

Cristallographie

Notions :

- Description du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique.
- Limites du modèle du cristal parfait.
- Métaux et cristaux métalliques
- Maille conventionnelle cubique à faces centrées (CFC).
- Solides covalents et moléculaires
- Solides ioniques

Compétences :

- Déterminer la population, la coordinence, la masse volumique et la compacité pour une structure fournie.
- Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.
- Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
- connaître les interactions en jeux.

La matière existe sous de nombreuses formes comme nous l'avons déjà mentionné à plusieurs reprises. Ici nous allons plus particulièrement nous intéresser à la descriptions des solides. Deux grandes catégories peuvent être distinguées : les solides amorphes et les solides cristallins, ici nous allons nous intéresser à ces derniers. Les solides cristallisés se présentent sous la forme d'une structure polyédrique périodique. Ils sont très abondants dans la nature sous la forme d'objets de dimensions très variables, des empilements de grande taille à des petits cristaux de tartre ou les flocons de neiges. Toutefois, même ces petits cristaux sont composé d'un nombre très important d'atomes et présentent donc une structure ordonnée à une échelle macroscopique.

1 De l'observation au modèle du cristal parfait

1.1 Naissance de la Cristallographie

La cristallographie a commencé naturellement par la classification de l'aspect macroscopique des cristaux.



Képler au XVII^{ème} siècle établit le lien qui peut exister entre une structure hexagonal et un empilement de sphère (flocons de neiges). Par la suite de nombreux minéralogistes poursuivirent dans cette direction à partir d'observations macroscopiques.

Le début de la cristallographie moderne commence au XIX^{ème} siècle avec les travaux de Bravais (1811–1863 : minéralogiste et cristallographe français), et l'apparition des premières méthodes expérimentales pour étudier la structure microscopique de la matière au début du XX^{ème} siècle (diffraction de rayons X, de neutrons). On observe un phénomène de diffraction analogue à l'utilisation de réseaux, ce qui suppose la périodicité de la structure diffractante.

1.2 Rappels : les états de la matière

Nous avons étudié dans la partie précédente, les édifices chimiques covalents (ou molécules) que l'on rencontre à l'état gazeux ou en solution.

- L'état gazeux est l'état le plus désordonné : les molécules sont en agitation perpétuelle et les forces d'interaction restent très faibles en raison de la dispersion des molécules.

- L'état liquide est l'état le moins « connu » : les molécules (ou les ions) sont au contact mais disposées irrégulièrement ; il existe des vides interstitiels (lacunes) de la taille des molécules, permettant à ces dernières de se déplacer de proche en proche. L'état liquide est un état fluide, malgré la valeur plus élevée des forces d'interaction moléculaires.
- L'état solide est un état compact et le plus souvent ordonné. Les entités (molécules, atomes, ions) sont au contact, et rangées selon une périodicité tridimensionnelle. Même s'il existe des vides interstitiels, leurs dimensions restent inférieures à celles des entités du solide, ce qui leur enlève la propriété de fluidité et les rend pratiquement indéformable.

Tous les solides n'ont pas les mêmes propriétés, il faut distinguer :

- **Solides cristallins** : Ils correspondent à un assemblage régulier sur de larges domaines à l'échelle microscopique (10nm et plus).
- **Solides amorphes ou vitreux** : par exemple le verre. Il n'y a pas d'ordre mais une distribution au hasard. On parle parfois d'état liquide figé.

1.3 Classification des cristaux

On classe en général les cristaux d'après la nature de la liaison chimique assurant leur cohésion.

Liaisons fortes :

- Cristaux métalliques : les entités sont des atomes métalliques et la liaison est dite « métallique ».
- Cristaux ioniques : les entités sont des ions et la liaison est dite « ionique ».
- Cristaux covalents : les entités sont des atomes non métalliques et la liaison est de nature covalente.

Liaisons faibles : Cristaux moléculaires : les entités sont des molécules et la cohésion est assurée par des forces de Van Der Waals ou liaisons hydrogène.

