

CHAPITRE 3

Cristallographie

L'**état solide** est un **état condensé** de la matière : les **entités chimiques** y sont "proches" les unes des autres.

Une solidification brutale (ou trempe), qui consiste à verser un liquide très chaud dans un liquide froid, fige rapidement les entités chimiques du liquide chaud dans une position quelconque : on obtient un **solide amorphe**.

Une solidification lente permet aux entités chimiques de s'empiler de façon ordonnée : on obtient un **solide cristallin**.

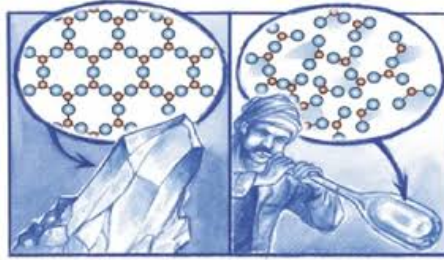


FIGURE 1 – Illustration schématisant la différence, au niveau microscopique, entre un cristal (gauche) et un solide amorphe (droite)

L'étude des cristaux, ou **cristallographie**, débute à la fin du 18^e siècle : en 1784, l'abbé Haüy suggéra que l'aspect régulier des cristaux à l'échelle macroscopique était la conséquence d'une organisation microscopique elle aussi régulière.

Ce chapitre fait le lien entre les aspects microscopiques et une propriété macroscopique des cristaux : leur **masse volumique**.

1 Modélisation des cristaux

1.1 Modélisation mathématique

Le vocabulaire ci-dessous est utile pour décrire mathématiquement un cristal :

▷ Un **réseau** est un ensemble de points (les **nœuds**) reliés par des segments pour former un quadrillage. Si un réseau est infini et périodique dans l'espace, il s'agit d'un **réseau cristallin**.

Remarque : Les nœuds d'un réseau cristallin se déduisent les uns des autres par combinaison linéaire à coefficients entiers de trois vecteurs de base (voir cours de mathématiques du second semestre).

▷ Une **maille cristalline** est un parallélépipède dont les sommets sont des nœuds et qui, par translation dans les trois directions de l'espace, permet de reconstituer intégralement le réseau cristallin. Elle est **élémentaire** s'il s'agit de la plus petite maille du réseau cristallin.

L'étude mathématique d'un cristal se ramène à celle de sa maille élémentaire.

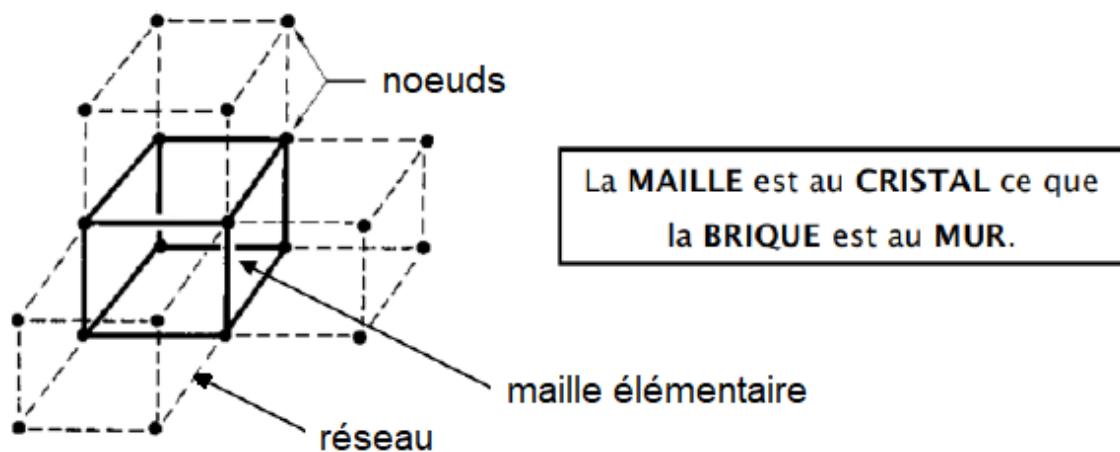


FIGURE 2 – Illustration du vocabulaire introduit plus haut

Une maille est définie géométriquement par la valeur de six **paramètres de maille** : trois longueurs (a, b, c) et trois angles (α, β, γ).

