

## C2: Les cristaux



Cristaux	
Modèle du cristal parfait.	Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la formule chimique qui représente un cristal parfait, sa structure étant donnée.
Exemples de cristaux métalliques, ioniques et covalents.	Déterminer la valeur de la masse volumique d'un cristal parfait.  <b>Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et pour déterminer des paramètres géométriques.</b>

## I LES CRISTAUX

A l'échelle microscopique, la matière est constituée d'atomes qui s'ionisent ou s'assemblent en molécules pour se stabiliser. Les atomes, ions et molécules interagissent pour former des ensembles macroscopiques gazeux, liquides ou solides suivant la valeur de pression et de la température. Nous nous intéressons ici à un cas particulier de phase solide : le cristal ou solide cristallin.

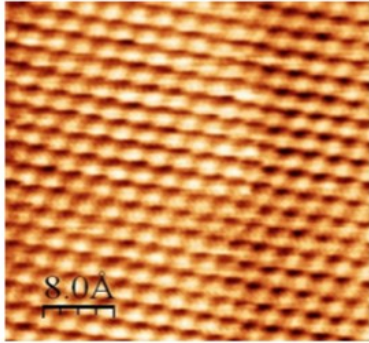
### I.1 La phase solide

En phase solide, la matière possède une forme propre. La phase solide est dense et quasiment incompressible.

Ordre de grandeur : Masse volumique d'un solide :  $\rho_{\text{solide}} \sim 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

## I.2 Les cristaux (ou solides cristallins)

La matière peut-être explorée par interaction avec des rayonnements bien choisis (rayons X, neutrons thermiques, électrons...). La diffraction de ces rayonnements par certains échantillons solides révèle un ordre à grande distance et un arrangement périodique des entités microscopiques les constituant .



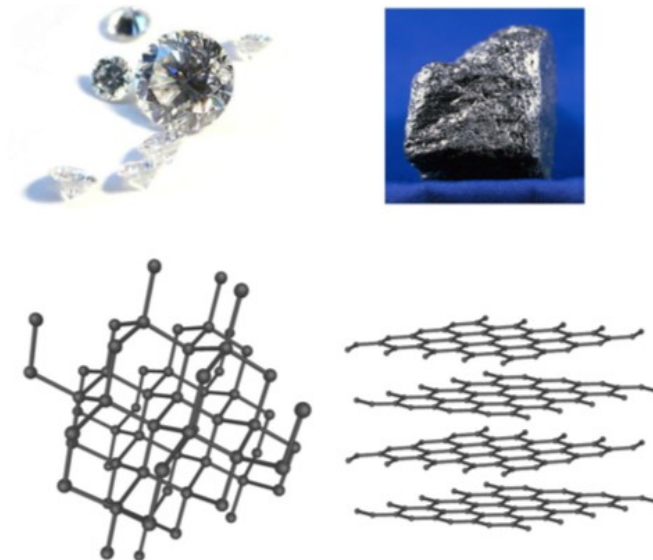
*Figure obtenue par diffraction de rayons X par un cristal. La périodicité de la figure de diffraction révèle la périodicité et l'ordre à grande distance de l'échantillon cristallin analysé.*

Un solide cristallin ou cristal est un arrangement spatial périodique d'atomes , molécules ou ions. Un cristal présente donc un ordre à grande distance.

### variétés allotropiques :

Un solide cristallin peut exister sous différentes formes cristallines, c'est-à-dire avec une géométrie différente de ses entités élémentaires. On parle de variétés allotropiques.

Ci-dessous, le diamant et le graphite sont deux variétés allotropiques du carbone solide  $C_{(s)}$  : leurs structures cristallographiques sont différentes, et par conséquent leurs propriétés macroscopiques également.



**Au contraire dans les solides amorphes (ou vitreux)**, les entités de base sont distribuées au hasard. Exemples : le verre, les plastiques mous, les solides obtenus par refroidissement brutal du liquide (trempage) comme la lave...

## II LE MODELE DU CRISTAL PARFAIT

### II.1 Quelques définitions

On appelle cristal parfait, un modèle de cristal :

- parfaitement périodique,
- d'extension spatiale infinie.

Un cristal réel est constitué d'un nombre certes, très grand, mais fini de constituants élémentaires. De plus, il n'est pas parfaitement périodique car il présente des défauts tels que des lacunes ou des dislocations. En pratique, un cristal sera considéré comme parfait si l'organisation est respectée sur une cinquantaine de distances inter-atomiques, soit une distance d'au moins 5 nm ( $5 \cdot 10^{-9} \text{m}$ ). Dans la suite nous nous plaçons dans le cadre du **modèle du cristal parfait**.