2 Le modèle du cristal parfait

★ Définition ♡

Ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace présentant une périodicité dans les trois directions de l'espace, et sans défaut. Il est de dimension infinie (pas d'effet de bord).

Remarque : Ces particules peuvent être des atomes, des ions, des molécules. On peut observer des cristaux de protéines.

Le cristal parfait est donc un état d'ordre absolu

2.1 Définitions

2.1.1 Le Motif

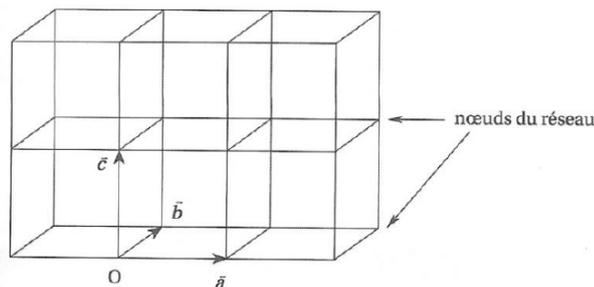
Le motif est la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation.

Pour un cristal de sodium par exemple, le motif est un atome de sodium. Pour un cristal moléculaire de carboglace, le motif est la molécule CO_2 .

2.1.2 Le Réseau

Le réseau est l'outil géométrique de description d'un cristal.

Il caractérise la façon dont s'agencent les motifs dans l'espace pour définir le cristal. En effet, la périodicité du dispositif dans les trois directions de l'espace est liée à trois vecteurs de base : \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} .



Soit \vec{t} le vecteur défini par : $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$.

A partir d'une translation de vecteur \vec{t} appliquée à un point d'origine O on obtient un autre point. En faisant varier les paramètres m, n, p on obtient une infinité de points. Ces points sont appelés les noeuds du réseau. Dans le cristal, les motifs se positionnent sur les noeuds du réseau.

2.1.3 La maille

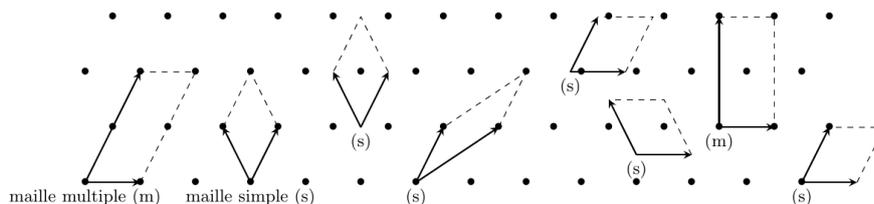
La maille du cristal est un parallélépipède défini par les trois vecteurs de base $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

Dans l'exemple précédent, le cristal peut être décrit comme l'assemblage de cubes identiques comportant chacune un certain nombre de motifs.

Le cristal parfait est donc un assemblage de parallélépipède identiques, appelés mailles, comportant chacun le même nombre de motifs.

On distingue différents types de mailles :

- maille simple : ne contiennent qu'un noeud
- maille primitive : maille simple contenant toutes les symétries du réseau (n'existe pas nécessairement)
- maille multiple : contient plusieurs noeuds
- maille conventionnelle : contient toutes les symétries du réseau, parfois identique à la maille primitive



2.2 Le modèle des sphères dures

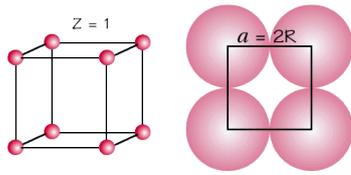
Dans tout ce chapitre, on modélise les atomes comme des sphères dures de rayon R . Les forces de cohésion s'exercent uniformément dans toutes les directions et on obtient des structures compactes (peu de vide dans le cristal).

Les sphères s'assemblent de manière à occuper un volume minimal, c'est à dire de manière à maximiser les contacts.

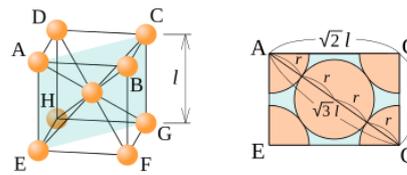
2.3 Différents types de mailles cubiques

Nous allons seulement nous intéresser à des mailles cubiques. Il en existe trois types.

