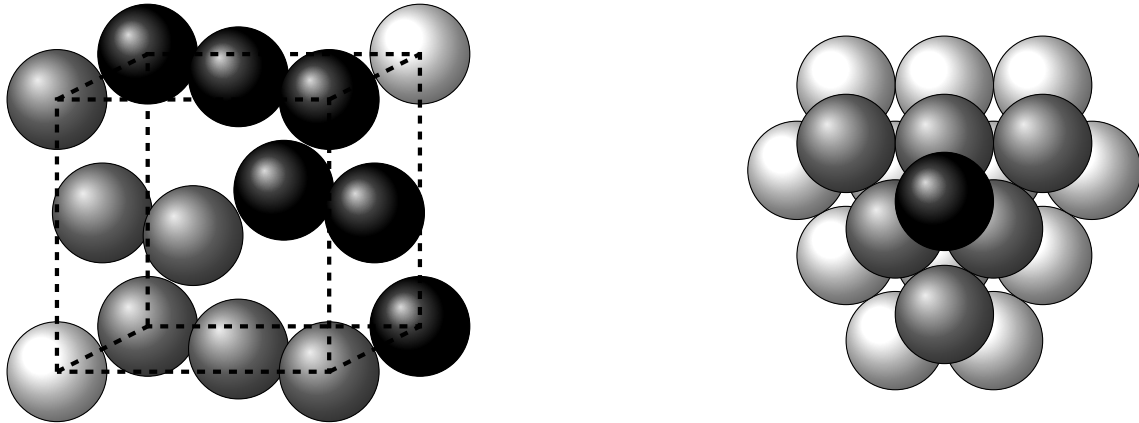
(a) Empilement compact ou non compact



(b) Les deux types d'empilement compact

### III La maille cubique face centrée (c.f.c)

De très nombreux cristaux adoptent ce mode d'empilement. Il est issu d'un empilement compact du type A/B/C/A...

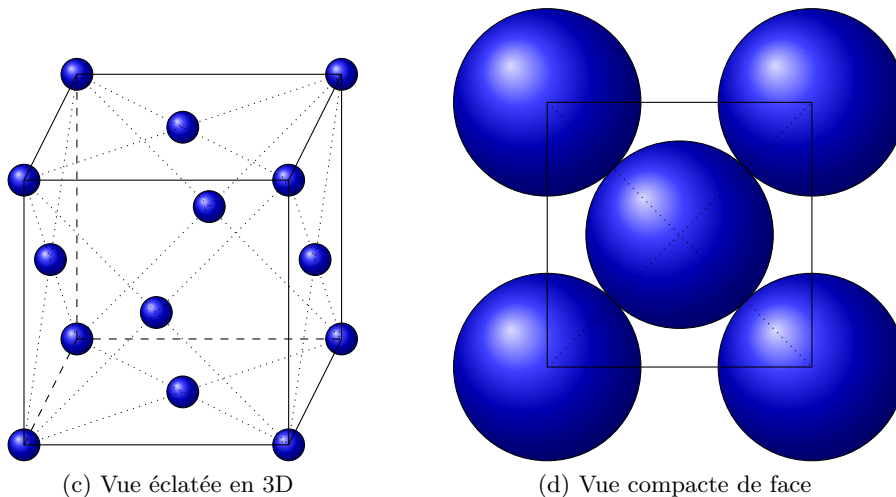


#### III.1 Description de la maille

La maille cubique face centrée est cubique et il y a une entité sur chaque sommet du cube ainsi qu'une entité au milieu de chaque face du cube. Il n'y a pas d'atome directement à l'intérieur. Elle est caractérisée par :

- Les trois longueurs des arêtes égales entre elles et notées  $a$
- Les trois angles égaux entre eux et valant  $90^\circ$

La maille cubique face centrée est donnée ci-dessous :



Maille de type c.f.c

#### III.2 Population

##### Définition: Population

On appelle population d'une maille le nombre d'entité présentes dans la maille. Elle est décomptée en prenant en compte le nombre de mailles auxquelles appartient chaque entité.