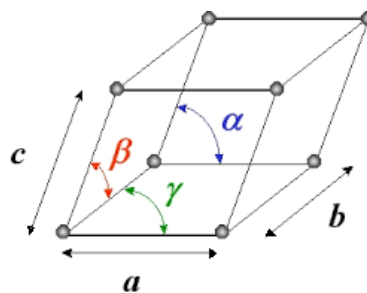


FIGURE 3 – Définition des six paramètres de maille

Dans une **maille cubique**, $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Elle est donc définie par la valeur d'un unique paramètre de maille : la longueur a de l'**arête** du cube.

1.2 Modélisation physico-chimique

Pour passer d'un modèle mathématique à un modèle physico-chimique d'un cristal, il suffit d'ajouter les entités chimiques dans le réseau. Elles peuplent les mailles, dont elles occupent les **sommets** et éventuellement d'autres emplacements.

En physique-chimie, une **maille cristalline** est définie par sa géométrie et son contenu matériel. Les entités chimiques sont modélisées par des boules impénétrables et indéformables, en contact les unes avec les autres.

Un **cristal parfait** désigne un assemblage de mailles parallélépipédiques toutes identiques.

Ainsi, dans le modèle du cristal parfait, les entités chimiques ont un arrangement infini et périodique dans toutes les directions : l'ordre y est total.

L'étude d'un cristal parfait se ramène à celle de sa maille élémentaire.

La confrontation des prédictions du modèle du cristal parfait et des mesures expérimentales montre que ce modèle a des limites.

Un cristal réel présente des défauts, tels que :

- ▷ l'absence d'une entité (défaut de Schottky) ;
- ▷ le déplacement d'une entité (défaut de Frenkel) ;
- ▷ la dislocation : déformation du réseau dans certaines mailles.

De plus, un cristal n'est pas infini. Enfin, la structure est souvent **polycristalline**, c'est-à-dire constituée de plusieurs monocristaux individuellement assez proches d'un cristal parfait, mais raccordés entre eux de manière irrégulière.

2 Variétés cristallines à maille cubique

Beaucoup de cristaux cristallisent suivant un **réseau cubique** : leur maille élémentaire est modélisée par un cube.

L'agencement des entités dans la maille définit alors le sous-type de réseau.

Pour simplifier, nous ferons ici l'hypothèse que les entités chimiques qui peuplent les mailles sont des atomes tous identiques, de rayon R .

2.1 Réseau cubique simple (CS)

Dans le réseau **cubique simple** (CS), les entités chimiques sont situées aux sommets du cube qui joue le rôle de maille élémentaire.

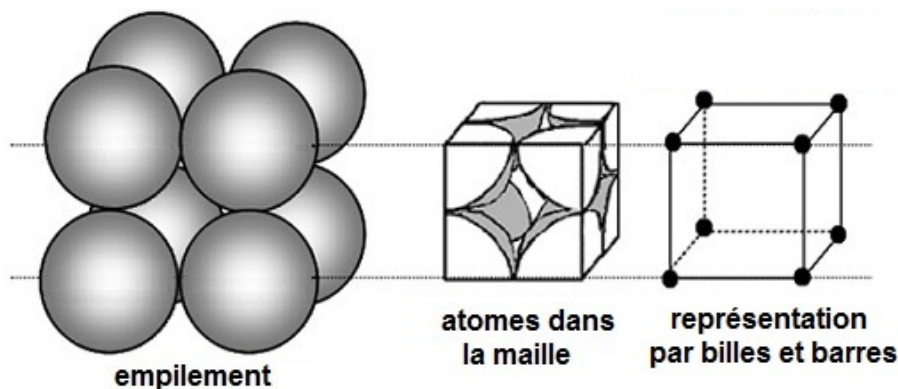
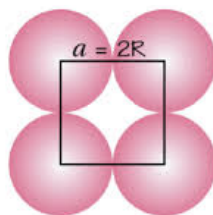