On décrit alors géométriquement le cristal à l'aide de deux notions : le *réseau* et le *motif*.

#### Réseau

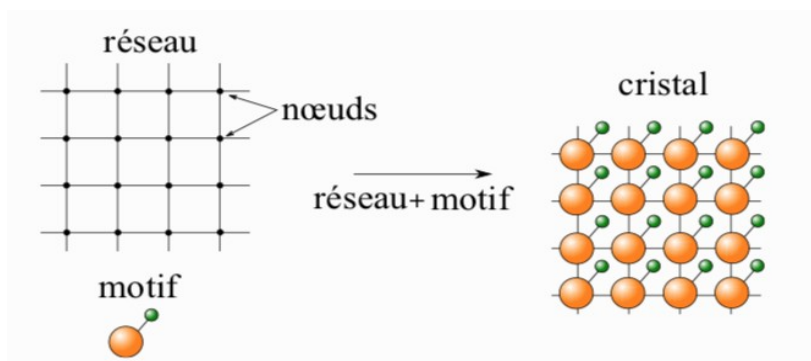
Le réseau est un ensemble de points obtenus par translation périodique d'une maille, et qui pave tout l'espace. Les points sont appelés les nœuds du réseau.

#### Motif

Le motif est ce qui occupe chaque nœud du réseau : cela peut être un atome, une molécule, un ou des ion(s)...

#### Cristal

La structure d'un cristal parfait est décrite par la donnée de son réseau cristallin et de son motif.  
Cristal = Réseau + Motif

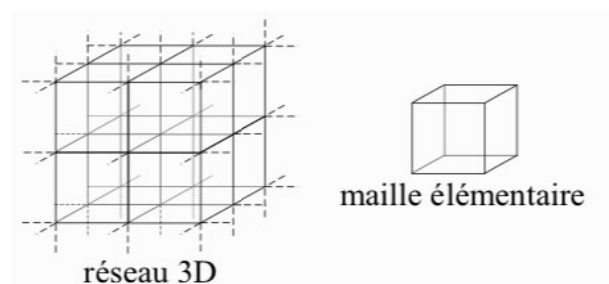


#### Maille

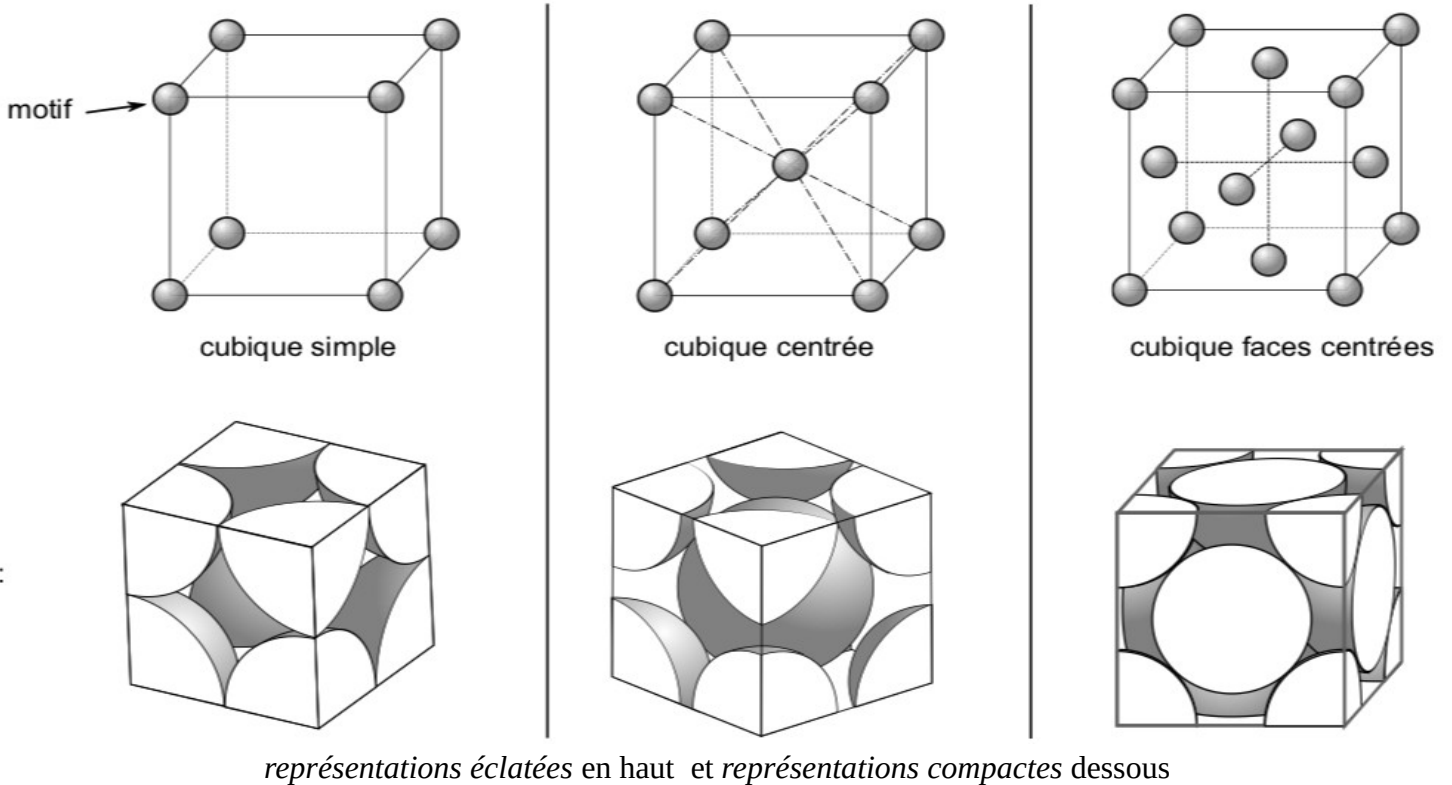
La maille (élémentaire) est un volume minimal qui, par répétition (translation), permet de paver tout l'espace.

