

8 Solides cristallins

8.1 Avant-propos

C'est joli n'est-ce-pas ?... On dirait une pierre précieuse taillée mais ce n'est que du sel !



Fig. 8.1 – Cristaux de NaCl - wloidi, CC BY-SA 2.0.

Le même que dans votre cuisine... Sans trucage, ni prise de vue sophistiquée... On appelle cette structure un *solide cristallin*, et c'est l'objet de ce chapitre.

8.2 Solide cristallin

8.2.1 Cristal parfait

On a appris au collège qu'« un solide a une forme propre et ne s'écoule pas » : les molécules qui le compose sont tellement proches les unes des autres que les interactions intermoléculaires dominent et interdisent (presque) tout mouvement. Mais ces interactions peuvent également mener à diverses catégories de solides :

- **les solides cristallins** : ils sont constitués d'arrangements périodiques des entités chimiques qui les composent. Leur température de fusion est nette et les caractérise. Leurs propriétés, notamment mécaniques, sont anisotropes. Par exemple, ils cassent plus facilement dans certaines directions que dans d'autres (d'où les arêtes nettes de la précédente photographie) ;
- **les solides amorphes** : ils sont constitués d'un arrangement totalement désordonné de leurs entités chimiques. Leur température de fusion n'est pas très bien marquée, et leurs propriétés sont isotropes ;
- **les solides semi-cristallins** : ils contiennent à la fois des zones cristallines et amorphes.

Comme son titre l'indique, le présent chapitre ne traitera que des solides cristallins que nous idéaliserons de la façon suivante, quelle que soit l'entité étudiée :

Cristal parfait

On appelle *cristal parfait* un empilement infini, parfaitement périodique et ordonné de sphères dures, impénétrables et indéformables.

Le rayon R de ces sphères est appelé *rayon cristallin* de l'espèce chimique.

C'est bien sûr une idéalisation grossière : une molécule comme H_2O n'est pas une sphère, et même pour un cristal métallique, de cuivre par exemple, un atome n'est pas « impénétrable et indéformable » : son nuage électronique EST déformable. Mais cette idéalisation donne de bons résultats, alors on s'y tiendra.

8.2.2 Structure cristalline

Pour décrire cette structure, on va s'appuyer fortement sur la périodicité de la structure. Puisque un cristal parfait est un empilement périodique infini, on a donc besoin de deux informations pour le caractériser : qu'est-ce qui se répète ? et comment ça se répète ?

Motif

On appelle *motif* l'entité chimique qui se répète périodiquement dans tout le cristal.

Par exemple, dans un cristal de cuivre, le motif est un atome de cuivre Cu, dans de la glace d'eau, le motif est la molécule H_2O .

Réseau

On appelle *réseau* la transformation mathématique permettant de décrire la répétition périodique du motif.

Un réseau est finalement un ensemble de vecteurs qui peuvent être décrits par :

$$\vec{T} = \alpha_1 \vec{e}_1 + \alpha_2 \vec{e}_2 + \alpha_3 \vec{e}_3$$

où chaque $\alpha_i \in \mathbb{Z}$ et où les vecteurs $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ forment une base de projection pas nécessairement orthonormée.

Finalement, en ce qui nous concerne, l'outil essentiel de description d'un cristal parfait sera la maille :

Maille

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

Une maille est un parallélépipède que l'on décrit par trois longueurs a , b , et c , appelées *paramètres de maille* et trois angles α , β et γ .

Cette maille n'étant pas unique pour un cristal donné, on utilisera généralement la maille dite *conventionnelle* pour décrire les cristaux dans un énoncé.

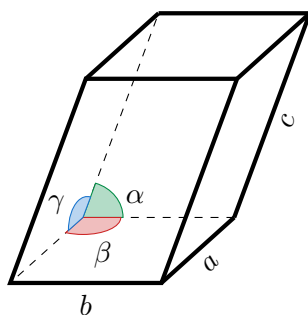


Fig. 8.2 – Description des paramètres de maille

8.3 La structure cristalline cubique à faces centrées

8.3.1 Description de la maille conventionnelle

La maille cubique à faces centrées (CFC par la suite) est la seule maille à connaître, les définitions qui décrivent certaines de ses propriétés doivent être connues pour être appliquées à des structures différentes qu'un énoncé pourrait vous décrire.