Pour la maille c.f.c., on fait le décompte suivant :

- Il y a 8 entités sur les sommets. Chacune appartient à 8 mailles et donc participe pour  $1/8$ . On a donc une contribution :

$$p_{\text{Sommets}} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

- Il y a 6 entités aux centres des 6 faces. Chacune appartient à 2 mailles et participe donc pour  $1/2$ . On a donc une contribution :

$$p_{\text{Centres}} = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

On a donc une population :

$$p = p_{\text{Sommets}} + p_{\text{Centres}} = 4$$

Il y a donc 4 entités par maille. Il s'agit d'une maille multiple.

### III.3 Coordinence

#### Définition: Coordinence

On appelle coordinence le nombre d'entités directement en contact avec une entité donnée. Toutes les entités ont même coordinence lorsqu'elles sont sur les nœuds du réseau.

#### Remarque

Attention à ne décompter que les entités en contact direct !

Dans le cas de la maille c.f.c., on choisit par exemple l'entité sur le sommet en bas à droite. Elle appartient à 8 mailles. On peut lister les plus proches voisins :

- Dans le plan horizontal : un arrière gauche (représenté), un arrière droit, un avant gauche et un avant droit (non représentés)
- Au dessus du plan horizontal : Un au milieu de la face avant (représenté), un au milieu de la face de droite (représenté), un au milieu de la face avant de la maille non représentée à droite, un au milieu de la face entre les deux mailles non représentées à l'avant.
- En dessous du plan horizontal : symétriques par rapport à ceux du dessus.

#### Remarque

Dans le cas de motif complexe, il est possible de définir plusieurs coordinence avec différents voisins.

### III.4 Relation entre paramètre de maille et rayon de l'entité

Dans la maille, il y a contact sur les diagonales du cube. On a donc d'après la condition de contact :

$$d = 4r$$

avec  $d$  la longueur de la diagonale. On sait de plus que :

$$d = \sqrt{2}a$$

D'où :

$$a = 2\sqrt{2}r$$

### III.5 Compacité

**Définition: Compacité**

La compacité est le rapport du volume occupé par les entités, modélisées par des sphères dures, sur le volume de la maille.

$$C = \frac{V_{\text{occupé}}}{V_{\text{Maille}}}$$

Pour la maille c.f.c, Il s'agit d'un cube. On peut donc calculer facilement son volume :

$$V_{\text{Maille}} = a^3$$

Concernant le volume des entités, il y en a 4. On a donc :

$$V_{\text{Entites}} = P \times \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}a^3$$

car  $P = 4$ . On a donc :

$$C = \frac{V_{\text{Entites}}}{V_{\text{Maille}}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74$$

**Propriété: Compacité d'un empilement compact**

La compacité d'un empilement compact vaut 0,74.

**III.6 Masse volumique**

On peut déterminer la masse volumique en fonction du paramètre de maille. En effet, le volume d'une maille est toujours :

$$V_{\text{Maille}} = a^3$$

Il y a dans cette maille une masse :

$$m_{\text{tot}} = P \times \frac{M}{\mathcal{N}_A}$$

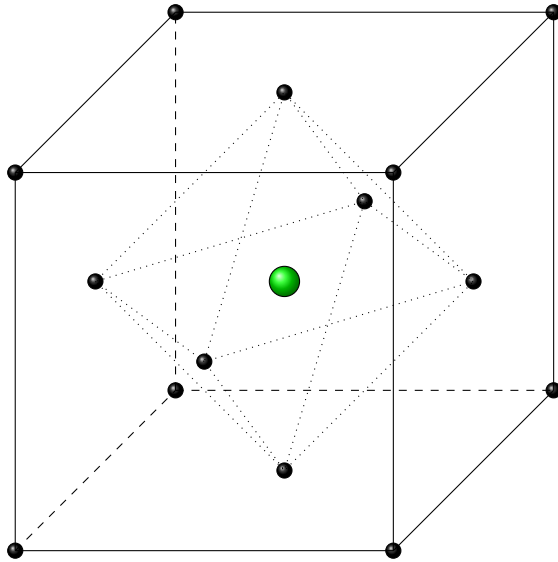
avec  $M$  la masse molaire de l'entité. On obtient donc :

$$\rho = \frac{m_{\text{tot}}}{V_{\text{Maille}}} = \frac{P \times M}{\mathcal{N}_A \times a^3}$$