En 3D, elle est de forme parallélépipédique

Cristal = Réseau + Motif = Assemblage de mailles parallélépipédiques.



## II.2 Trois exemples de mailles à connaître

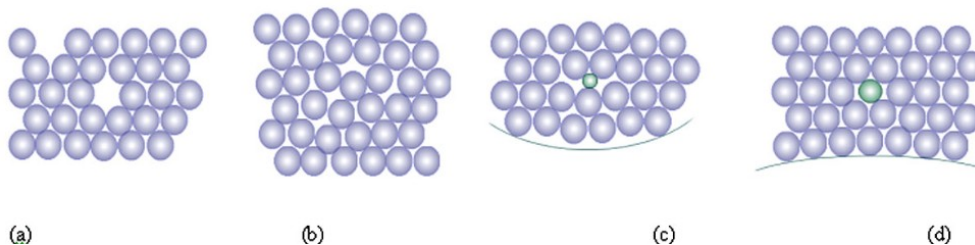


## II.3 Limites du modèle du cristal parfait

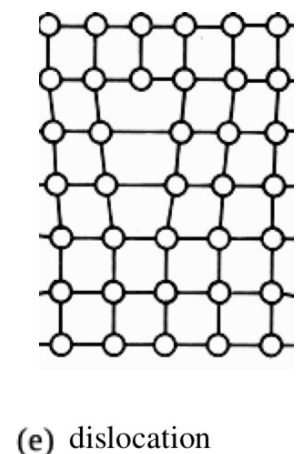
Quelques limites du modèle du cristal parfait :

- bien que contenant un très grand nombre d'entités chimiques ( $\sim N_A \sim 10^{23}$ ), un cristal réel n'en contient qu'un **nombre fini**.
- L'**existence de bords** influe sur les propriétés du cristal.
- un cristal réel présente des **défauts** comparativement au modèle théorique du cristal parfait : **dislocations, impuretés, lacunes**.

### Exemples de défauts ponctuels dans les solides cristallins



(a) lacune, (b) autointersticiel, (c) hétérointersticiel, (d) atome de remplacement



Ces modifications de l'arrangement spatial modifient les propriétés du cristal et sont parfois recherchées :

→ centres colorés :

l'émeraude :  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$  Aluminosilicate de béryllium a une coloration verte intense due à la présence d'impuretés :  $\text{Cr}^{3+}$  parfois  $\text{V}^{3+}$

→ dopage des semi-conducteurs

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans le cristal, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous.

Exemple du Silicium dopé soit par As ( $1 e^-$  de valence supplémentaire ) soit par Ga ( $1 e^-$  de valence manquant ).

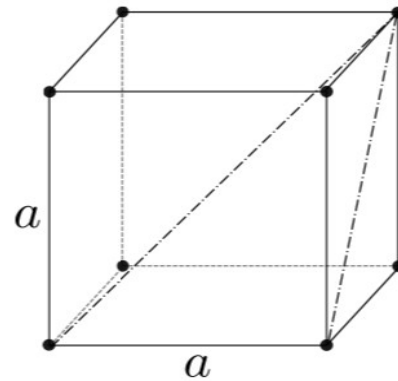
## II.4 Caractéristiques:

### Rappels sur le cube

Soit un cube de côté  $a$  :

Compléter.