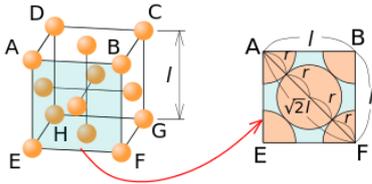
Cubique simple



Cubique centrée



Cubique face centrée (CFC)



On définit le **paramètre de maille** qui est dans ce cas la longueur de l'arête du cube, généralement noté **a**.

2.3.1 Population

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

Méthode de comptage :

- on recense les différents motifs selon leur position dans la maille
- on comptabilise le nombre de mailles entre lesquelles ils sont partagés
- pour chaque type de motifs, on divise le nombre de motifs par le nombre de mailles entre lesquelles ils sont partagés
- on fait la somme des résultats obtenus

Position des motifs	Nombre de motifs	Nb maille d'appartenance	Nb motif/maille
Sommet	8	8	1
Centre	1	1	1
Centre des faces	6	2	3

Exemple : Donner la population des 3 mailles cubiques.

Correction :

Maille	CS	CC	CFC
Population	1	2	4

2.3.2 La coordinnence

La coordinnence d'une particule au sein d'un réseau est son nombre de plus proches voisins. Exemple : Donner la coordinnence de chacune des mailles étudiées.

Correction :

Maille	CS	CC	CFC
coordinnence	6	8	12

2.3.3 Masse volumique

La masse volumique d'un cristal se calcule par la formule :

$$\rho = \frac{\text{masse de la population de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

Exemple : La maille cubique simple contient 1 atome de masse m , son volume est a^3 donc $\rho = \frac{m}{a^3}$.

2.3.4 La compacité

La compacité d'un solide cristallin est définie comme le rapport entre le volume occupé par la matière et le volume de la maille.

Exemple : Calculer la compacité de la structure c.f.c.

Correction :

$$C_{cfc} = \frac{V_{atomes}}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{\frac{\pi}{3\sqrt{2}}a^3}{a^3} \approx 0,74$$

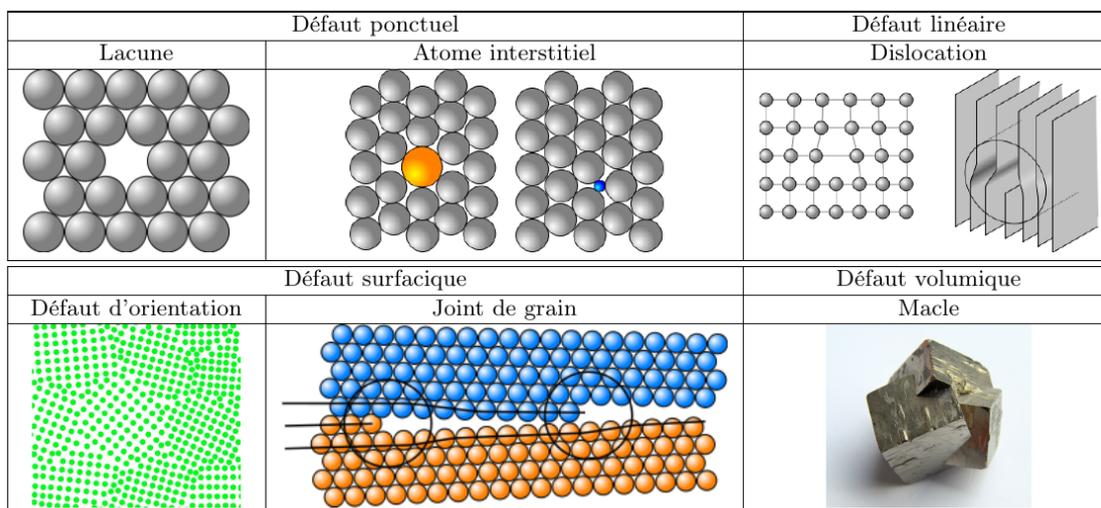
2.4 Cohésion des solides

Il existe plusieurs types d'interactions pouvant être à l'origine de la cohésion des solides. Bien que toutes ces interactions peuvent se décrire comme le partage d'électrons entre différentes entités chimiques, on peut identifier plusieurs catégories d'interactions.