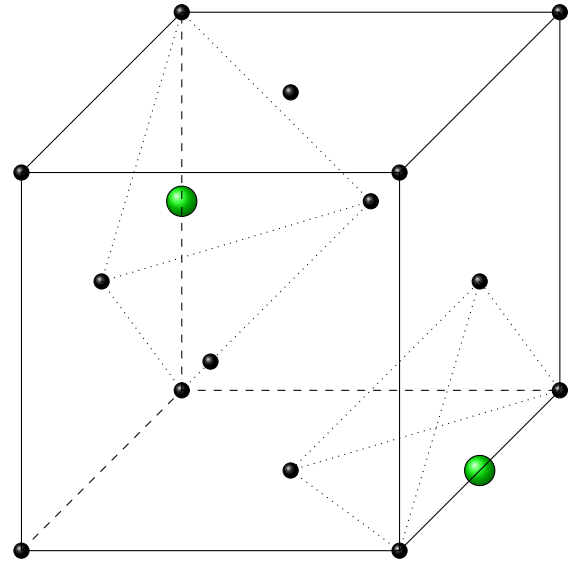
✎ Pour s'entraîner: Exercices 1 et 2

**III.7 Les sites interstitiels****a) Les sites interstitiels octaédriques**

Comme on a pu le comprendre avec le calcul de compacité, même dans une maille compact, il reste un volume inoccupé. Ce volume est intéressant à considérer. Il contient deux types de sites interstitiels. Le premier que l'on étudie est le site dit octaédrique. En effet, la géométrie dans laquelle il s'inscrit est une géométrie octaédrique. Il y a un site complètement dans la maille et 12 quarts de site, soit un total de 4 sites octaédriques.



Le site octaédrique au milieu de la maille



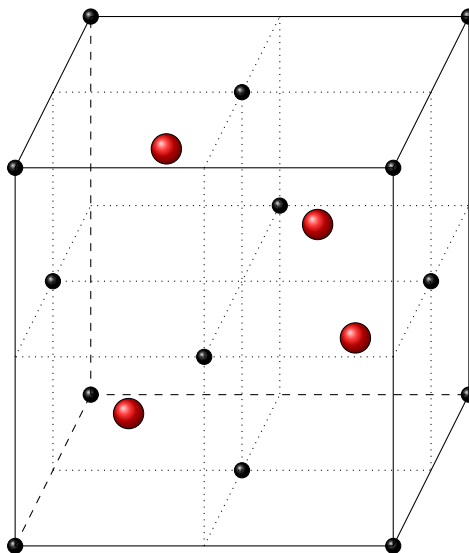
Deux sites octaédriques sur deux côtés de la maille

Calculons l'habitabilité du site, c'est-à-dire la taille maximale de l'entité que l'on peut introduire dans le site. Pour ce faire, on considère qu'il y a contact entre l'entité (toujours modélisée par une boule dure) et l'entité qui forme la structure du cristal. On a par exemple contact le long d'une arête. En notant  $r_O$  le rayon associé au site octaédrique, on a :

$$a = 2r + 2r_O$$

**b) Les sites interstitiels tétraédriques**

On peut également définir des sites tétraédriques au sein du cristal. Ils sont inclus dans les petits cubes d'arête  $\frac{a}{2}$ . On peut observer qu'ils sont associé au cristal dans une géométrie tétraédrique. Il y a 8 petits cubes dans la maille cubique donc un total de 8 sites tétraédriques.



● Site tétraédrique

Sites tétraédriques, un site sur deux représenté

Calculons l'habitabilité d'un site tétraédrique. Il y a contact le long de la grande diagonale d'un petit cube

d'arête  $\frac{a}{2}$ . On commence par calculer la longueur de la petite diagonale :

$$d = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

On peut ensuite calculer la grande diagonale :

$$D = \sqrt{d^2 + \frac{a^2}{4}} = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

La condition de contact impose alors :

$$2r + 2r_T = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

### III.8 Influence du remplissage des sites interstitiels

Le remplissage des sites interstitiels va avoir une influence sur les grandeurs calculées pour le CFC de base :

**Population :** Evidemment, la population va changer. Il faut donc décompter les atomes séparément. Précisons que la population d'une maille doit correspondre à la formule brute du cristal (en proportion relative).