- Nombre de faces :
- Nombre d'arêtes :
- Aire d'une face :
- volume du cube :
- Longueur de la diagonale d'une face :
- Longueur de la diagonale du cube :

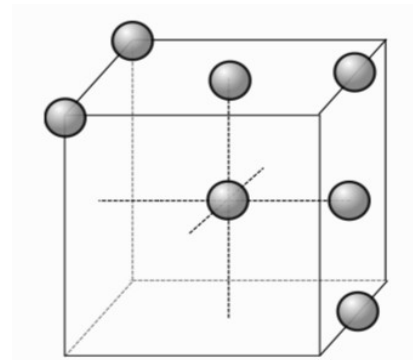


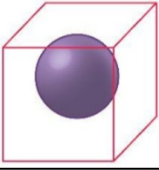

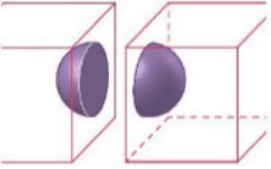
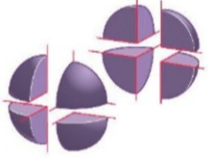
### Population

La population  $N$  d'une maille est le nombre de motifs appartenant en propre à la maille.

“En propre” signifie qu'un motif partagé entre plusieurs mailles compte comme une certaine fraction.

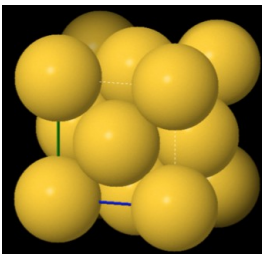
Compléter le tableau ci-dessous.



<i>Place du motif dans la maille</i>	<i>Contribution de l'atome à la maille population</i>	<i>Place du motif dans la maille</i>	<i>Contribution de l'atome à la maille population</i>
Au centre du cube 		Sur une arête 	
Au centre d'une face du cube 		Au sommet 	

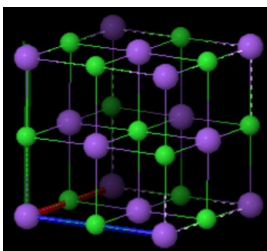
### Formule chimique d'un cristal parfait

La formule chimique du cristal est la même que celle de la maille et correspond à la formule de l'entité chimique (atomes, ions ou molécules), appelée aussi **motif**, qui occupe la maille.

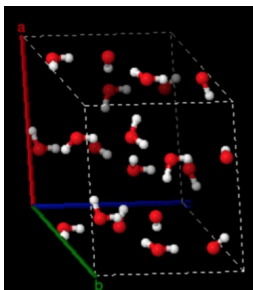


Chaque sphère représente un atome d'or.

La formule du cristal est donc celle d'un atome d'or, soit **Au**.



Les sphères violettes représentent des ions  $\text{Cl}^-$  et les sphères vertes des ions  $\text{Na}^+$ . La maille étant neutre électriquement, sa formule est donc celle du cristal est : **( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )** ou plus simplement **NaCl**.



L'entité qui se répète est une molécule d'eau donc la formule du cristal est simplement **H<sub>2</sub>O**

### La masse volumique

La masse volumique d'un solide cristallin,  $\rho = m/V$ , est donnée par la **masse contenue dans une maille divisée par le volume d'une maille**.

Dans le cas d'une maille contenant un seul type de motifs\* :

$$\rho = \frac{N \times m_{\text{motif}}}{a^3}$$

avec masse d'un atome en fonction de sa masse molaire M et de  $N_A$ :  $m_{\text{motif}} = \frac{M}{N_A}$  .

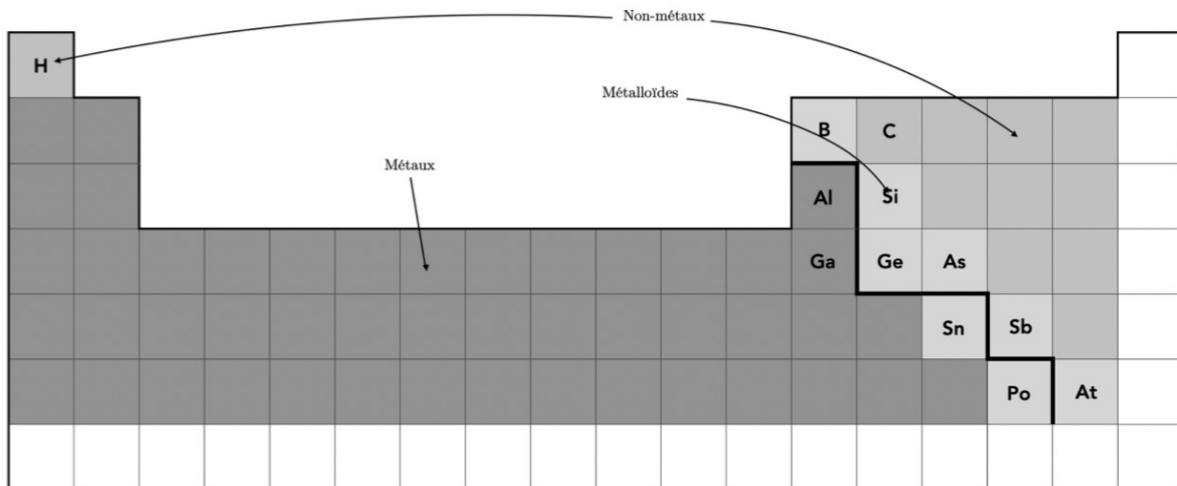
\*sinon il faut additionner les masses molaires ...