Maille CFC

On appelle *maille CFC*, toute maille cubique, de paramètre de maille unique a , dans laquelle les motifs sont placés :

- aux sommets de chacune des arêtes ;
- au centre de chacune des faces ;

qui compose le cube.

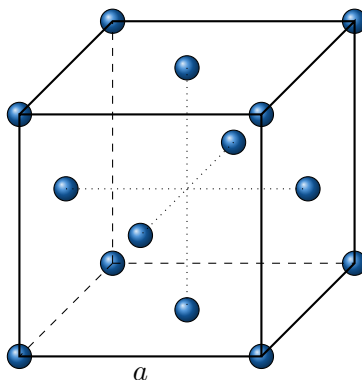


Fig. 8.3 – Maille conventionnelle CFC, les motifs sont les points bleus

En se souvenant de la convention de sphère dure pour les motifs, il faut donc donner à ces sphères un rayon leur permettant de se « toucher », ce qui est fait dans la représentation 3D ci-dessous : [../img/ARCH/PTSI_SolCris/cfc_1.html](http://img/ARCH/PTSI_SolCris/cfc_1.html)

Les motifs sphériques « dépassent » de la maille conventionnelle, et chaque sphère est en réalité partagée par plusieurs mailles. Si on représente l'intersection des sphères dures et de la maille conventionnelle, il reste la représentation ci-dessous : [../img/ARCH/PTSI_SolCris/cfc_2.html](http://img/ARCH/PTSI_SolCris/cfc_2.html)

On voit que la partie qui appartient en propre à la maille conventionnelle est une fraction de chaque sphère.

Population

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

La population est un outil pratique pour décrire ce qui appartient réellement à une maille, bien plus que ne l'est le nombre de motifs.

Exemple

La population de la maille CFC se déduit de la représentation 3D tronquée :

- Les sphères des sommets du cube sont au nombre de 8, et leur volume ne représente que $\frac{1}{8}$ de celui de la sphère initiale ;
- Les sphères au centre des faces sont au nombre de 6, et leur volume ne représente que $\frac{1}{2}$ de celui de la sphère initiale.

On en déduit que la population d'une maille CFC est :

$$P_{\text{CFC}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Pour relier le paramètre de maille au rayon de la sphère dure qui modélisée le motif, il faut parfois déterminer qui sont les motifs *plus proches voisins* les uns des autres :

Coordinnence

On appelle *coordinnence* 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 coordinnence, on l'appelle alors *coordinnence du réseau*.

Exemple

La coordinnence d'un motif de la maille CFC se déduit de la représentation 3D ci-dessous dans laquelle on visualise un motif, représenté en bleu, qui appartient à deux mailles voisines.

- Les sphères en contact direct avec lui sont représentées en rouge opaque ;
- Les sphères plus éloignées sont représentées en transparence.

[../img/ARCH/PTSI_SolCris/cfc_4.html](http://img/ARCH/PTSI_SolCris/cfc_4.html)

On en déduit que la coordinnence d'un motif de la maille CFC, et donc la coordinnence de la maille CFC, est :

$$C_{\text{CFC}} = 12$$

8.3.2 Volume occupé & grandeurs macroscopiques

On peut facilement remarquer qu'il reste des zones vides dans une maille CFC et la population prend toute son importance quand il s'agit de mesurer le volume réellement occupé par les motifs. Si chaque sphère dure occupe bien un volume $V = \frac{4}{3}\pi R^3$, il n'y a pas 14 sphères dans la maille mais bien $P_{\text{CFC}} = 4$ sphères « complètes ».

Ce volume occupé, ramené au volume disponible dans la maille permet de définir la *compacité*.

Compacité

On appelle *compacité* le rapport du volume occupé par les sphères dures dans la maille sur celui de la maille elle-même :

$$C = \frac{\text{volume occupé par les sphères}}{\text{volume de la maille}}$$

Dans le cadre du CFC, composé d'une seule entité, il vient :

$$C = \frac{P_{\text{CFC}} \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$$

Exemple

La compacité d'un CFC est indépendante de l'entité qui le compose. Dans le modèle de la sphère dure, la tangence entre motifs se fait sur la diagonale d'une face de longueur $\ell = a\sqrt{2}$.