Interaction	Énergie de liaison (kJ/mol)	Solide	Température de fusion (°C)
Métallique	100 à 800	Cu	1083
		Ag	961
		Fe	1536
Ioniques	100 à 600	CsCl	646
		NaCl	801
		ZnS	1185
Covalente	200 à 800	Diamant	>3550
		Graphite	(subl.) ~ 3700
Van der Waals	5 à 10	I ₂	114
Liaison hydrogène	10 à 30	Glace d'eau	0

2.5 Les limites du modèle du cristal parfait

Le cristal parfait n'est qu'un modèle, un cristal réel peut posséder un certain nombre de défauts tels que :



Remarque : Il existe de nombreux autres défauts comme les pores, les précipités, les inclusions... De plus un cristal réel n'est pas infini, il y aura des effets de bords. De plus, jusqu'ici nous avons considéré implicitement que les éléments d'un motif interagissaient de façon identique entre eux, en réalité ce n'est pas nécessairement le cas : des cristaux pourront faire intervenir plusieurs types d'interaction et modifier la structure attendue.

3 Les cristaux métalliques

Plus de 80% des éléments de la classification périodique sont des métaux. Il existe donc de nombreux cristaux pour lesquels le motif est un atome métallique, ce sont les cristaux métalliques.

Les métaux sont des matériaux ductiles (aptitude au filage), malléables (déformation sans rupture) et tenaces (résistance mécanique aux déformations).
 Opaques au rayonnement électromagnétiques visibles.
 Conductivité électrique et thermique importante.

★ Modèle de Drude–Lorentz d’un métal

On peut décrire un métal comme un empilement régulier de cations dans lequel les électrons périphériques sont libres de se déplacer. La cohésion est assurée par des liaisons isotropes.

Les empilements de cations peuvent aisément glisser l’un sur l’autre, ce qui explique les propriétés mécaniques des métaux. Tandis que les propriétés optiques et chimiques peuvent s’expliquer par le caractère quasi-libre des électrons dans le métal.
 L’énergie des liaisons métalliques explique les grandes températures de fusion.

3.1 La maille CFC

Le fer existe sous différentes formes cristallines aussi appelées **variétés allotropiques**. Le fer γ est une forme compacte CFC :

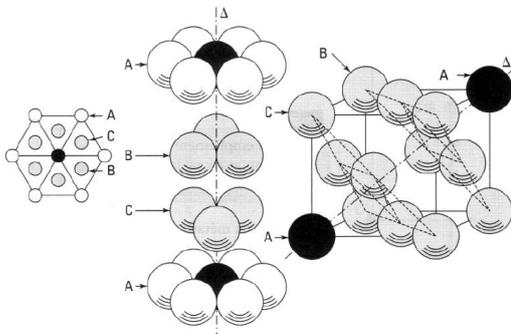


Fig. 8 – Obtention d’une structure c.f.c.

On réalise une structure compacte en empilant les atomes de manière à occuper le moins de place possible.

Les atomes sont tangents sur la diagonale d’une face, ce qui donne la relation : $4r = \sqrt{2}a$ avec r le rayon atomique.

La population est de **4 atomes par mailles**.

3.2 Maille pseudo compact : maille cc

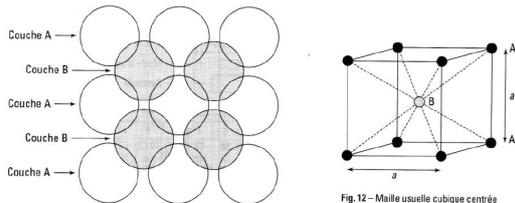


Fig. 12 – Maille usuelle cubique centrée

Les cristaux l’aluminium, de cuivre ou de magnésium sont des mailles cubiques centrées. Les atomes sont tangents sur la diagonale du cube : $4r = \sqrt{3}a$.