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

### III – LES CRISTAUX METALLIQUES

Les métaux ont des propriétés physiques remarquables : très bonne conductivité électrique et thermique, dureté, malléabilité, température de fusion élevée, brillance, etc.

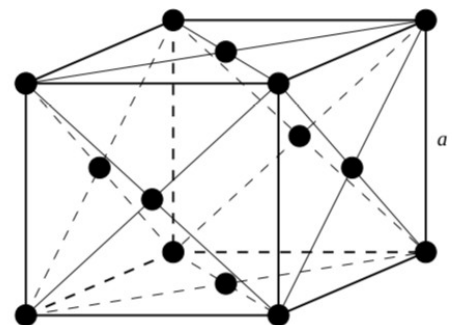
Les cristaux métalliques purs (donc en excluant les alliages) sont constitués d'un seul type d'atome. On trouve les atomes métalliques plutôt à gauche de la classification périodique.



En première approximation, on peut voir un cristal métallique comme un réseau de cations métalliques fixes (les atomes métalliques ont tendance à facilement perdre des électrons) baigné par une « mer d'électrons » libres de déplacer. Ce modèle permet d'expliquer la (généralement) bonne conductivité électrique des métaux et leur tendance à se plier ou à s'étirer sous l'application d'une contrainte mécanique (la répulsion entre cations est compensée par la mer d'électrons permettant de maintenir les atomes du cristal en place).

#### III.1 Le cuivre

Le cuivre métallique cristallise suivant le réseau cubique faces centrées. La maille conventionnelle de ce réseau est représentée ci-contre.



### III. 2 Calculs

#### Population

La maille cubique conventionnelle du cuivre contient 8 atomes de cuivre aux sommets du cube, chacun partagé par 8 autres mailles donc  $8 \times 1/8 = 1$  atome de cuivre. Elle contient aussi 6 atomes aux centres des faces, chacun partagé par 2 mailles donc  $6 \times 1/2 = 3$  atomes de cuivre.

Finalement la maille conventionnelle du cuivre contient  $1 + 3 = 4$  atomes de cuivre.

$$N = 4$$

#### Masse volumique

Avec  $M_{Cu} = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $a = 361,6 \text{ pm}$  :

$$\rho_{Cu} = \frac{4 M_{Cu}}{N_A \times a^3} \quad \text{A.N. : } \rho_{Cu} = 8,931 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

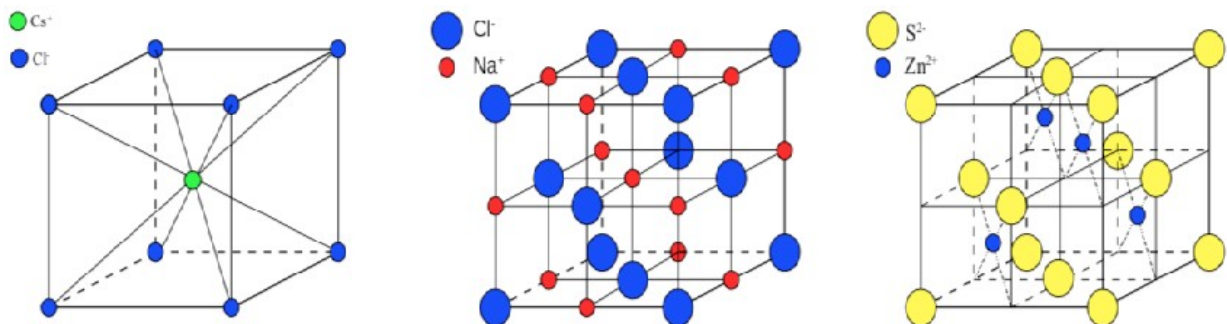
## IV LES CRISTAUX IONIQUES

Lorsqu'un atome fortement électronégatif rencontre un atome faiblement électronégatif, il en résulte une liaison ionique: l'atome très électronégatif gagne un électron tandis que l'atome peu électronégatif en perd un. Les ions subissent ensuite une attraction électrostatique.