FIGURE 4 – Représentations de la maille élémentaire du réseau cubique simple

Le schéma ci-dessous (vue d'une face de la maille cubique) illustre la **relation de contact**, qui fait le lien entre le rayon R des atomes et le paramètre de maille a :



2.2 Réseau cubique centré (CC)

Dans le réseau **cubique centré** (CC), les entités chimiques sont situées aux sommets et au centre du cube qui joue le rôle de maille élémentaire.

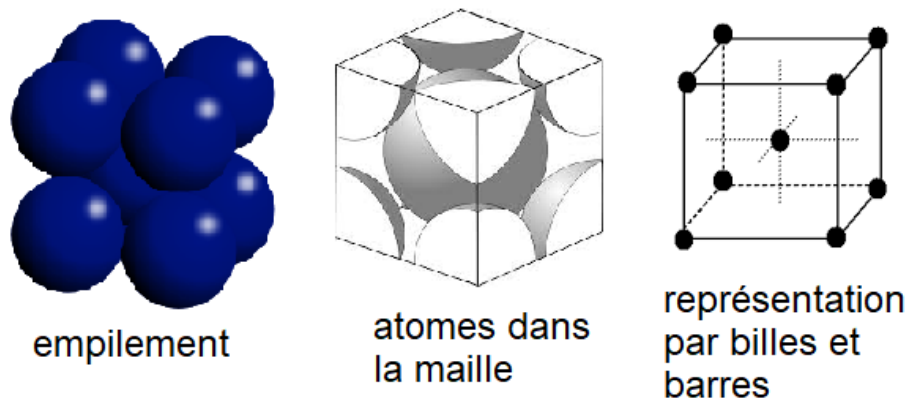
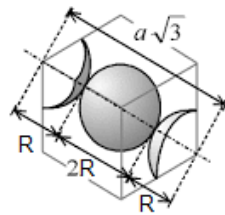


FIGURE 5 – Représentations de la maille élémentaire du réseau cubique centré

Le schéma ci-dessous montre l'alignement des atomes le long de la grande diagonale du cube et illustre la relation de contact pour la maille cubique centrée : $4R = a\sqrt{3}$.



2.3 Réseau cubique à faces centrées (CFC)

Dans le réseau **cubique à faces centrées** (CFC), les entités chimiques sont situées aux sommets et aux centres des faces de la maille élémentaire.

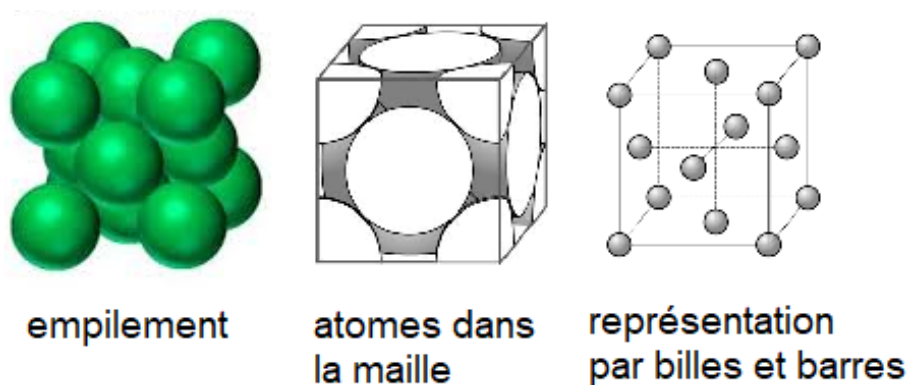
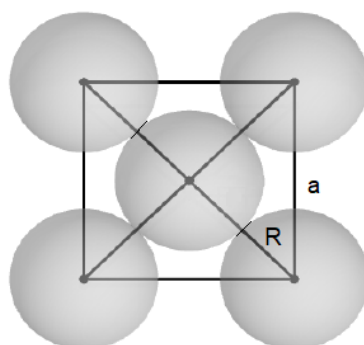