Population : 2 atomes par maille.

- ▨ Hexagonal compact (h.c.)
- Cubique à faces centrées (c.f.c.)
- Cubique centré (c.c.)
- ▩ Autre

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Li 157	Be 112											Al 143			
Na 191	Mg 160														
K 235	Ca 197	Sc 164	Ti 147	V 135	Cr 129	Mn 137	Fe 126	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 137	Ga 153	Ge 139		
Rb 250	Sr 215	Y 182	Zr 160	Nb 147	Mo 140	Tc 135	Ru 134	Rh 134	Pd 137	Ag 144	Cd 152	In 167	Sn 158	Sb 161	
Cs 272	Ba 224	La 188	Hf 159	Ta 147	W 141	Re 137	Os 135	Ir 136	Pt 139	Au 144	Hg 155	Tl 171	Pb 175	Bi 182	Po

Mode d’empilement

Symbole

Rayon en pm

3.3 Sites interstitiels

L'étude des modes d'empilement de particules sphériques fait apparaître beaucoup de vide. L'espace non occupé par les atomes correspond à des petites cavités appelées sites interstitiels dans lesquels peuvent s'introduire d'autres espèces pour former d'autres solides.

On se limitera à la maille cfc. Il existe alors deux types de sites interstitiels :

3.3.1 Les sites tétraédriques T

Ils sont situés au centre d'un tétraèdre définis par un sommet et les centres des trois faces de ce sommet (au centre des 8 petits cubes d'arête $a/2$). Il y a 8 sites T appartenant en propre à la maille.

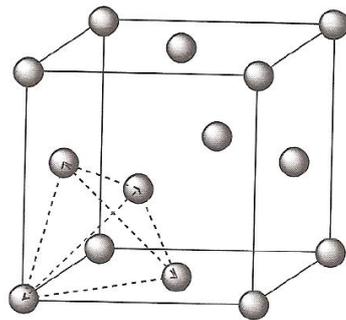


Figure 9.14. Site tétraédrique dans une maille CFC

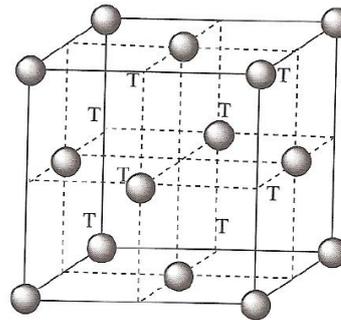
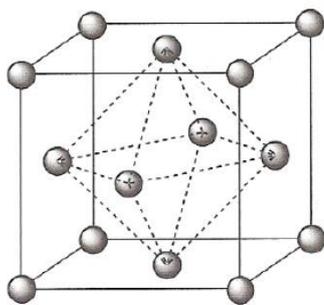


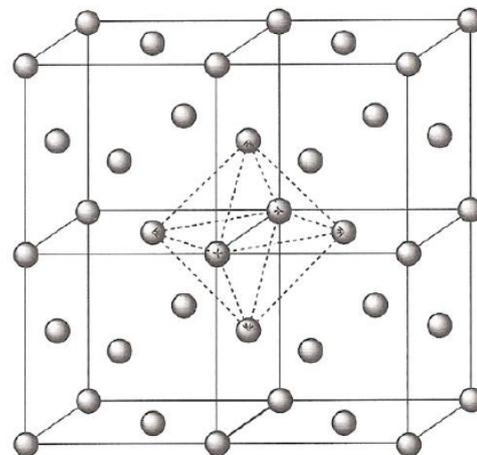
Figure 9.15. Positions des sites tétraédriques dans une maille CFC.