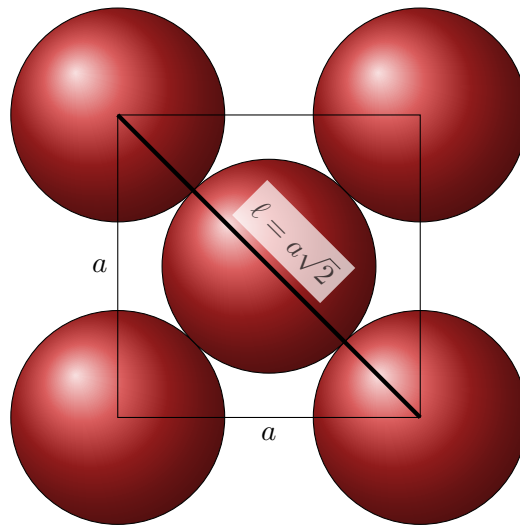


Fig. 8.4 – Condition de tangence d'une maille CFC

Sur cette longueur se trouvent quatre fois le rayon de la sphère, et on en déduit que :

$$a\sqrt{2} = 4R$$

En injectant cette expression dans la définition de la compacité, il vient :

$$C_{\text{CFC}} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi a^3 \sqrt{2}^3}{4^3 a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \simeq 0,74$$

La maille CFC est la maille la plus compacte que l'on puisse construire avec des sphères de rayons identiques.

Toutes les mailles dites compactes ont la même valeur de compacité maximale.

De manière assez surprenante, un cristal réel n'étant guère plus grand que quelques micromètres, le même type de raisonnement permet de retrouver la masse volumique de nombreux composés à l'état solide.

On vient de voir comment calculer le volume, il ne reste qu'à calculer la masse de la maille et là aussi la population va nous y aider. Par définition la maille contient en propre P_X entités X dont la masse est $m_X = \frac{M_X}{N_A}$ où M_X est la masse molaire.

Masse volumique

On appelle *masse volumique* la grandeur $\rho = \frac{\delta m}{\delta V}$, exprimée en kg.m^{-3} .

Cette grandeur est mesurable à l'échelle macroscopique et calculable à l'échelle microscopique pour un cristal parfait :

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

Dans le cadre du CFC composé d'une seule entité, il vient :

$$\rho_{\text{CFC}} = \frac{P_{\text{CFC}} \times M}{\mathcal{N}_A a^3}$$

Exemple

Le fer de variété allotropique γ cristallise sous forme de CFC, sa masse volumique est $\rho = 8210 \text{ kg.m}^{-3}$ et sa masse molaire est $M = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$.

Une maille CFC contenant, en propre, $P = 4$ sphères dures, telle que le paramètre de maille $a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$.
On en déduit que :

$$a = \sqrt[3]{\frac{4M}{\rho \mathcal{N}_A}} \simeq 356 \times 10^{-12} \text{ m} = 356 \text{ pm}$$

8.3.3 Sites interstitiels

Si la compacité maximale d'un cristal avec un seul motif est de 74 %, ça laisse de la place pour y « glisser » d'autres entités. C'est ainsi que sont formés les alliages.

Site interstitiel

On appelle *site interstitiel*, tout espace vide au sein d'une structure cristallographique au sein de laquelle on peut insérer d'autres atomes.

En s'imposant la contrainte de ne pas (trop) déformer la maille CFC de départ, on limite rapidement la taille des atomes insérables.

Habitabilité

On appelle *habitabilité* d'un site interstitiel le rayon maximal de sphère dure que l'on peut insérer dans la structure cristallographique sans la déformer.

Dans une structure CFC on rencontre deux types de sites interstitiels que l'on peut définir et visualiser sur les schémas ci-dessous :

Sites octaédriques

On appelle *site octaédrique* les sites interstitiels placés au centre d'un octaèdre régulier formé de nœuds du réseau cristallin. Dans une maille CFC, on les trouve :

- au centre de chacune des arêtes ;
- au centre de la maille.