**Coordinance :** A priori, les conditions de contact vont changer. On va prioriser les contacts anion/cation et défavoriser les contacts cation/cation ou anion/anion. Donc la coordinance peut changer par rapport à ce qui était attendu. Dans le doute, il suffit de calculer les distances entre les atomes pour déterminer les plus proches voisins.

**Compacité :** La compacité peut dépasser 0,74 si on remplit les sites.

**Masse volumique :** Puisque la population change, il est logique que la masse volumique puisse changer aussi.

↳ Pour s'entraîner: Exercices 7,8 et 9

## IV Les types de cristaux

### IV.1 Les cristaux métalliques

#### a) Modèle de la mer d'électrons

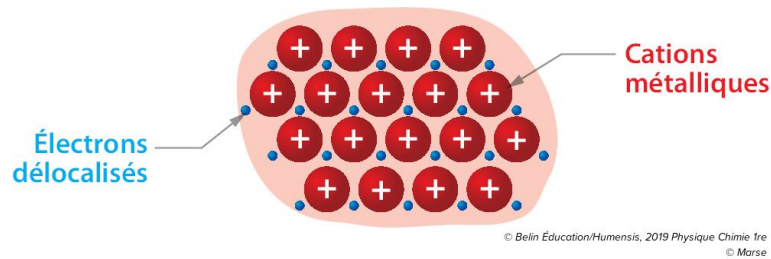
Les cristaux métalliques sont des solides exclusivement composés d'un unique atome de métal non chargé. On va considérer que chaque métal apporte un nombre d'électron qui dépend de ses électrons de valence. Ces électrons vont pouvoir s'éloigner de l'atome d'origine dans le métal. On va donc observer 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 (100-800 kJ · mol<sup>-1</sup>) 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<sub>2</sub> (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.



### b) 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 cassants. 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   |
| $\rho$ (t.m <sup>-3</sup> ) | 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 bons 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 bons réducteurs. Ceci est lié à leur capacité de former des ions.

### c) 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.

## d) 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.

### 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  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Ces alliages sont souvent utilisés pour moduler les propriétés redox des métaux (acier Fe/C ou acier inoxydable avec Fe/C/Cr).

### 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.

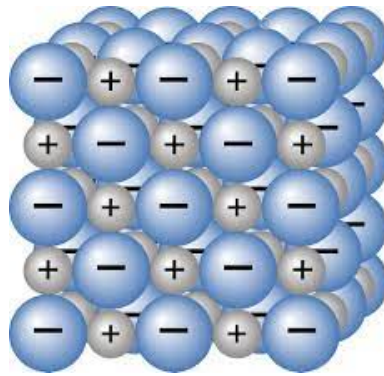
#### Exemple

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.

## IV.2 Les cristaux ioniques

### a) 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 stœchiométrie 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.

### b) 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 <sub>2</sub> | 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.

### c) 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      |

## IV.3 Les cristaux covalents

### a) 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).

## b) Propriétés

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

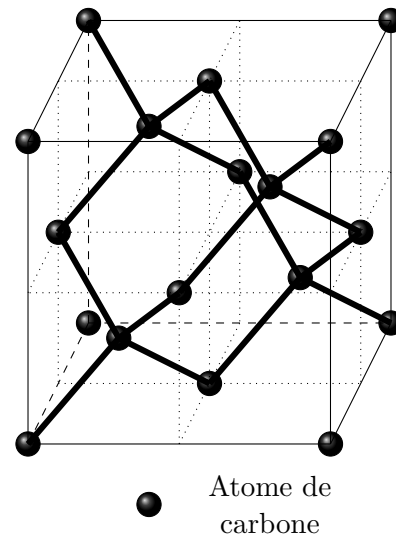
**Propriétés électriques :** Les cristaux covalents sont plutôt isolants, à l'exception du graphite.