FIGURE 6 – Maille élémentaire du réseau cubique à faces centrées

Le schéma ci-dessous, qui représente une face de la maille élémentaire, illustre la relation de contact pour la maille cubique à faces centrées : $4R = a\sqrt{2}$.



3 Formule chimique d'un cristal parfait

Si un cristal contient des entités chimiques toutes identiques, sa formule est celle des entités chimiques qui le constituent. Exemple : le quartz, SiO_2 .

S'il contient des entités différentes, la formule du cristal doit refléter les proportions dans lesquelles on les trouve au sein d'une maille. Comme certaines entités débordent de la maille et d'autres non, il faut faire attention à ne prendre en compte que leur proportion qui se trouve dans la maille sur laquelle on raisonne.

Pour dénombrer les entités chimiques dans une maille cubique, on applique les règles de calcul pour la multiplicité :

Quatre cas possibles	Sphère dans la maille	Appartient entièrement à la maille : compte pour 1
Sphère sur une face Appartient à 2 mailles voisines : compte pour 1/2	Sphère sur une arête Appartient à 4 mailles voisines : compte pour 1/4	Sphère sur un sommet Appartient à 8 mailles voisines : compte pour 1/8

FIGURE 7 – Règles de calcul pour la multiplicité

Une fois dénombrées les différentes entités de la maille, on écrit la formule du cristal comme on le ferait d'un solide moléculaire ou d'un solide ionique, en respectant les proportions de chaque entité et en prenant des indices aussi petits que possible.

Enfin, en tant qu'objet macroscopique, un cristal est toujours électriquement neutre. S'il est de nature ionique, les charges des **cations** doivent compenser celles des **anions**, ce qui doit se refléter dans la formule chimique du cristal.

Par exemple, le cristal de chlorure de sodium est constitué de deux réseaux cubiques faces centrées imbriqués et décalés d'une demi-arête l'un par rapport à l'autre.

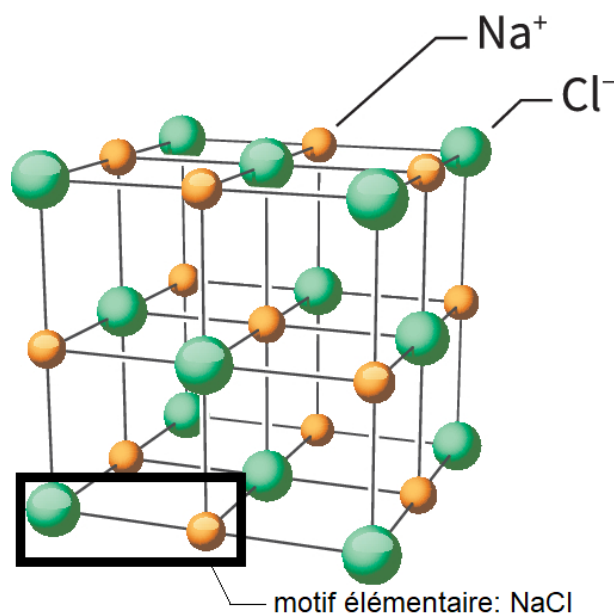


FIGURE 8 – Représentation d'une maille élémentaire du cristal de chlorure de sodium

On dénombre les ions chlorure : ceux situés aux sommets de la maille, au nombre de 8, sont partagés entre 8 mailles donc comptent seulement pour $1/8$. Ceux situés aux centres des faces, au nombre de 6, sont partagés entre 2 mailles chacun et comptent donc pour $1/2$. Ainsi, il y a $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions chlorure dans une maille élémentaire.

