

Solides cristallins

Plan du cours

I	Modélisation microscopique d'un solide cristallin	3
I.1	Différents types de solides	3
I.2	Modèle du cristal parfait de sphères dures	3
I.3	Outils de description de la structure cristalline	5
II	Exemple de la structure cubique faces centrées (CFC)	7
II.1	Description de la structure CFC	7
II.2	Dénombrer les motifs : population et coordinence	8
II.3	Volume occupé : compacité et masse volumique	10
II.4	Sites interstitiels	12
II.5	Synthèse sur la structure CFC	14
III	Différents types de cristaux	15
III.1	Cristaux métalliques	15
III.2	Cristaux ioniques	17
III.3	Cristaux macrocovalents	19
III.4	Cristaux moléculaires	20

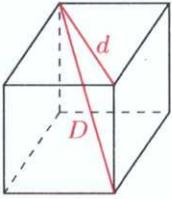
Ce que vous devez savoir et savoir faire

- ▷ Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques.
- ▷ Relier le rayon cristallin (métallique, ionique, covalent ou de van der Waals, selon le type de cristal) aux paramètres d'une maille donnée.
- ▷ Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.
- ▷ Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle du cristal parfait, et interpréter les éventuels écarts en termes de limites du modèle.
- ▷ Savoir représenter et décrire une maille CFC, seule structure dont la connaissance est exigible.
- ▷ Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie.
- ▷ Déterminer la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure fournie.
- ▷ Localiser et dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
- ▷ Positionner dans le tableau périodique les métaux et les non-métaux.
- ▷ Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, isotropie) aux propriétés macroscopiques des métaux.
- ▷ Connaître l'existence d'alliages et analyser leurs propriétés et leurs utilisations à partir de documents.
- ▷ Relier les caractéristiques de la liaison ionique parfaite (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, isotropie, charge localisée) aux propriétés macroscopiques des solides ioniques.
- ▷ Savoir qu'un solide ionique est décrit comme un réseau d'anions dont les sites interstitiels sont occupés par les cations, ou inversement.
- ▷ Relier les caractéristiques de la liaison covalente (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, directionnalité) aux propriétés macroscopiques des solides macrocovalents.
- ▷ Relier les caractéristiques de la liaison de van der Waals ou de la liaison hydrogène (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, directionnalité ou isotropie) aux propriétés macroscopiques des solides moléculaires.

Questions de cours pour les colles

- ▷ Dessiner la maille CFC et déterminer, au choix du colleur, sa population, sa coordinence, sa compacité, la position et le nombre des sites interstitiels.
- ▷ Interpréter les propriétés macroscopiques d'un solide métallique, ionique, macrocovalent, ou moléculaire, en fonction des propriétés microscopiques des liaisons assurant la cohésion du cristal.

Rappels sur la géométrie du cube



Considérons un cube d'arête a , représenté ci-contre.

- ▷ le cube compte 6 faces, 8 sommets et 12 arêtes ;
- ▷ l'aire d'une face vaut a^2 et le volume a^3 ;
- ▷ la diagonale d d'une face est égale à $a\sqrt{2}$: d'après le théorème de Pythagore, $d^2 = a^2 + a^2$;
- ▷ la diagonale D du cube est égale à $a\sqrt{3}$: d'après le théorème de Pythagore, $D^2 = d^2 + a^2$.

Dans la continuité des chapitres du thème « Architecture de la matière », l'objectif de ce chapitre est de présenter un modèle microscopique d'organisation de certains solides et d'en analyser les forces et les faiblesses pour interpréter des observations expérimentales.

I - Modélisation microscopique d'un solide cristallin

I.1 - Différents types de solides

Au niveau macroscopique, la matière à l'état solide a une forme propre et ne s'écoule pas. Au niveau microscopique, les entités chimiques constituant un solide sont très proches les unes des autres. Les interactions entre elles sont tellement intenses qu'elles ne peuvent (presque) pas se déplacer les unes par rapport aux autres.

Les différents solides peuvent être classés en fonction du degré d'organisation des entités microscopiques.

- ▷ Les **solides cristallins** correspondent à un état parfaitement ordonné et sont constitués d'un arrangement périodique des entités dans l'espace sur de très larges domaines (plusieurs dizaines de nanomètres, c'est-à-dire plusieurs centaines voire milliers d'atomes). Leur température de fusion est nette, et leurs propriétés sont souvent anisotropes (p.ex. ils se fracturent plus fréquemment dans certaines directions que d'autres).
- ▷ Les **solides amorphes**, dans lesquels l'arrangement des entités est totalement désordonné, n'ont pas de fusion nette, mais ramollissent progressivement avec une diminution de viscosité. Leurs propriétés sont complètement isotropes, comme pour les liquides.
- ▷ Les **solides semi-cristallins** contiennent à la fois des zones cristallines et des zones amorphes.

Exemples :

- ▷ Cristallin : diamant, métaux, sel de cuisine.
- ▷ Amorphe : verre, plastiques mous (p.ex. sac poubelle), lave (refroidie)
- ▷ Semi-cristallin : beaucoup de plastiques rigides ou certaines roches volcaniques.

Une même espèce chimique peut parfois cristalliser sous différentes formes cristallines, appelées **variétés allotropiques**, en fonction de la température et de la pression. Le phénomène porte le nom d'**allotropie**.

I.2 - Modèle du cristal parfait de sphères dures

La modélisation d'un cristal recouvre deux aspects, d'une part la modélisation des *entités chimiques* et d'autre part celle de leur *organisation* dans l'espace.

• Hypothèses

Une entité chimique est modélisée par une sphère dure, impénétrable, indéformable, de rayon R appelé rayon cristallin de l'espèce chimique.

Espace 1

Cette modélisation est drastique : une espèce chimique n'est pas une sphère dure ! En particulier, une approche quantique montre que le nuage électronique des atomes n'est pas délimité par une frontière stricte, mais que la probabilité de présence des électrons décroît continûment. Cependant, compte tenu de la relative immobilité des entités chimiques dans un cristal, cette modélisation apporte des résultats satisfaisants.

L'organisation spatiale des entités chimiques peut ensuite être décrite par leur **mode d'empilement**, c'est-à-dire la façon dont elles se placent les unes sur les autres. Dans toute cette partie, on suppose toujours implicitement que deux sphères plus proches voisines sont tangentes.

Le modèle du cristal parfait consiste à supposer l'empilement infini, parfaitement ordonné et périodique.

Espace 2

C'est une représentation idéale du solide cristallin : un cristal réel présente des défauts.

• Exemple simple : empilement cubique

Dans un plan, les centres des sphères dures sont réparties selon un pavage carré, figure 1. Les différents plans sont exactement superposés les uns aux autres. On parle parfois d'empilement AAA ... mais on le rencontre rarement en pratique.

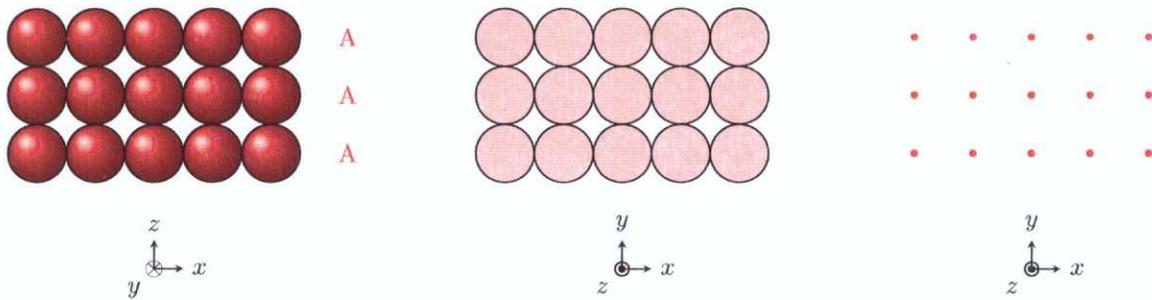


Figure 1 – Empilement cubique. Gauche : vue de côté type 3d, centre et droite : vue de dessus. La figure centrale représente l'extension des sphères dures alors que la figure de droite n'indique que leur centre.