Un cristal ionique est donc formé d'un assemblage d'ions de charges opposées ; chacun des types d'ions (anions et cations) forme un sous-réseau périodique.

**Le cristal résultant est électriquement neutre. Un cristal ionique est un assemblage électriquement neutre, de cations et d'anions. La maille d'un cristal ionique contient autant de charge positives que de charges négatives.**

L'expérience montre que les cristaux ioniques sont susceptibles d'adopter diverses structures.



### IV. 1 Le chlorure de sodium

Le chlorure de sodium cristallise suivant un réseau cubique faces centrées dans lequel les ions chlorure Cl<sup>-</sup> se situent aux nœuds et les ions sodium Na<sup>+</sup> se situent au centre du cube et sur les milieux des arêtes du cube .

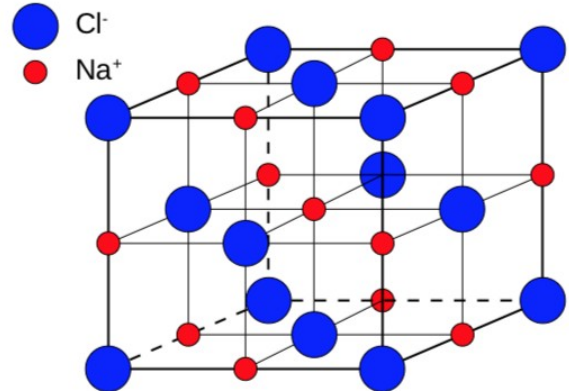


## IV. 2 Calculs

### Population et formule

La formule statistique d'un cristal ionique s'écrit, par exemple à deux ions,  $A_xB_y$ . Elle signifie que dans le cristal il a x ions A pour y ions B. Par convention on prend pour x et y les plus petit entiers possibles.

A partir de la représentation d'une maille du cristal de chlorure de sodium, déterminer la population et en déduire la formule statistique de ce cristal.



### Masse volumique

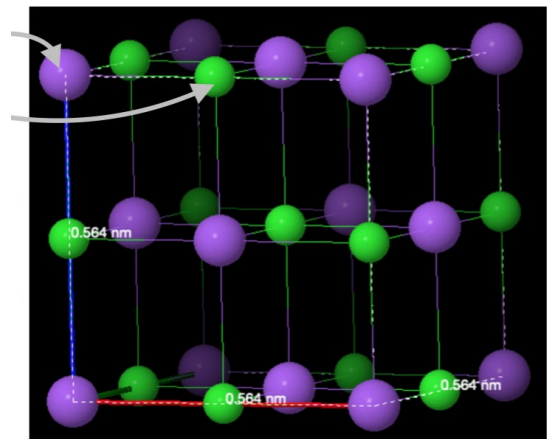
Masse molaire du chlore :  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire du sodium :  $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Volume de la maille : la maille étant cubique, on a  $V = a^3 = (0,564 \cdot 10^{-9})^3 = 1,79 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$

$$\rho_{\text{NaCl}} = \frac{N_{\text{Cl}} \times M_{\text{Cl}} + N_{\text{Na}} \times M_{\text{Na}}}{N_A \times a^3}$$

$$\rho_{\text{NaCl}} = \frac{4 \times 35,5 + 4 \times 23}{N_A \times 1,79 \times 10^{-28}} = 2,17 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3} = 2,17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$



### **Propriétés macroscopiques des cristaux ioniques**

La liaison ionique est forte et non directionnelle.

Énergie de la liaison ionique :  $E_0 \sim 100 - 600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La force de la liaison ionique explique :

la température de fusion élevée de la plupart des cristaux ioniques :  $T_{\text{fus}} \sim 500 \text{ K} - 1000 \text{ K}$ ,

la dureté des cristaux ioniques.

La nature de la liaison ionique explique :

la solubilité des cristaux ioniques dans un solvant polaire (typiquement dans l'eau).