3.3.2 Les sites octaédriques

Ils sont situés au centre d'un octaèdre définis par les centres des six faces du cube ou par deux sommets sur la même arête et les centres des faces définissant ces arêtes. Il y a 4 sites O appartenant en propre à la maille.



site octaédrique au centre de la maille



site octaédrique au milieu d'une arête

4 Les cristaux ioniques

Les cristaux ioniques ont pour motif des ions. Pour assurer l'électroneutralité du solide, il contient des anions et des cations, avec autant de charges positives que de charges négatives.

Par exemple le sel de table est un cristal ionique de formule $NaCl$. Il contient des cations Na^+ et des anions Cl^- en quantités égales.

Propriétés : Les cristaux ioniques sont fragiles et de dureté variable. Ils ont une faible conductivité électrique (faible déplacement d'ions lorsque le cristal est soumis à un fort potentiel).

Ils se solubilisent par dissociations dans les liquides polaires.

Faible dilatation thermique et température de fusion élevée.

L'énergie des liaisons ioniques explique les grandes températures de fusion.

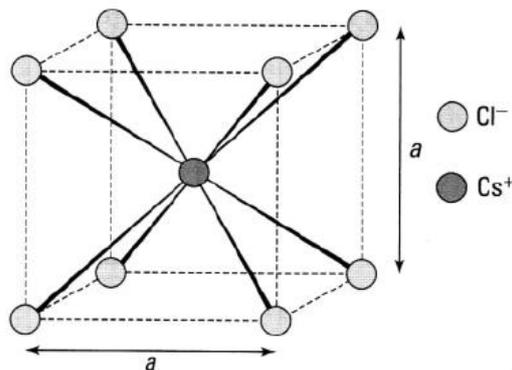
★ Modèle des cristaux ioniques ♡

En assimilant les ions à des sphères chargées, un cristal ionique peut être décrit comme un empilement d'ions en alternant anions et cations.

Le remplissage limite est atteint pour une structure ionique quand il existe simultanément contact mixte (anion-cation) et contact anionique (anion-anion).

On appelle paramètre cristallin le rapport des rayons cationique sur anionique : $\frac{r^+}{r^-}$.

4.0.1 Chlorure de Césium CsCl



La maille de ce cristal est une maille cubique dans laquelle le cation Cs^+ est positionné au centre de la maille et les anions Cl^- aux sommets de la maille. C'est donc une structure du type cubique centré.

Fig. 3a – Structure type CsCl.

Population : **1 Cs^+ et 1 Cl^- par maille. Donc 1 CsCl par maille.**

Il y a contact entre anion et cation sur la diagonale du cube : $2r_A + 2r_C = a\sqrt{3}$.

4.0.2 Chlorure de sodium NaCl

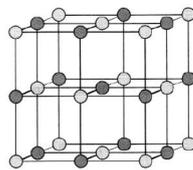


Fig. 4a – Structure type NaCl.²

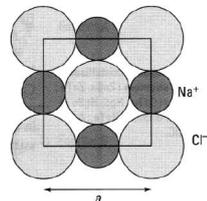


Fig. 4b – Vue en coupe d'une face du cube.
 $r_{Na^+} = 95 \text{ pm}$ et $r_{Cl^-} = 181 \text{ pm}$.

Population : **4 Na^+ et 4 Cl^- par maille. Donc 4NaCl par maille.**

Il y a contact entre anion et cation sur la diagonale du cube : $2r_A + 2r_C = a$.

5 Les cristaux moléculaires

★ Modèle du cristal moléculaire ♡

La cohésion est assurée des des liaisons de type Van der Waals ou hydrogène. Ce sont des interactions assez faibles et à grande distance.

Propriétés :

- Fragiles, de faible dureté, en générale faible masse volumique.
- Isolants électriques.
- Coefficient de dilatation élevé, température de fusion plutôt faible.
- Motif cristallin pouvant présenter plusieurs formes (allotropie).

Exemple : Glace d'eau, gaz nobles solides... Remarque : La glace d'eau présente 18 variétés allotropiques référencées (sur wikipedia), i.e. 18 structures cristallines différentes dépendant des contraintes extérieures.