• 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.

Premier plan : chaque sphère s'entoure de six autres sphères, aux sommets d'un hexagone régulier, voir figure 2. On parle d'un plan A.

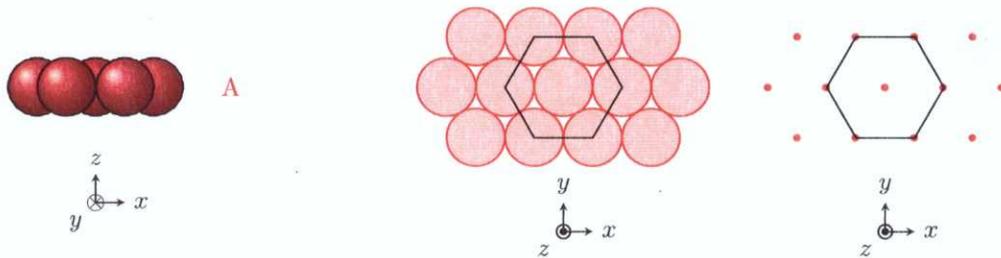


Figure 2 – Plan A d'un empilement compact. Gauche : vue de côté type 3d, centre et droite : vue de dessus. La figure centrale représente l'extension des sphères dures alors que la figure de droite n'indique que leur centre. L'hexagone représenté sur les figures centrale et de droite correspond à celui représenté sur la figure de gauche.

Deuxième plan : dans le plan immédiatement supérieur au plan A, on comprend intuitivement que pour obtenir la compacité maximale, chaque sphère va se placer dans un des creux des sphères du plan A. Cependant, seul un creux sur deux peut être occupé, voir figure 3. Comme les sphères sont placées différemment, ce plan n'est pas équivalent au précédent : on parle de plan B.

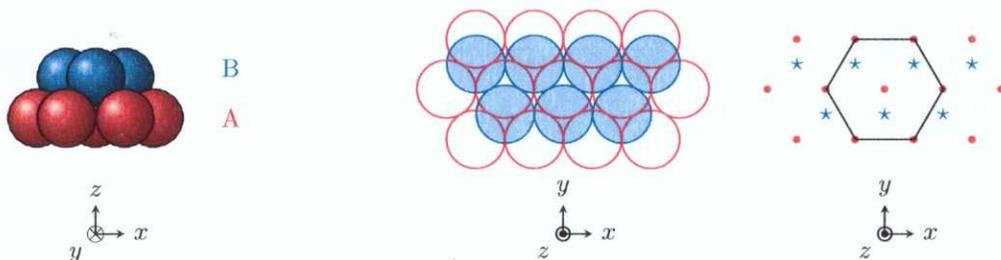


Figure 3 – Plans A et B d'un empilement compact. Gauche : vue de côté type 3d, centre et droite : vue de dessus. Les sphères du dernier plan construit sont colorées, celles du plan immédiatement inférieur sont représentées en traits pleins. La figure centrale représente l'extension des sphères dures alors que la figure de droite n'indique que leur centre. L'hexagone représenté sur la figure de droite correspond à celui représenté sur la figure de gauche.

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 :

- ▷ ou bien les sphères se placent dans les cavités de B à la verticale des sphères de A, figure 4, ce qui forme un nouveau plan A et un empilement de type ABA ;
- ▷ ou bien les sphères se placent dans les cavités de B à la verticale des creux de A, figure 5, ce qui forme un plan non équivalent aux précédents appelé plan C, d'où un empilement appelé ABC.

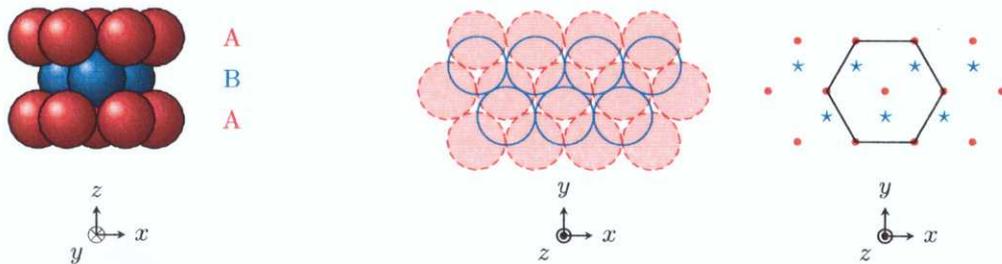


Figure 4 – Empilement compact ABA. Gauche : vue de côté type 3d, centre et droite : vue de dessus. Les sphères du dernier plan construit sont colorées, celles du plan immédiatement inférieur sont représentées en traits pleins, celles du plan encore inférieur en traits pointillés. La figure centrale représente l'extension des sphères dures alors que la figure de droite n'indique que leur centre. L'hexagone représenté sur la figure de droite correspond à celui représenté sur la figure de gauche.

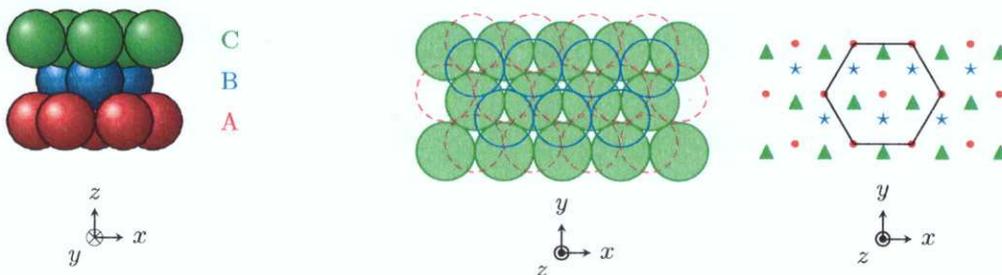


Figure 5 – Empilement compact ABC. Gauche : vue de côté type 3d, centre et droite : vue de dessus. Les sphères du dernier plan construit sont colorées, celles du plan immédiatement inférieur sont représentées en traits pleins, celles du plan encore inférieur en traits pointillés. La figure centrale représente l'extension des sphères dures alors que la figure de droite n'indique que leur centre. L'hexagone représenté sur la figure de droite correspond à celui représenté sur la figure de gauche.

Les empilements compacts sont en toute généralité formés par empilement successif de plans A, B ou C. Deux cas particuliers se retrouvent fréquemment, l'empilement ABAB qui donne la maille hexagonale compacte et l'empilement ABCABC qui donne la maille cubique face centrée que l'on retrouvera dans la suite du cours, mais certains cristaux plus rares forment aussi des empilement ABAC ou ABABC etc.

Remarque culturelle : Gauss a montré que ces empilements de plans A, B et C étaient les structures régulières de sphères identiques les plus compactes, et Kepler a conjecturé que c'étaient les structures de sphères identiques les plus compactes « tout court ». Cette conjecture n'a été montrée qu'en 2014, faisant appel à une collaboration internationale et à un assistant de preuve informatique.