**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  |
|-----------------------|--------------|-------------|------|-----|------|
| $T_f$ ( $^{\circ}C$ ) | 4100         | 3547        | 1420 | 945 | 2700 |

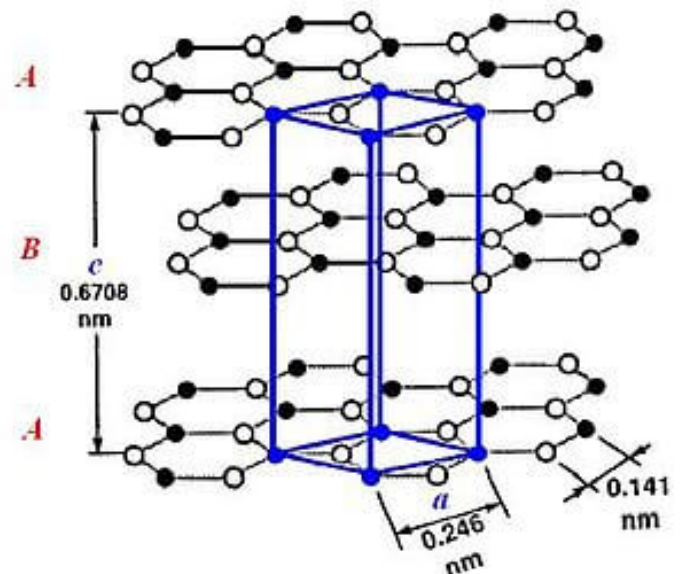
## c) Le diamant

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...



## d) Le graphite

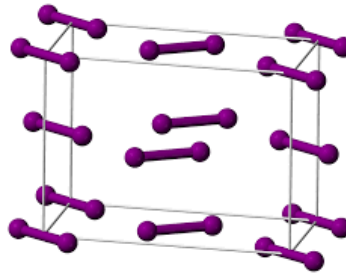
Il cristallise dans une structure hc. Sa particularité vient du fait de liaisons covalentes dans un plan et liaisons intermoléculaires entre les plans. Un plan est constitué de liaisons doubles formant un vaste système conjugué d'où la conductivité élevée au sein d'un plan. Le graphite est utilisé comme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



## IV.4 Les cristaux moléculaires

### a) 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 diiode solide. Elle est orthorhombique ( $a=725\text{pm}$ ,  $b=977\text{pm}$ ,  $c=478\text{pm}$ ).

### b) Propriétés

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

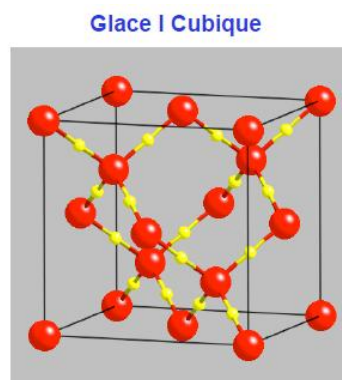
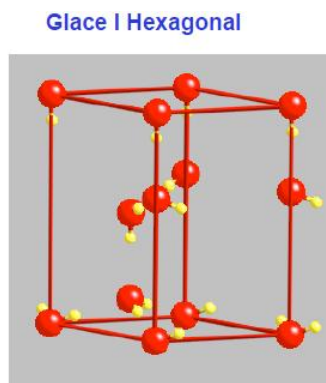
**Propriétés électriques :** Les cristaux moléculaires sont des isolants électriques.

**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 <sub>2</sub> | F <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | NH <sub>3</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |
|------------------------------|------|------|------|------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| $T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | -271 | -266 | -264 | -260 | -259           | -219           | -219           | -210           | -95                            | -80             | 5.5                           |

### c) Exemple de la glace

Du fait des liaisons hydrogène qui sont très forte, la glace est un cristal moléculaire particulier. En effet, les atomes d'oxygènes peuvent être considérés comme formant 4 liaisons. On peut observer plusieurs structures comme une structure hexagonale ou une maille dite diamant.



## Conclusion

La maille c.f.c. permet de décrire correctement de nombreux cristaux. L'étude proposée dans ce cours doit pouvoir être menée. Il existe d'autres possibilités : maille hexagonale compacte (h.c.), cubique simple (c.s.), cubique centrée (c.c.)... Ces dernières ne sont pas à connaître mais il faut être capable d'adapter l'étude de la

malle c.f.c. a ces mailles lorsque leur structure est donnée. On rappelle que les modèles de cristaux présentés ici sont des situations limites et que nombre des cristaux relève d'une situation intermédiaire. Cela peut-être résumé par le triangle de Ketelaar :