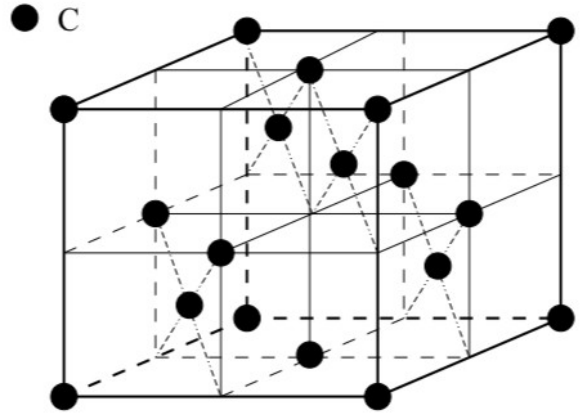
## V LES CRISTAUX COVALENTS

Dans un cristal covalent, les atomes sont liés par des liaisons covalentes (au sens défini par Lewis), orientées dans des directions privilégiées de l'espace (contrairement aux cristaux métalliques et ioniques) et en nombre limité. C'est la *liaison covalente*, de même nature que dans une molécule.

### V.1 Le diamant

Le diamant est un cristal covalent constitué exclusivement d'atomes de carbone.

Le diamant cristallise suivant le réseau cubique faces centrées dont chaque nœud est occupé par un atome de carbone C, et dont un site tétraédrique (à l'intérieur de la maille) sur deux (alternés) est occupé par un atome de carbone C.



### V. 2 Calculs

#### Population

La maille de diamant comprend 8 atomes de carbone aux sommets du cube, chacun partagé par 8 mailles ; 6 atomes de carbone au centre des faces, chacun partagé par deux mailles; et enfin, 4 atomes de carbones qui se trouvent à l'intérieur de la maille ; chacun contribue pour 1.

D'où  $N = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4 \times 1 = 8$ ; la maille de diamant contient 8 atomes de carbone.

#### Masse volumique

Masse molaire du carbone :  $M = 12,00 \text{ g.mol}^{-1}$

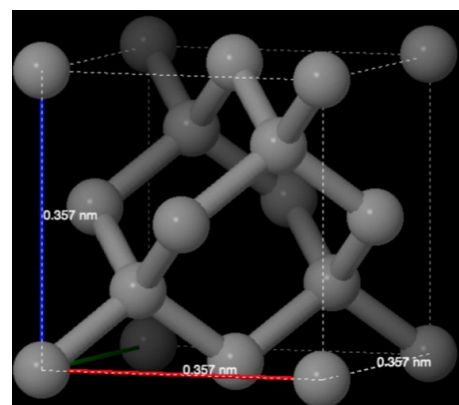
Volume de la maille : la maille étant cubique, on a  $V = a^3 = (0,357 \cdot 10^{-9})^3 = 4,55 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$

D'où

$$\rho_{\text{Diamant}} = \frac{8 M_C}{N_A \times a^3}$$

$$\rho_{\text{Diamant}} = \frac{8 \times 12}{N_A \times 4,55 \times 10^{-29}}$$

$$\rho_{\text{Diamant}} = 3,50 \times 10^6 \cdot \text{g} \cdot \text{m}^{-3} = 3,50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$



## Propriétés macroscopiques des cristaux covalents

Liaison covalente est forte et très directionnelle.

Energie de la liaison covalente :  $E_0 \sim 200 - 800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La force de la liaison ionique explique :

- la température de fusion élevée de la plupart des cristaux covalent :  $T_{\text{fus}} \sim 1000 \text{ K}$ ,
- la dureté des cristaux covalents.

La directionnalité de la liaison covalente explique :

- la faible malléabilité des cristaux covalent,
- la faible ductilité des cristaux covalent.

La nature de la liaison covalente explique :

- la faible conductivité électrique des cristaux covalents.

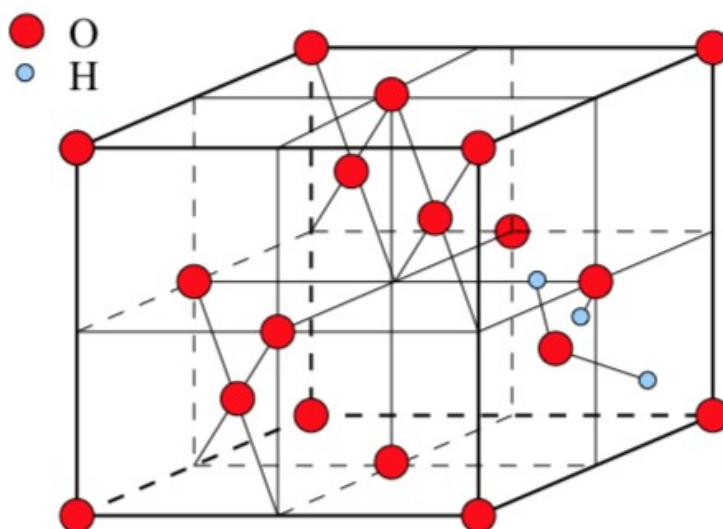
## VI LES CRISTAUX MOLECULAIRES

La cohésion des cristaux moléculaires est assurée par des liaisons faibles : interaction de Van der Waals (et éventuellement, les liaisons-hydrogènes).