1.3 - Outils de description de la structure cristalline

La construction des empilements compacts permet de se rendre compte que décrire la structure cristalline par le mode d'empilement n'est pas simple ! Il est plus fructueux d'utiliser une vision purement géométrique.

a) Motif

On appelle motif l'entité chimique qui se retrouve par translation dans tout le cristal.

Espace 3

Connaître le motif donne la formule chimique du composé.

Exemples :

Fer solide : motif = un atome de fer

Espace 4

Glace d'eau : motif = une molécule d'eau

Espace 5

Sel de mer : motif = un ion Na^+ et un ion Cl^-

Espace 6

Remarque : Un solide étant forcément neutre, la proportion de cations et d'anions dans le motif (et la formule chimique) d'un solide ionique est fortement contrainte. Ainsi, le cristal de $\text{NaCl}_{(s)}$ existe mais $\text{NaCl}_{2(s)}$ ne peut pas exister.

b) Réseau

On appelle réseau l'ordre géométrique la description de la répartition spatiale du motif permettant

Espace 7

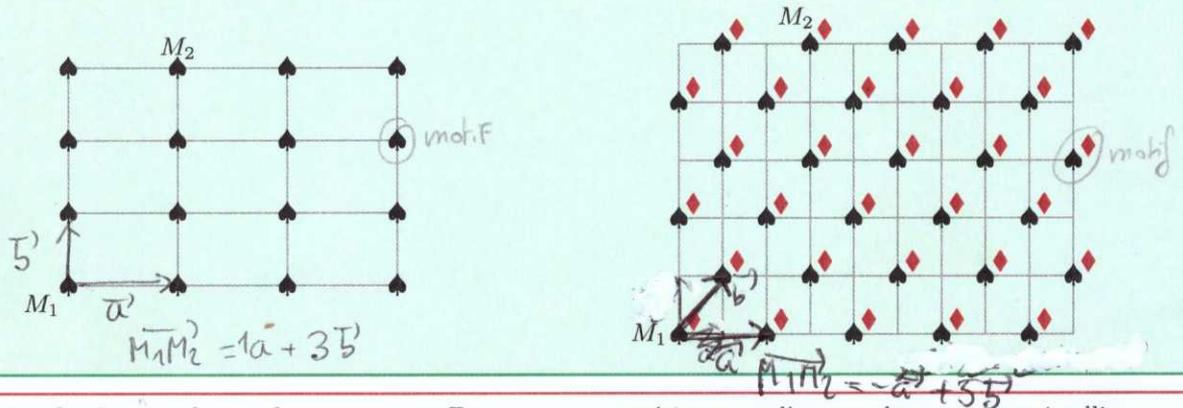
Un réseau est décrit par ses **vecteurs de base**. Il y en a trois pour un réseau tridimensionnel, usuellement notés \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Chaque **nœud** du réseau peut être atteint à partir d'un autre par translation de vecteur

$$\vec{R} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$$

où h, k et l sont des entiers appelés indices de Miller (le nom n'est pas à retenir).

Exercice C1 : Réseaux bidimensionnels

Pour les deux réseaux ci-dessous, entourer un motif, représenter deux vecteurs de base \vec{a} et \vec{b} , et exprimer \vec{M}_1M_2 en fonction de ces vecteurs de base.



Connaître le réseau et le motif est souvent suffisant pour caractériser complètement la structure cristalline.

Ce n'est pas toujours le cas, la situation peut se compliquer lorsque l'orientation du motif au sein du réseau peut varier : voir l'exemple de la glace I, paragraphe III.4.

c) Maille

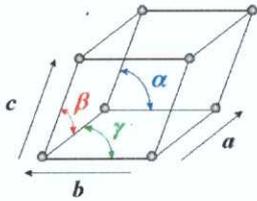
Une vision alternative (mais équivalente) à celle de motif et réseau est la notion de maille.

On appelle **maille** la plus petite unité de pavage de l'espace permettant de reproduire toute la structure cristalline par juxtaposition.

Schématiquement, une structure cristalline = un motif + un réseau = un ensemble de mailles juxtaposées.

Exercice C2 : Mailles bidimensionnelles

Colorier une maille sur chaque schéma de l'exercice C1.



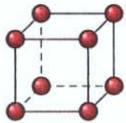
En pratique, la maille est définie par les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , c'est-à-dire par leur longueur et les angles qu'ils forment deux à deux.

Une maille est un parallélépipède, décrit par trois longueurs appelées **paramètres de maille** et trois angles.

II - Exemple de la structure cubique faces centrées (CFC)

La structure CFC est la seule dont la connaissance est exigible : toutes les autres doivent être décrites par un énoncé. Cependant, attention, toutes les définitions sont à connaître pour être appliquées à n'importe quelle structure.

La structure CFC est très classique pour les cristaux dont le motif n'est constitué que d'un seul atome : fer γ (la lettre grecque γ désigne la variété allotropique), or, argent, aluminium, cuivre, etc.



On illustrera également les définitions sur le cas de la structure cubique simple, plus facile, mais beaucoup plus rare dans la nature. La maille cubique est tout simplement un cube avec des motifs placés à tous ses sommets. L'unique paramètre de maille est le côté a du cube. Un réseau cubique est un empilement de mailles cubiques.

II.1 - Description de la structure CFC

La structure CFC s'obtient par empilement compact ABCABC de sphères dures.

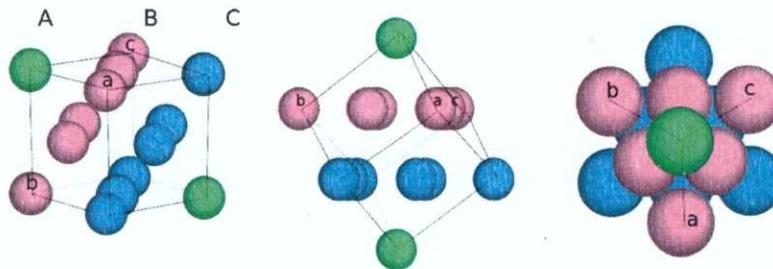
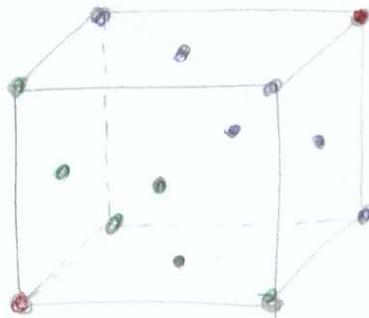


Figure 6 – De l'empilement ABCABC à la maille CFC. Les lettres a, b, c désignent trois atomes pour les repérer dans les différentes figures. La maille est représentée Figure extraite de Wikipédia, version couleur sur le site de la classe.

La maille CFC est un cube avec des atomes placés aux ~~quatre~~^{huit} sommets du cube et aux centres des ~~deux~~^{six} faces.
 Son seul paramètre de maille est le côté a du cube.

Espace 8

Schéma : à savoir faire absolument ! entraînez-vous !



astuce : le sommet "au fond à gauche"
 $a \approx 1/3$ de la hauteur du cube et
 $a \approx 1/3$ (ou $2/3$) de sa largeur.

Espace 9

II.2 - Dénombrer les motifs : population et coordinnence

a) Population d'une maille

On appelle **population** d'une maille le nombre de motifs lui appartenant en propre.

Toute la difficulté vient des atomes qui appartiennent à plusieurs mailles à la fois. Si on se restreint la maille étudiée, seule une partie de l'atome s'y trouve.

• Atomes situés sur les sommets du cube



Figure 7 – Atome au sommet d'un cube, partagé entre plusieurs mailles. Figure de gauche : point de vue de la maille, seul un huitième de l'atome s'y trouve. Figure de droite : point de vue de l'atome, il appartient à huit mailles différentes.