La condition de tangence entre atomes du réseau et atomes des sites O sur une arête impose la relation :

$$2R + 2R_O = a$$

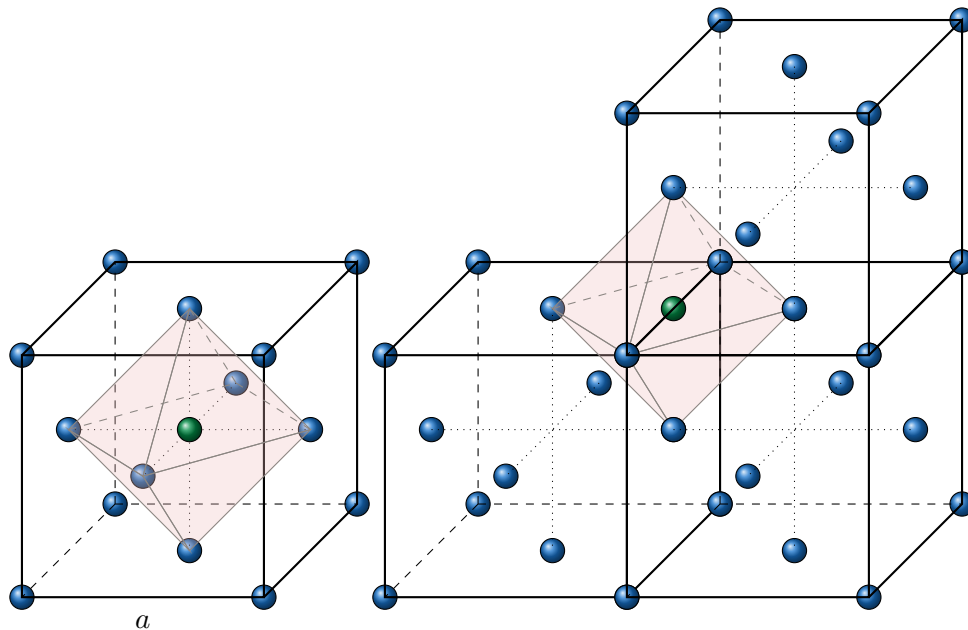


Fig. 8.5 – Localisation des sites octaédriques d'un CFC

Sites tétraédriques

On appelle *site tétraédrique* les sites interstitiels placés au centre d'un tétraèdre régulier formé de nœuds du réseau cristallin. Dans une maille CFC, on les trouve :

- au centre de chaque cube huitième de la maille.

La condition de tangence entre atomes du réseau et atomes des sites T sur une demi-diagonale du cube huitième impose la relation :

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

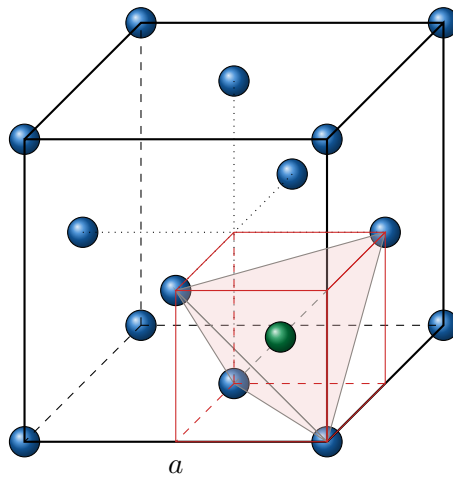


Fig. 8.6 – Localisation des sites tétraédriques d'un CFC

En résumé, la figure 3D ci-dessous rassemble l'ensemble des sites interstitiels d'une structure CFC : [../img/ARCH/PTSI_SolCris/cfc_3.html](http://img/ARCH/PTSI_SolCris/cfc_3.html)

On peut remarquer notamment que, même si le nombre de sites octaédriques est bien plus élevé, la population associée est $P_O = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$, tout comme celle des sites tétraédriques $P_T = 4$.