Il y a autant d'ions sodium que d'ions chlorure puisque les réseaux qu'ils occupent sont les mêmes (ils sont juste décalés), mais on peut les compter à titre d'exercice : l'ion sodium au centre de la maille lui appartient en propre donc compte pour 1. Les ions situés aux centres des arêtes, au nombre de 12, sont partagés entre 4 mailles et comptent donc pour $1/4$ chacun, soit un total de $1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ ions sodium par maille, comme attendu.

En respectant les règles mentionnées plus haut, on en déduit que la formule chimique du cristal de chlorure de sodium est NaCl.

On remarque qu'il s'agit de la même formule que celle d'un **motif élémentaire**, autrement dit de la plus petite association d'entités chimiques dont la répétition périodique par translation dans l'espace engendre le cristal.

Exercice d'application 1 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Déterminer la formule chimique qui représente un cristal parfait.

L'iodure de césium est un cristal utilisé dans les détecteurs à scintillation, car il présente dans certaines conditions la propriété de phosphorescence.

Il possède une structure cristalline cubique où les anions iodure occupent les sommets et les cations césium les centres des mailles.

1. Dessiner une maille élémentaire du cristal d'iodure de césium.
2. Dénombrer les anions iodure et les cations césium dans cette maille.
3. En déduire les proportions de cations et d'anions dans ce cristal, puis sa formule chimique (les symboles de l'iode et du césium sont respectivement I et Cs).
4. L'ion césium a pour formule Cs^+ . En déduire celle de l'ion iodure.

Exercice d'application 2 :

L'oxyde de tungstène solide est un solide ionique. Il présente une structure cubique telle que les ions tungstène occupent les huit sommets de la maille et les ions oxyde les milieux des arêtes.

1. Dessiner une maille élémentaire d'oxyde de tungstène.
2. Dénombrer les cations et les anions dans cette maille.
3. En déduire les proportions de cations et d'anions dans ce cristal, puis sa formule chimique.
4. Déterminer la formule de l'ion tungstène (l'élément tungstène a pour symbole W) sachant que l'ion oxyde a pour formule O^{2-} .

Exercice d'application 3 :

Dans un cristal d'oxyde de nickel, les ions oxyde (anions de l'oxygène, de formule O^{2-}) occupent un réseau cubique à faces centrées (CFC) et les ions nickel occupent un autres réseau CFC, décalé d'une demi-arête par rapport à celui des ions oxyde.

1. Dessiner une maille élémentaire.
2. Déterminer les proportions de cations et d'anions dans ce cristal, et en déduire sa formule chimique (sachant que le symbole du nickel est Ni).
3. L'ion oxyde ayant pour formule O^{2-} , en déduire celle de l'ion nickel.

4 Différents types de cristaux

Les chimistes classent les cristaux en fonction de la nature de la **liaison chimique** qui assure leur **cohésion**.

4.1 Cristaux métalliques

Un **métal** possède les caractéristiques suivantes :

- ▷ bonne conduction électrique ;
- ▷ bonne conduction thermique ;
- ▷ pouvoir réflecteur (qui se traduit par un éclat métallique) ;
- ▷ malléabilité (possibilité d'être déformé à chaud ou à froid, par choc ou pression, en conservant la nouvelle forme acquise) ;
- ▷ pouvoir réducteur (forme des oxydes métalliques) ;

▷ propriétés magnétiques éventuelles.

Les entités d'un **crystal métallique** sont des atomes métalliques.

H																	He
Li	Be	Métaux										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

FIGURE 9 – Éléments chimiques qualifié de métaux

Exemples de cristaux métalliques sont : $\text{Na}_{(s)}$, $\text{Fe}_{(s)}$, ...