Un atome situé au sommet d'un cube compte pour $\frac{1}{8}$ dans la population de la maille

Espace 10

Exercice C3 : Population de la maille cubique simple

Déterminer la population de la maille cubique simple.



$$N = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ motif par maille}$$

Espace 11

• Atomes situés au centre des faces du cube

Outre les atomes situés sur les sommets du cube, une maille CFC compte également des atomes au centre de chaque face.



Figure 8 – Atome au centre d'une face d'un cube, partagé entre plusieurs mailles. Figure de gauche : point de vue de la maille, seule la moitié de l'atome s'y trouve. Figure de droite : point de vue de l'atome, il appartient à deux mailles différentes.

Un atome situé au centre d'une face d'un cube compte pour $\frac{1}{2}$ dans la population de la maille.

Espace 12

Exercice C4 : Population de la maille CFC

Déterminer la population de la maille cubique faces centrées.

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ motifs par maille.}$$

Espace 13

- Atomes situés au centre des côtés du cube

Enfin, il arrive parfois dans certaines structures (principalement des cristaux ioniques, voir paragraphe III.2) que l'on rencontre des atomes situés au milieu d'une arête du cube.

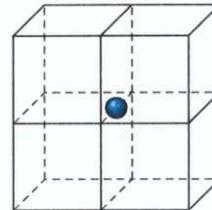
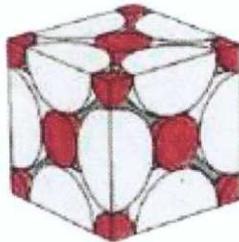


Figure 9 – Atome au centre du côté d'un cube, partagé entre plusieurs mailles. Figure de gauche : point de vue de la maille, seul un quart de l'atome s'y trouve. On y distingue deux types d'atomes : on ne s'intéresse qu'aux atomes en gris. Figure de droite : point de vue de l'atome, il appartient à quatre mailles différentes.

Un atome situé au centre d'une arête d'un cube compte pour $1/4$ dans la population de la maille.

Espace 14

b) Coordinence

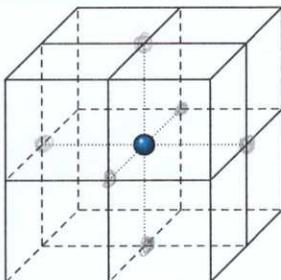
On appelle **coordinence** ou **indice de coordination** d'un motif le nombre de plus proches voisins qu'il possède au sein du cristal. Si tous les motifs ont la même coordinence, on l'appelle alors **coordinence du réseau**.

La difficulté vient du fait que les plus proches voisins n'appartiennent pas forcément tous à la même maille. Il faut donc raisonner sur plusieurs mailles à la fois.

- Exemple de la structure cubique simple

Exercice C5 : Coordinence de la structure cubique simple

Les atomes de la structure cubique simple occupent tous les sommets. Sur le schéma ci-dessous, identifier les sommets où se trouvent les atomes plus proches voisins de l'atome bleu. En déduire la coordinence.



Les ppv sont les atomes situés sur les sommets les plus proches :

la coordinence vaut donc $i = 6$.

Espace 15

• Exemple de la structure cubique faces centrées

Exercice C6 : Coordinence de la structure CFC

Déterminer la coordinence de la structure CFC en raisonnant à partir du mode d'empilement des atomes, puis en raisonnant à partir de la maille. Dans le second cas, commencer par identifier clairement les plus proches voisins d'un atome donné.

1 - Calcul à partir de l'empilement

Reprenons le mode de construction détaillé paragraphe I.2. On raisonne sur la sphère au centre de l'hexagone représenté figure 2.

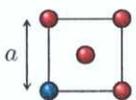
Cette sphère est en contact avec :

- six sphères de son propre plan
- trois sphères du plan ^{immédiatement} supérieur
- trois sphères du plan ^{immédiatement} inférieur

Bilan : $z = 6 + 3 + 3 = 12$

Espace 16

2 - Calcul à partir de la maille



Identification des plus proches voisins : L'atome bleu est entouré de deux types de voisins différents, ceux situés sur les sommets et ceux situés au centre de la face.

Lesquels correspondent au statut de ppr ?

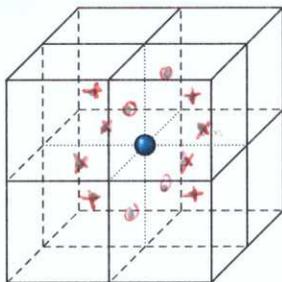
→ entre deux atomes au sommet : distance = a

→ entre 1 atome au sommet et 1 atome au centre d'une face : distance = $\frac{a\sqrt{2}}{2}$

$\frac{a\sqrt{2}}{2} < a$ donc les ~~atomes~~ ~~au~~ ~~sommet~~ ~~ont~~ ~~pour~~ ~~ppr~~ les atomes aux centres des faces

Espace 17

Dénombrement des plus proches voisins :



- 4 ppr dans le plan horizontal contenant l'atome bleu de la feuille
- 4 ppr
- 4 ppr perpendiculaire à la feuille

Bilan : 12 ppr au total

Espace 18

II.3 - Volume occupé : compacité et masse volumique

a) Compacité

On appelle **compacité** d'une structure cristalline la proportion du volume réellement occupé par de la matière,

$$C = \frac{\text{volume de matière}}{\text{volume total}} = \frac{\text{population} \times \text{volume d'un motif}}{\text{volume d'une maille}}$$

Compte tenu de la définition, la compacité est nécessairement comprise entre 0 et 1, et peut aussi s'exprimer comme un pourcentage.

Dans le cas d'un cristal de sphères dures, le volume d'un motif implique le rayon cristallin R alors que celui de la maille implique le paramètre de maille a .

→ pour aller plus loin, il faut relier R et a .

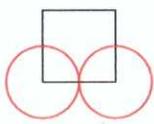
Deux atomes plus proches voisins sont en contact sans déformation : les sphères dures sont tangentes.

Remarque : Pour exprimer correctement une condition de tangence, il est **plus que recommandé** de faire un schéma et **très déconseillé** de raisonner sur une représentation éclatée où le contact entre plus proches voisins ne se voit pas.

• Exemple de la structure cubique simple

Exercice C7 : Compacité de la structure cubique simple

Dans le cas de la structure cubique simple, la tangence se fait le long d'une arête. En raisonnant avec le schéma ci-dessous, écrire la condition de tangence. En déduire la compacité de la structure.



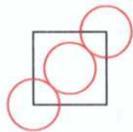
• Condition de tangence : $a = 2R$
 • Population dans une maille c.s. : $N = 8 \times \frac{1}{8} = 1$
 • Compacité : $C = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{4\pi \times R^3}{3 \times 8R^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0,52$

Espace 19

• Exemple de la structure cubique faces centrées

Exercice C8 : Compacité de la structure CFC

Dans le cas de la structure CFC, le plus proche voisin d'un atome situé sur un sommet est l'atome situé au centre de la face. Le contact entre atomes se fait donc le long de la diagonale d'une face. En raisonnant avec le schéma ci-dessous, écrire la condition de tangence. En déduire la compacité de la structure.