### VI.1 Structure de la glace

Il existe différents cristaux de glace. En voici une variété. Réseau cubique faces centrées + une molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  aux nœuds, et une molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  sur un site tétraédrique sur deux .

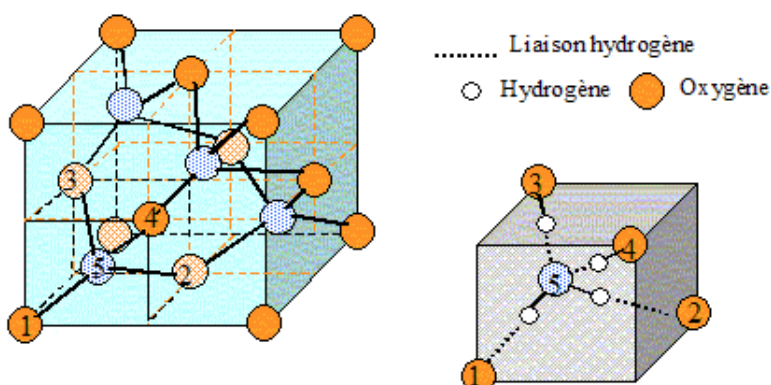
On reconnaît une structure diamant mais les molécules d'eau étant polaires, il faut aussi tenir compte de l'orientation des molécules d'eau.



Glace (seuls trois atomes d'hydrogènes représentés)

## VI.2 Propriétés macroscopiques des cristaux moléculaires

La cohésion de l'édifice est due aux liaisons hydrogène intermoléculaires. Les liaisons faibles sont faibles et non directionnelles.



Énergie des liaisons faibles :

— liaison de Van der Waals :  $E_0 \sim 1 - 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,

— liaison hydrogène :  $E_0 \sim 10 - 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

La faiblesse des liaisons faibles explique :

— la température de fusion basse de la plupart des cristaux moléculaires :  $T_{\text{fus}} \sim 100 \text{ K}$ ,

— la faible dureté des cristaux moléculaires.

La nature des liaisons faibles :

— le caractère isolant des cristaux moléculaires.

### Les différents types de cristaux

On classe les cristaux en fonction du type de liaison qui les maintiennent.

	<b>Cristaux métalliques</b>	<b>Cristaux ioniques</b>	<b>Cristaux covalents</b>	<b>Cristaux moléculaires</b>
Exemples	$\text{Fe}_{(s)}, \text{Ca}_{(s)}, \text{Zn}_{(s)}$	$\text{NaCl}_{(s)}, \text{KOH}_{(s)}$	Diamant, $\text{Si}_{(s)}, \text{Ge}_{(s)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(s)}, \text{I}_{2(s)}, \text{CO}_{2(s)}$
Type de liaisons	Métallique (électrons délocalisés)	Ionique (entre anion et cation)	covalente	De Van Der Waals, plus forte si liaison hydrogène
Température de fusion	Élevée ( $10^3 \text{ }^\circ\text{C}$ )	Assez élevée ( $10^2$ à $10^3 \text{ }^\circ\text{C}$ )	Élevée ( $10^3 \text{ }^\circ\text{C}$ )	Faible $< 100 \text{ }^\circ\text{C}$
Propriétés mécaniques	Dur, malléable, ductile	Dur mais cassant	Dur et peu malléable	fragile
Propriétés électriques	conducteur	isolant	Le plus souvent isolant	isolant
Propriétés de solubilisation	insoluble	Très soluble dans les solvants polaires	insoluble	Très soluble dans les solvants adéquats

# PLAN

## **I LES CRISTAUX**

**I.1** La phase solide

**I.2** Les cristaux (ou solides cristallins)

## **II LE MODELE DU CRISTAL PARFAIT**

**II.1** Quelques définitions

**II.2** Trois exemples de mailles répandus

**II.3** Limites du modèle du cristal parfait

**II.4** Caractéristiques : population, formule chimique, masse volumique

## **III LES CRISTAUX METALLIQUES**

**III. 1** Le cuivre

**III. 2** Calculs

## **IV LES CRISTAUX IONIQUES**

**IV. 1** Le chlorure de sodium

**IV. 2** Calculs

## **V LES CRISTAUX COVALENTS**

**V.1** Le diamant

**V.2** Calculs

## **VI LES CRISTAUX MOLECULAIRES**

**VI.1** Structure de la glace

**VI.2** Propriétés macroscopiques des cristaux moléculaires