Pour décrire un métal, on peut utiliser le modèle du gaz d'électrons libres : les atomes sont ionisés pour former des cations, supposés fixes sur leur position cristallographique ; les électrons ne sont plus liés aux noyaux, ils sont libres. Les liaisons sont dites métalliques. Leur énergie est forte, de l'ordre de 100 à 1000 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

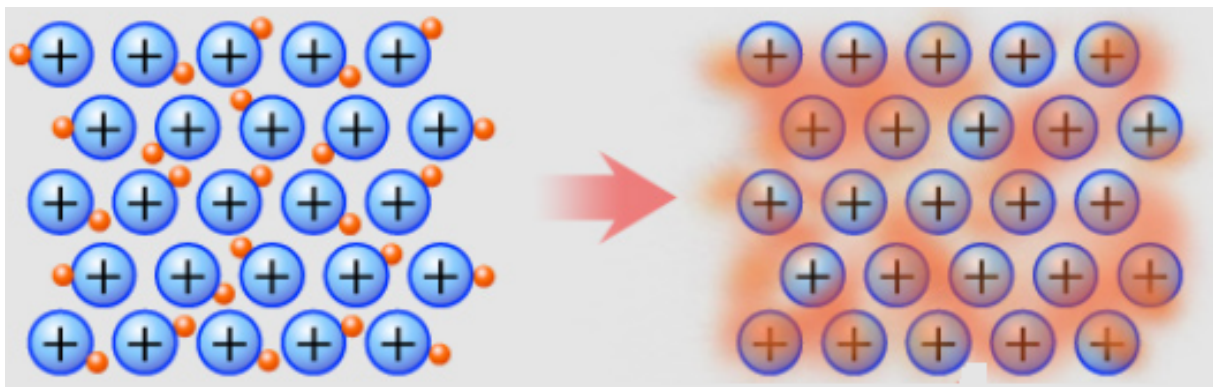


FIGURE 10 – Modèle du gaz d'électrons libres : dans un cristal métallique, les atomes du réseau sont modélisés par des ions entourés d'un nuage d'électrons délocalisés

La combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments chimiques est un alliage (ou solution solide).

Chaque alliage est fabriqué dans le but de posséder des propriétés uniques (dureté, résistance, résistance à la corrosion...), adaptées à certaines applications spécifiques. Par exemple, l'acier (fer + un peu de carbone) est plus dur que le fer pur, le laiton (cuivre + zinc) est plus dur que le cuivre, le bronze (cuivre + étain) plus résistant que le cuivre.

4.2 Cristaux ioniques

Un **cristal ionique** est constitué d'anions et de cations.

Les **interactions électrostatiques** attractives entre ions de signes contraires, qui donnent lieu aux liaisons ioniques, assurent la cohésion du cristal. Il y a contact entre anions et cations. L'énergie de liaison est forte, de l'ordre de 100 à 1000 kJ·mol⁻¹.

Le chlorure de sodium NaCl_(s), l'iodure de potassium KI_(s), le fluorure de calcium CaF_{2(s)}, sont des exemples typiques de cristaux ioniques.

Alors qu'un cristal ionique est un isolant électrique, la solution obtenue par sa dissolution dans de l'eau est conductrice (grâce aux ions obtenus).

4.3 Cristaux covalents

Dans les cristaux covalents (C_(s), Si_(s), quartz SiO_{2(s)} etc...), les liaisons sont de nature covalente. Ainsi, les atomes du cristal forment une macromolécule. L'énergie de liaison est forte et située typiquement entre 100 et 1000 kJ·mol⁻¹.

Par exemple, le graphite et le diamant sont tous deux des cristaux covalents formés exclusivement d'atomes de carbone, mais ils n'ont pas la même structure cristalline.