• Condition de tangence : $a\sqrt{2} = 4R$ donc $R = a \frac{\sqrt{2}}{4}$
 • Population dans une maille cfc : $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$
 • Compacité : $C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{16\pi}{3} \times \frac{(\sqrt{2})^3}{4^3} = \frac{16\pi \times 2\sqrt{2}}{3 \times 16 \times 4} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$

Espace 20

De par son mode de construction, la structure CFC est la structure de sphères identiques la plus compacte. Toutes les autres structures compactes présentent la même compacité de 74%.

b) Masse volumique

La masse volumique du cristal s'obtient à partir des caractéristiques d'une maille par

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

La masse d'une maille s'obtient à partir de sa population,

$$m_{\text{maille}} = N \times m_{\text{motif}} = N \times \frac{M}{N_A}$$

où M est la masse molaire du motif.

En pratique (ou dans un sujet !), des mesures de masse volumique peuvent permettre de remonter aux paramètres de maille ou aux rayons cristallins connaissant la structure cristalline.

Exercice C9 : Propriétés du fer gamma

Le fer γ est une variété allotropique du fer, cristallisant dans une structure CFC. Sa densité vaut 8,21. Déterminer le paramètre de maille et le rayon métallique du fer dans la structure.

Donnée : masse molaire $M_{Fe} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Masse volumique : $\rho = 8,21 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Ainsi : $\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{N \times M_{(Fe)}}{N_A \times a^3} \Rightarrow a = \left(\frac{4 \times M_{(Fe)}}{\rho N_A} \right)^{1/3} = 356 \text{ pm}$

Le rayon métallique s'obtient grâce à la condition de tangence :

$4R = a\sqrt{2} \Rightarrow R = 126 \text{ pm}$

Espace 21

Remarque : Comme indiqué au paragraphe I.2, le sens physique du rayon cristallin est à prendre avec précaution. Le plus prudent est peut être de le considérer comme un paramètre du modèle du cristal parfait qui s'obtient expérimentalement ... même s'il en existe une définition rigoureuse, plus complexe.

II.4 - Sites interstitiels

a) Définitions

La compacité de la plus compacte des structures ne dépasse pas 74%, ce qui signifie que 26% du volume de la maille est inoccupé.

On appelle **sites interstitiels** ou **sites cristallographiques** les espaces vides au sein d'une structure cristalline dans lesquels d'autres atomes peuvent s'insérer.

Les sites interstitiels d'une structure peuvent bien sûr être partagés entre plusieurs mailles, ce qui est une difficulté lorsqu'il s'agit de les repérer.

Les sites peuvent être occupés par des impuretés, ou au contraire par d'autres atomes placés à dessein pour former des **alliages**, voir paragraphe III.1. Par ailleurs, certains réseaux complexes sont souvent décrits comme un réseau simple dont certains sites sont occupés, dont des exemples seront étudiés au paragraphe III.

Le mode d'empilement d'une structure compacte fait apparaître deux types de sites, voir figure 10 :

- ▷ des **sites tétraédriques**, notés sites T, cavités situées au centre d'un tétraèdre régulier défini par quatre atomes en contact ;
- ▷ des **sites octaédriques**, notés sites O, cavités situées au centre d'un octaèdre régulier défini par six atomes en contact.

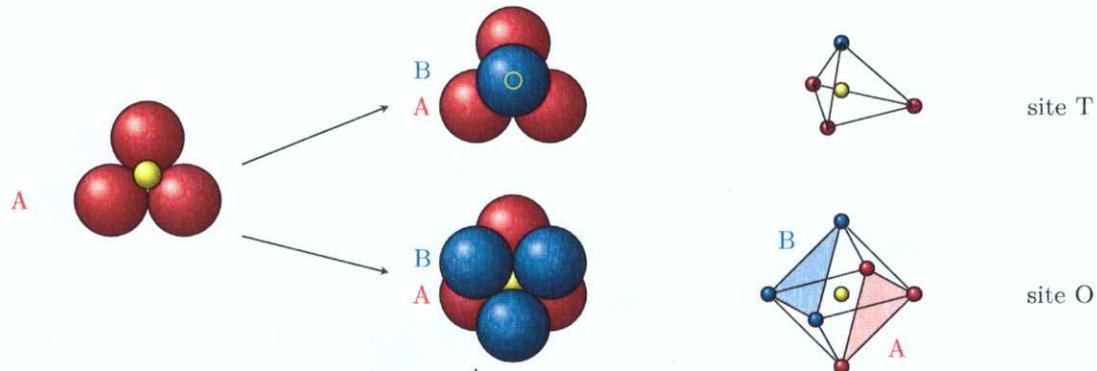


Figure 10 – Sites interstitiels d'un empilement compact.

Remarque : D'autres types de sites peuvent se rencontrer dans d'autres types de structure. Par exemple, le centre d'une maille cubique est un site défini par le contact de huit atomes.

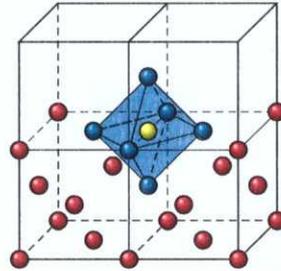
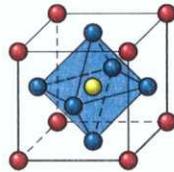
On appelle **habitabilité** d'un site cristallographique sa taille, c'est-à-dire le rayon maximal que peut avoir une sphère dure pour s'y insérer sans déformation de la structure.

Méthode de calcul d'habitabilité : Écrire une condition de « tangence » impliquant le site étudié pour le relier au rayon cristallin R et au paramètre de maille a . En fonction des situations, la condition de tangence entre PPV permet de le relier à R ou a seulement. Il est plus que recommandé de raisonner sur des schémas.

b) Sites octaédriques de la structure CFC

Les sites octaédriques de la structure CFC se trouvent en deux types de position :

- ▷ au centre du cube, à égale distance $a/2$ du centre des six faces du cube ;
- ▷ au milieu de chaque arête, à égale distance $a/2$ des sommets de l'arête et du centre des quatre faces qui ont cette arête en commun.

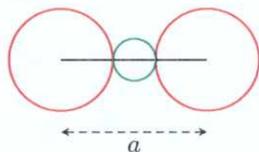


Exercice C10 : Sites octaédriques de la structure CFC

Dénombrer le nombre de sites O d'une maille CFC. Calculer leur habitabilité en raisonnant sur le schéma ci-dessous, qui représente une arête d'une maille CFC.

Nombre de sites par maille : $S_0 = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ sites O par maille

Habitabilité :



Le long d'une arête, on a : $a = R + 2R_0 + R$
 $\Rightarrow R_0 = \frac{a}{2} - R$

Condition de contact entre PPV : $4R = a\sqrt{2} \Rightarrow \frac{a}{2} = \frac{2}{\sqrt{2}}R = \sqrt{2}R$

Finalement : $R_0 = (\sqrt{2} - 1)R \approx 0,414R$

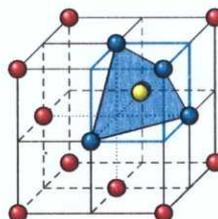
Espace 22

⇒ en ordre de grandeur, les atomes pouvant s'insérer dans les sites O sont deux fois plus petits que les atomes de la structure.

c) Sites tétraédriques de la structure CFC d'une maille CFC

Pour les faire apparaître, on décompose la structure en huit petits cubes d'arête $a/2$, parfois appelés « cubes huitièmes » ou « cubes octants ». Le centre de chaque petit cube est équidistant des quatre atomes situés à son sommet : c'est un site T.

Les sites tétraédriques de la structure CFC se trouvent au centre de chaque cube huitième de la maille.



Exercice C11 : Sites tétraédriques de la structure CFC

Dénombrer les sites T d'une maille CFC. Calculer leur habitabilité.