6 Les cristaux covalents

Propriétés : Ces cristaux sont moins courants que les cristaux métalliques ou ioniques. Ils ont une grande dureté, une faible résistance à la déformation.

Ils sont majoritairement isolant (à l'exception du graphite) et ont une température de fusion élevée.

Exemple : Graphite, diamant, germanium, silicium...

★ Modèle du cristal covalent ♥

On observe une délocalisation d'électrons sur la structure cristalline. Toutefois les solides covalents ne sont que faiblement conducteurs, ceci s'explique par le faible nombre de plus proches voisins (en comparaison des cristaux métalliques).

Exemple : Carbone diamant (cfc + 1/2 des sites tétraédriques occupés) et diamant.

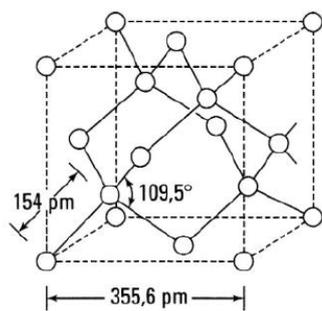
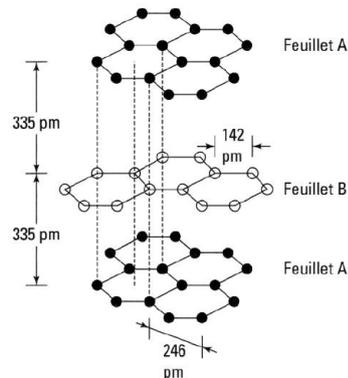
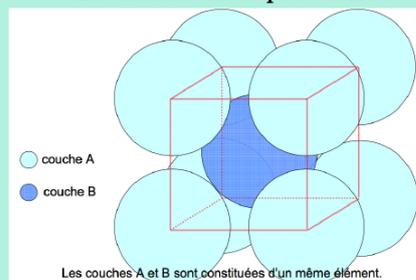


Fig. 7 – Structure type diamant.



7 Fiches

La maille cubique centrée (cc)



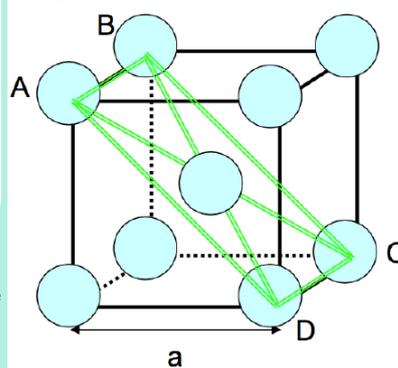
- Population : 2
- Coordinnence : 8
- Lien rayon atomique et paramètre de maille : $4r = a\sqrt{3}$
- Compacité : $\frac{2\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \pi \frac{\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$
- Masse volumique : $\frac{2m_{at}}{a^3}$

Localisation et habitabilité des sites octaédrique : au centre de chacune des faces ($6 \times 1/2$) et au milieu de chacune des arêtes ($12 \times 1/4$).

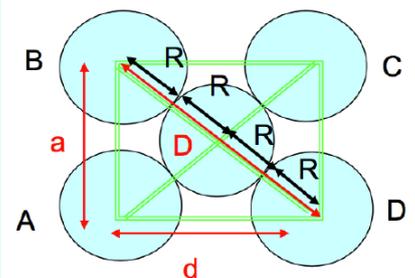
Localisation et habitabilité des sites tétraédrique : tétraèdre formé par 2 atomes d'une même arête, atome centrale et atome centrale d'une maille voisine (i.e. 4 sites pour chacune des faces du cube, partagés avec le cube voisin : $4 \times 6 \times 1/2$).

Notons que ces sites ne sont pas délimités par des polyèdres réguliers...

Relation entre a et R



Plan de compacité



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

● couche A
● couche B
● couche C

Population : 4
Coordinnence : 12
Lien rayon atomique et paramètre de maille : $4r = a\sqrt{2}$
Compacité : $\frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$
Masse volumique : $\frac{4m_{at}}{a^3}$

— Plan de compacité