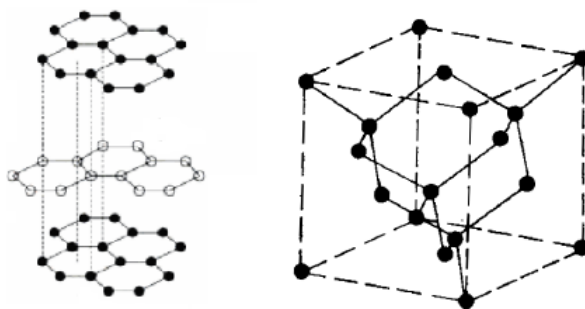


FIGURE 11 – Gauche : structure cristalline du graphite, à maille hexagonale ; droite : structure cristalline du diamant, à maille cubique

Ces deux exemples montrent à quel point la structure cristalline est importante pour déterminer les propriétés du cristal.

En effet, les diamants sont transparents et tellement durs qu'ils peuvent couper le verre. Quant au graphite, il est foncé, opaque et tellement tendre que de minuscules fragments se déposent sur le papier si quelqu'un écrit au crayon.

4.4 Cristaux moléculaires (H.P.)

Dans les cristaux moléculaires (par exemple la glace d'eau, la carboglace, le diiode), les entités sont des molécules ou des atomes de gaz nobles.

Les entités y sont reliées entre elles par des interactions faiblement énergétiques de type **van der Waals** ou des **liaisons hydrogène**. Les liaisons intermoléculaires sont longues, la masse volumique des cristaux moléculaires est donc faible par rapport aux autres types de cristaux, liés par liaisons fortes.

L'énergie de cohésion étant faible, les cristaux moléculaires sont fragiles. Leur température de fusion ou de sublimation est faible également.

4.5 Notion d'allotropie

Lorsqu'un corps pur peut exister à l'état solide sous plusieurs formes cristallines (différents types de réseaux cristallins), on dit qu'il présente le phénomène d'**allotropie**.

Le passage d'une forme allotropique à une autre est appelé **transition allotropique**. Il peut être provoqué par une modification de la pression ou de la température.

On retrouve ce phénomène dans tous les types de cristaux mentionnés ci-dessus :

- ▷ cristaux métalliques : Fe_α (réseau CC), Fe_γ (réseau CFC) ;
- ▷ cristaux ioniques : diverses variétés de sulfure de zinc (ZnS) ;
- ▷ cristaux covalents : carbone graphite ou diamant ;
- ▷ cristaux moléculaires : très nombreuses variétés de glace selon les conditions de température et de pression.

5 Masse volumique d'un cristal parfait

La **masse volumique** ρ d'un cristal est définie à l'échelle macroscopique comme le quotient de la masse du cristal et du volume qu'il occupe. Comme le cristal parfait est constitué d'une infinité de mailles identiques, ayant donc chacune la même masse et le même volume, on peut se ramener à une définition microscopique :

$$\rho = \frac{m_{\text{cristal}}}{V_{\text{cristal}}} = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}}.$$

Si les entités chimiques qui composent le cristal sont toutes identiques, de masse molaire M , et qu'il y en a N par maille, alors

$$\rho = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot V_{\text{maille}}},$$

avec $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ la constante d'Avogadro, et si la maille est cubique de paramètre de maille a , alors

$$\rho = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot a^3}.$$

Exercice d'application 4 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Déterminer la valeur de la masse volumique d'un cristal parfait.

Le césium, de masse molaire $M(\text{Cs}) = 133 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, cristallise selon une maille cubique centrée de paramètre $a = 618 \text{ pm}$. Calculer sa masse volumique.

Si le cristal contient des entités différentes, la formule donnant sa masse volumique doit être adaptée pour sommer sur tous les types d'entités :

$$\rho = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{N_A \cdot V_{\text{maille}}} = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{N_A \cdot a^3}$$

dans le cas d'une maille cubique.

Exercice d'application 5 :

Le cristal d'iodure de césium a été décrit dans l'exercice d'application 1. Le paramètre de maille vaut $a = 455 \text{ pm}$, les masses molaires de l'iode et du césium valent respectivement $M(\text{I}) = 127 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Cs}) = 133 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer sa masse volumique.