Nombre de sites par maille :

Chaque cube huitième appartient en propre à la maille, donc $S_T = 8$ sites/maille

Habitabilité :

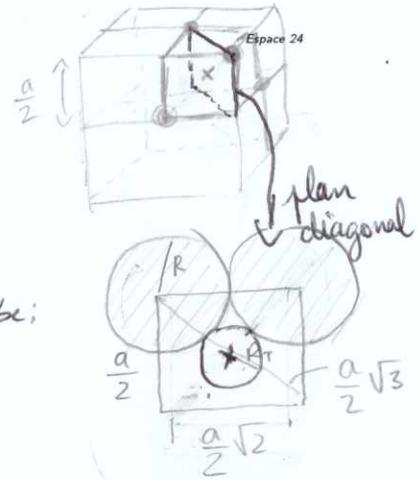
Analysons la ^{grande} diagonale d'un cube huitième (de côté $\frac{a}{2}$)
 → cette diagonale a une longueur de $\frac{a}{2}\sqrt{3}$
 → sur une demi-diagonale, on exprime la condition de "tangence" entre l'atome (de rayon R) placé au sommet et le site tétraédrique (de rayon R_T) placé au centre du cube;

$$\frac{1}{2} \times \frac{a\sqrt{3}}{2} = R + R_T$$

$$\Rightarrow R_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R$$

Et comme, pour une maille CFC, on a $4R = a\sqrt{2}$, on en déduit:

$$R_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right) R = 0,225 R$$



Espace 25

↪ en ordre de grandeur, les atomes pouvant s'insérer dans les sites T sont quatre à cinq fois plus petits que les atomes de la structure.

II.5 - Synthèse sur la structure CFC

Une maille CFC, représentée figure 11, est un cube de côté a dont les huit sommets et le centre des six faces sont occupés par des atomes. La population de la maille est de quatre atomes. La coordination du réseau est de 12. Sa compacité vaut 0,74, c'est-à-dire que 74% de l'espace est réellement occupé par la matière.

La maille compte quatre sites octaédriques en propre, situés au centre de la maille et au milieu de chaque arête (sites partagés entre plusieurs mailles). Elle compte huit sites tétraédriques, situés au centre de chaque cube huitième de la maille, c'est-à-dire au centre de chacun des huit cubes de côté $a/2$ formant la maille.



Figure 11 – Structure CFC. Gauche : Schéma de la maille. Droite : Sites interstitiels, octaédrique en rouge et tétraédrique en bleu. Figures extraites de Wikipédia. Version couleur sur le site de la classe.

III - Différents types de cristaux

Les solides cristallins présentent des propriétés macroscopiques très diversifiées. On peut cependant les regrouper en familles, par exemple comme sur la figure 12. Comme toujours, l'émergence de propriétés analogues au niveau macroscopiques indique des similitudes dans l'organisation microscopique.

	Cristaux métalliques	Cristaux ioniques	Cristaux macrocovalents	Cristaux moléculaires
Exemples	Fe _(s) , Ca _(s) , Zn _(s)	NaCl _(s) , KOH _(s)	Diamant, Si _(s) , Ge _(s)	H ₂ O _(s) , I _{2(s)} , CO _{2(s)}
Température de fusion	Élevée (~ 10 ³ °C)	Assez élevée (~ 10 ² - 10 ³ °C)	Élevée (~ 10 ³ °C)	Faible (< 100 °C)
Propriétés mécaniques	Dur, malléable, ductile	Dur mais cassant	Dur et peu malléable	Fragile
Propriétés électriques	Conducteur	Isolant, mais conducteur une fois fondu	Isolant ou mauvais conducteur	Isolant
Propriétés de solubilisation	Insoluble	Très soluble dans les solvants polaires	Insoluble	Très soluble dans un solvant adéquat

Figure 12 – Familles de solides cristallins.

La **dureté** d'un matériau traduit sa résistance à la pénétration, la **malléabilité** sa capacité à se déformer sans rompre et la **ductilité** son aptitude au laminage et au filage.

L'objectif des paragraphes qui suivent est d'interpréter les propriétés macroscopiques des différents types de cristaux en termes des interactions microscopiques assurant leur cohésion.

III.1 - Cristaux métalliques

- Les métaux sont caractérisés par
- ▷ une température de fusion élevée ;
 - ▷ une bonne conductivité électrique et thermique ;
 - ▷ des propriétés mécaniques de dureté, malléabilité et ductilité ;
 - ▷ des propriétés optiques d'opacité et réflectivité.

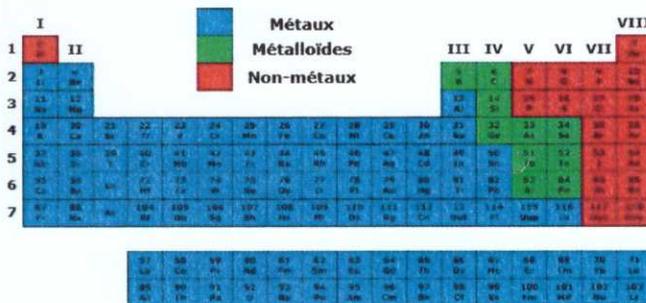
Le motif de la plupart des cristaux métalliques n'est constitué que d'un seul type d'atomes. Les structures analysées au paragraphe précédent s'appliquent directement aux cristaux métalliques. Dans ce cadre, le rayon cristallin des atomes est appelé **rayon métallique**.

a) Lien à la structure électronique

Toutes les propriétés des métaux sont reliées à la présence d'**électrons de conduction**, libres de se déplacer au sein du métal.

Les métaux sont formés d'éléments peu électronégatifs et se situent donc sur la gauche du tableau périodique.

Espace 26



Conventionnellement, la limite entre métaux (rouge) et non-métaux (bleu) est définie comme sur la figure ci-contre. La frontière entre métaux et non-métaux est relativement floue : les éléments possédant des propriétés métalliques peu marquées (vert) sont appelés selon les contextes **semi-métaux**, **métalloïdes** ou **semi-conducteurs**.

En pratique, 80 % des éléments de la classification sont des métaux.

b) Modélisation de la liaison métallique

Les électrons de conduction sont évidemment issus des atomes métalliques. On peut considérer que chaque atome de métal conserve ses électrons de cœur, mais partage un ou deux électrons de valence. Ces électrons sont mis en commun et se délocalisent dans tout le métal, et agissent comme une mer qui colle entre eux les cations métalliques qui demeurent sur les nœuds du réseau.

Une liaison métallique est forte et isotrope.

Espace 27

L'énergie de liaison est de l'ordre d'une centaine de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Les propriétés de la liaison métallique permettent d'interpréter les propriétés macroscopiques des cristaux :
- ▷ les liaisons internes au cristal sont fortes \rightsquigarrow température de fusion élevée ;
 - ▷ les électrons de conduction sont très mobiles \rightsquigarrow conductivité électrique et thermique ;
 - ▷ les électrons de conduction peuvent facilement être arrachés au métal \rightsquigarrow propriétés de réducteur ;
 - ▷ comme la liaison est isotrope, les cations peuvent relativement facilement glisser les uns par rapport aux autres \rightsquigarrow ductilité et malléabilité.

Remarque : La liaison métallique est un modèle limite. En pratique, les liaisons entre atomes au sein d'un cristal métallique présentent également un caractère covalent (électrons localisés entre les deux atomes) plus ou moins marqué.

c) Alliages

Un **alliage** est une combinaison d'un métal hôte avec un ou plusieurs autres éléments, métalliques ou non, appelés **hétéroéléments** ou **éléments d'alliage**.