8.4 Les différents types de cristaux

8.4.1 Les cristaux métalliques

Il s'agit de cristaux formés à partir des éléments de la famille métaux du tableau périodique. Ce sont les électrons dits *de conduction* de la couche de valence qui, par leur capacité à se délocaliser à grande échelle, permettent de « coller » entre eux les cations du réseau. Cette *liaison métallique*, forte et isotrope, confère certaines propriétés aux cristaux métalliques.

Cristaux métalliques

Les *cristaux métalliques* 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.

8.4.2 Les cristaux ioniques

Il s'agit de cristaux formés à partir d'ions, la charge totale de la maille restant nulle. Ce sont les interactions coulombiennes entre les ions de charges opposées qui assurent la cohésion de la maille. Cette *liaison ionique*, forte et isotrope, confère certaines propriétés aux cristaux ioniques.

Cristaux ioniques

Les *cristaux ioniques* sont caractérisés par :

- une température de fusion élevée ;
- une mauvaise conductivité électrique et thermique ;
- des propriétés mécaniques de dureté, mais peu de ductilité ;
- une forte solubilité dans les solvants polaires.

Exemple

La présence de deux ions de tailles différentes compliquent l'étude des cristaux ioniques, même en les limitant aux seules structures CFC. Le sel NaCl est un exemple de cristal ionique CFC dont on a représenté la structure ci-dessous :

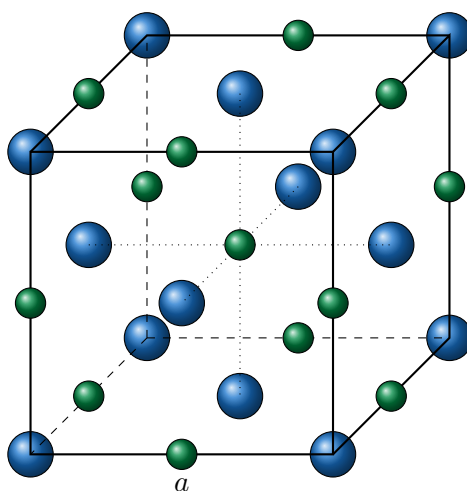


Fig. 8.7 – Cristal ionique NaCl, en bleu les anions Cl^- et en vert les cations Na^+

On peut la décrire comme un cristal CFC d'anions Cl^- dont les sites octaédriques sont tous occupés par les cations Na^+ .

On peut vérifier la neutralité électrique globale en rappelant que la population d'un CFC est de $P_{\text{CFC}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ et que la population des sites O d'un CFC est $P_{\text{O}} = 4$. On a donc 4 charges négatives et 4 charges positives, le cristal est bien neutre.

La condition de tangence entre cation et anion, impose qu'il y a contact entre Cl^- et Na^+ sur l'arête et on peut donc écrire : $2R_{\text{Na}^+} + 2R_{\text{Cl}^-} = a$. Cette condition doit prévaloir sur celle du contact entre deux ions Cl^- et donc $4R_{\text{Cl}^-} \leq a\sqrt{2}$.

La coordinence doit être traitée pour chaque motif, et on voit sur le schéma que la coordinence des ions Cl^- est de 6, tout comme celle des ions Na^+ . On parle de *coordinence 6-6*.

8.4.3 Les cristaux covalents et moléculaires

Les cristaux covalents sont formés d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces liaisons, très fortes et directionnelles, confère certaines propriétés aux *cristaux covalents*.

Cristaux covalents

Les *cristaux covalents* sont caractérisés par :

- une température de fusion très élevée ;
- une mauvaise conductivité électrique et thermique ;
- des propriétés mécaniques de dureté, mais aucune ductilité.

Les cristaux moléculaires sont formés d'atomes reliés entre eux par des liaisons de Van der Waals ou hydrogènes. Ces liaisons, plutôt faibles et directionnelles, confère certaines propriétés aux *cristaux moléculaires*.

Cristaux moléculaires

Les *cristaux moléculaires* sont caractérisés par :

- une température de fusion faible ;
- une mauvaise conductivité électrique et thermique ;
- une faible dureté, et ductilité ;
- une forte solubilité dans le solvant adéquat.

Exemple

Au rang des cristaux covalents on trouve le diamant, le germanium, ...

Le diiode ou la glace sont des cristaux moléculaires.