Un alliage est parfois appelé **solution solide**. L'intérêt des alliages est qu'ils permettent de jouer presque à volonté sur les propriétés du matériau, en particulier ses propriétés mécaniques ou de résistance à la corrosion.

On distingue en pratique deux types d'alliages.

- ▷ **Alliages de substitution** : un atome se substitue à un autre en certains nœuds du réseau.
 - Contrainte sur l'élément de substitution : rayon métallique proche de celui des atomes du réseau hôte.
 - Contrainte sur la teneur en hétéroélément : aucune, on peut atteindre des teneurs en hétéroélément très élevées.
- ▷ **Alliages d'insertion** : des atomes s'insèrent dans les sites cristallographiques du réseau métallique.
 - Contrainte sur l'hétéroélément : il doit être de petite taille (H, C, N, O) pour ne pas trop modifier la structure cristalline lors de l'insertion.
 - Contrainte sur la teneur en hétéroélément : généralement faible.

Des exemples d'alliages et d'utilisations sont indiqués figure 13.

Nom de l'alliage	Élément principal	Éléments ajoutés	Propriétés et utilisations
Acier	Fer	Carbone 2%	Plus dur que le fer. Très répandu, par exemple 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 par exemple 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, où il est recouvert d'une couche de rhodium pour le rendre plus brillant.

Figure 13 – Exemples d'alliages courants et leurs utilisations.

III.2 - Cristaux ioniques

Les solides ioniques sont caractérisés par

- ▷ une température de fusion élevée;
- ▷ une mauvaise conductivité électrique;
- ▷ des propriétés mécaniques de dureté mais de fragilité, donc peu déformables;
- ▷ une forte solubilité dans les solvants polaires.

Le motif ^{des} ~~est~~ cristaux ioniques est constitué d'éléments chimiques dont les électronégativités sont très différentes.

Exemple : pour NaCl, $\chi_{\text{Na}} = 0,93$ et $\chi_{\text{Cl}} = 3,16$.

a) Modélisation de la liaison ionique

Comme indiqué dans les chapitres précédents, toutes les liaisons entre atomes ne sont pas covalentes. Il est parfois plus favorable pour un atome de céder complètement un électron à son partenaire pour former un cation et un anion, ces deux ions restant ensuite liés l'un à l'autre grâce à la force coulombienne. On parle alors de **liaison ionique**.

Une liaison ionique est une liaison forte et isotrope.

Espace 28

L'énergie de liaison est de l'ordre de quelques centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Remarque : En pratique, toutes les liaisons entre atomes présentent un caractère ionique et un caractère covalent plus ou moins marqués en fonction de la différence d'électronégativité entre atomes. Il est d'usage de modéliser une liaison par une liaison purement ionique lorsque la différence d'électronégativité entre atomes est supérieure à 1,5.

*Un cristal ionique est constitué d'anions et de cations liés entre eux par interaction coulombienne, dans des proportions telles que le cristal soit globalement neutre.
La stoechiométrie du cristal se déduit donc de l'électroneutralité.*

Espace 29

Les propriétés de la liaison ionique permettent d'interpréter les propriétés macroscopiques des cristaux :

- ▷ les liaisons internes au cristal sont fortes \rightsquigarrow température de fusion élevée;
- ▷ les charges sont fixes \rightsquigarrow isolant électrique;
- ▷ comme la liaison est forte et qu'il y a beaucoup de contraintes de répulsion entre ions de même charge, les ions ne peuvent pas se déplacer les uns par rapport aux autres \rightsquigarrow indéformable;
- ▷ les ions sont très attirés par les solvants polaires \rightsquigarrow forte solubilité.

b) Structure cristalline d'un cristal ionique

Les anions sont modélisés par des sphères dures de rayon R_a , les cations par des sphères dures de rayon R_c , avec presque toujours $R_a > R_c$. Les rayons R_a et R_c sont appelés **rayons ioniques**. Les cations et les anions sont très attirés les uns par les autres, et au contraire les ions de même charge se repoussent, ce qui contraint la structure cristalline.

Pour qu'une structure cristalline puisse être stable, il faut que le contact entre sphères dures se fasse entre ions de charges opposés et pas entre ions de même charge.

Espace 30

Remarque : En pratique, il peut y avoir contact entre anions (rayon le plus grand), mais à condition qu'il y ait davantage de contacts entre anions et cations.

→ De ces contraintes résultent des **conditions de cristallisation** (hors programme) : tous les solides ioniques ne peuvent pas cristalliser selon n'importe quelle structure, cela dépend des rayons ioniques.

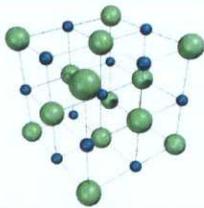
Les cations et anions occupent des positions fixes au sein du cristal : un cristal ionique peut donc être décrit par un sous-réseau de cations et un sous-réseau d'anions. Cependant, ces deux sous-réseaux sont imbriqués l'un dans l'autre.

Un cristal ionique est souvent décrit comme un réseau d'anions où les cations occupent les sites cristallographiques. Le point de vue inverse est possible également.

Remarque : Les raisonnements du paragraphe II.4 sur l'habitabilité des sites ne doivent pas être généralisés trop vite, car rien ne dit que les réseaux sont compacts.

c) Exemple : chlorure de sodium NaCl

Exercice C12 : Étude du chlorure de sodium NaCl



Un cristal de chlorure de sodium est formé d'un réseau CFC d'anions Cl^- (en vert sur la figure) où les cations Na^+ (en bleu) occupent tous les sites octaédriques. On peut également le décrire comme un réseau CFC de cations où les anions occupent tous les sites octaédriques.

Données : $a = 552 \text{ pm}$, $R_{\text{Na}^+} = 95 \text{ pm}$ et $R_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}$.

- 1 - Dénombrer les anions et cations dans la maille. Conclure sur la stœchiométrie du cristal.
- 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. Conclure sur la validité du modèle de cristal ionique.

1 - Population et stœchiométrie :

$$\begin{aligned} N_{\text{Cl}^-} &= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ anions par maille} \\ N_{\text{Na}^+} &= 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ cations par maille} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} N_{\text{Cl}^-} \\ N_{\text{Na}^+} \end{aligned}} \right\} \Rightarrow \text{Stœchiométrie : NaCl en accord avec l'électronéutralité}$$

Espace 31

2 - Coordinence anions-cations :

Les anions ont 6 ppv qui sont tous des cations.
Les cations ont 6 ppv qui sont tous des anions.

Espace 32

→ NaCl est un cristal dit « de coordinence 6-6 » ou « type 6,6 ».

Remarque : Si la stœchiométrie n'est pas identique pour les anions et cations, il est souvent nécessaire de distinguer la coordinence anion-cation et cation-anion, mais ce n'est pas le cas ici.

3 - Stabilité de la structure : cela revient à vérifier si le modèle de cristal ionique décrit bien la réalité de la structure.

▷ Distance entre anions et cations :

Le long d'une arête, ~~la condition de tangence anion-cation-anion~~ ^{si l'on considère l'enchaînement} ~~anion-cation-anion~~ ^{on a} donne :
 $2R_{\text{Cl}^-} + 2R_{\text{Na}^+} = 552 \text{ pm}$, ce qui est exactement le paramètre de maille.
 Il y a donc bien contact anion-cation, ce qui est favorable.

Espace 33

Remarque : On trouve parfois une somme des rayons légèrement supérieure au paramètre de maille. Ce n'est pas forcément le signe que la structure est impossible, mais plutôt que la liaison a un caractère covalent plus marqué. Comme une liaison covalente est plus courte qu'une liaison ionique, la distance entre atomes est inférieure à la somme des rayons ioniques.

Le long d'une diagonale d'une face, on a
 $4R_{\text{Cl}^-} = 724 \text{ pm}$ et $a\sqrt{2} = 781 \text{ pm}$
 Il n'y a donc pas contact anion-anion, ce qui est favorable.

▷ Distance entre anions :

Le long d'une diagonale d'une face, on a :

$$4r_{\text{Ce}^{2-}} = 724 \text{ pm} \text{ et } a\sqrt{2} = 781 \text{ pm}$$

Il n'y a donc pas contact anion-anion, ce qui est favorable.

Espace 34

III.3 - Cristaux macrocovalents

- Les solides macrocovalents sont caractérisés par
- ▷ une température de fusion très élevée ;
 - ▷ une mauvaise conductivité électrique ;
 - ▷ des propriétés mécanique de dureté et faible déformabilité.

a) Modélisation

Le motif des cristaux macrocovalents n'est souvent constitué que d'un ou deux types d'atomes, liés entre eux par des liaisons covalentes.

→ Un cristal macrocovalent est une molécule infinie.

Espace 35

Les éléments que l'on retrouve dans les cristaux macrocovalents sont donc ceux qui forment peu d'ions mais beaucoup de liaisons, c'est-à-dire qui possèdent une couche de valence environ à moitié pleine : ce sont les éléments du bloc d et surtout ceux de la gauche du bloc p (carbone, silicium, etc.)

Une liaison covalente est très forte et directionnelle

Espace 36

L'énergie de liaison est de l'ordre de plusieurs centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

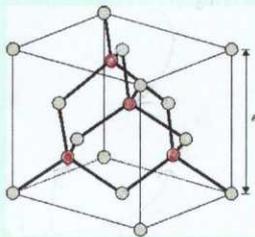
Remarque : En pratique, toutes les liaisons entre atomes présentent un caractère ionique et un caractère covalent plus ou moins marqués en fonction de la différence d'électronégativité entre atomes. Il est d'usage de modéliser une liaison par une liaison purement covalente lorsque la différence d'électronégativité entre atomes est inférieure à 0,5. Les cas où la différence d'électronégativité est comprise entre 0,5 et 1,5 ne peuvent être modélisés ni par une liaison parfaitement covalente, ni par une liaison parfaitement ionique.

Les propriétés de la liaison covalente permettent d'interpréter les propriétés macroscopiques des cristaux :

- ▷ les liaisons internes au cristal sont très fortes → température de fusion très élevée ;
- ▷ les électrons sont localisés dans les liaisons → isolant électrique ;
- ▷ comme les liaisons sont très fortes et directionnelles, les atomes ne peuvent pas se déplacer les uns par rapport aux autres → indéformable.

b) Exemple : le diamant

Exercice C13 : Étude du diamant



Le diamant est une variété allotropique du carbone. C'est l'un des matériaux les plus durs qui soient. Sa structure est décrite par un réseau FCC dont les nœuds et la moitié des sites tétraédriques en alternance sont occupés par des atomes de carbone.

- 1 - Identifier sur la structure où se trouvent les atomes occupant les sites T.
- 2 - Calculer la coordinence d'un atome de carbone en raisonnant d'abord sur un atome d'un site T puis sur un atome au centre d'une face de la maille. Commenter.

2) Raisonnement sur le site T : 4 PPV correspondant aux 4 sommets du tétraèdre
 Raisonnement sur un atome "centre de face" : 2 PPV dans les sites T en-dessous et 2 PPV dans les sites T au-dessus.

Quel que soit l'atome de C considéré, on retrouve bien le caractère tétravalent du carbone.

Espace 37

III.4 - Cristaux moléculaires

Les solides moléculaires sont caractérisés par

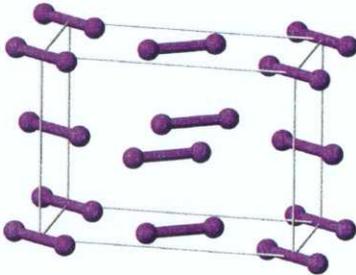
- ▷ une température de fusion faible ;
- ▷ une mauvaise conductivité électrique ;
- ▷ une faible dureté ;
- ▷ une forte solubilité dans un solvant adéquat.

Le motif d'un cristal moléculaire est une molécule, qui conserve toutes ses propriétés. Les différentes molécules sont liées entre elles par des liaisons de faible énergie, soit de van der Waals ($5 \text{ à } 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), soit des liaisons hydrogène ($10 \text{ à } 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Les propriétés des liaisons faibles permettent d'interpréter les propriétés macroscopiques des cristaux :

- ▷ les liaisons internes sont faibles \rightsquigarrow faible température de fusion ;
- ▷ les liaisons ne mettent pas en jeu d'électrons, qui sont tous localisés sur les molécules \rightsquigarrow isolant électrique ;
- ▷ comme les liaisons sont faibles, les molécules peuvent facilement glisser les unes par rapport aux autres \rightsquigarrow faible dureté ;
- ▷ les interactions au sein du cristal sont de même nature que celles avec un solvant \rightsquigarrow forte solubilité si le solvant est adapté.

Le modèle des sphères dures n'est pas toujours adapté à la description des cristaux moléculaires, car leur géométrie est souvent anisotrope. L'orientation des motifs au sein des mailles est à prendre en compte.



Exemple 1 : diiode solide.

Un cristal de diiode cristallise dans une structure dont la maille est un prisme droit à base rectangulaire, de paramètres de maille 978, 469 et 714 pm. Les molécules de diiode sont situées aux sommets du prisme et au centre des faces, comme sur un réseau CFC. Leur cohésion est assurée par des liaisons de van der Waals, et leur orientation est celle qui maximise les forces de liaison.

Exemple 2 : glace I, l'une des variétés allotropiques de la glace.

La glace I présente une structure cristalline de type CFC, figure 14, dont les nœuds et la moitié des sites tétraédriques en alternance sont occupés par des molécules d'eau, exactement comme pour le diamant. La cohésion est assurée par des liaisons hydrogène. Pour chaque molécule d'eau, l'atome d'oxygène est lié à deux atomes d'hydrogène par liaison covalente et deux autres par liaison hydrogène : l'orientation relative des molécules est donc contrainte.

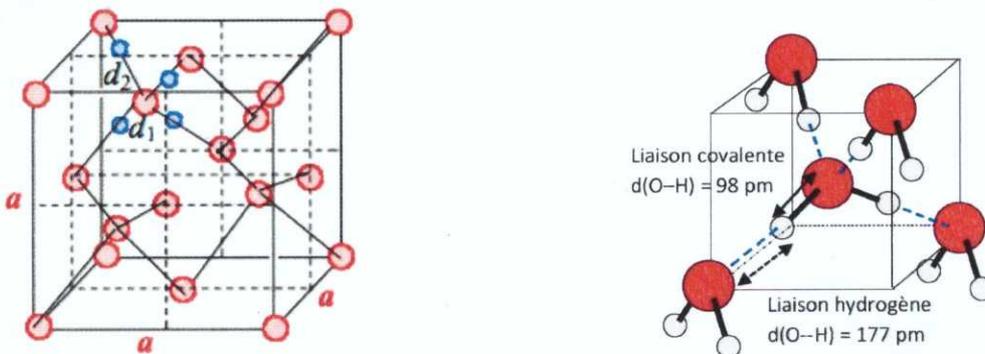


Figure 14 – Vue éclatée du cristal d'eau en phase solide glace I. Gauche : vue de la maille complète, droite : zoom sur un site tétraédrique.