

Chapitre 22 : Cristallographie

Ce chapitre fait écho aux deux chapitres d'introduction à l'architecture de la matière étudiés en début d'année. Nous cherchons à nous intéresser, ici, à la description microscopique de certains solides : les solides cristallins. L'établissement d'un tel modèle nous permettra notamment d'interpréter certaines observations expérimentales.

QUESTION

Comment décrire les solides à l'échelle microscopique ?

I - Généralités microscopiques sur les cristaux

A Différents types de solides

Au niveau macroscopique, l'état solide caractérise la matière qui possède une forme propre mais qui ne s'écoule pas. À l'échelle macroscopique, nous avons retenu un modèle dans lequel les particules constitutives de la matière sont très proches. Une telle proximité est liée à de fortes interactions entre particules, expliquant ainsi la grande cohésion des phases solides.

On peut affiner davantage en séparant les solides en trois familles par leur description microscopique :

- Les **solides cristallins** : les constituants (atomes, ions, molécules) s'ordonnent de manière périodique sur de grandes distances à l'échelle microscopique (ODG : nm). Ils ont une température de fusion nette.
- Les solides amorphes : les constituants sont agencés de manière désordonnée. Il n'existe pas, pour de tels solides, de température de fusion nette.
- Les solides semi-cristallins : ils comportent des zones cristallines et des zones amorphes.

Exemples :

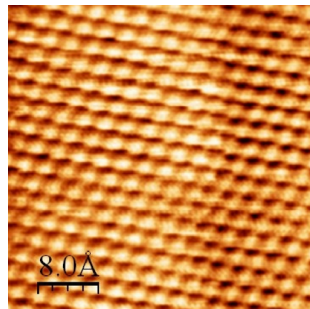


FIGURE 1 : Image d'une feuille d'or à l'aide d'un microscope à effet tunnel. On observe un arrangement régulier des atomes.

B Modèle du cristal parfait

1 Définition

DÉFINITION

Cristal parfait : Solide dont l'organisation microscopique est un assemblage régulier et sans défaut de particules fixes (atomes, ions, molécules) et de dimension finie.

On assimile ces particules à des **sphères dures, impénétrables, indéformables** de rayon r appelé rayon cristallin de l'espèce chimique.

2 Éléments de description d'un cristal

La description d'un cristal fait appel à des outils de géométrie dans l'espace. Nous en verrons une version très épurée ici mais dans d'autres cas, elle peut donner des maux de tête.

À RETENIR

Structure cristalline = Réseau + Motif

Remarques :

- Il suffit en général d'une combinaison linéaire des vecteurs de base de l'espace pour atteindre n'importe quel nœud du réseau depuis un autre.
- Connaître le motif permet de connaître la formule chimique du solide

Le réseau étant périodique, il est plus simple d'identifier la plus petite unité répétée dans la structure cristalline.

DÉFINITION

Maille (élémentaire) :

Remarque :

On a donc l'égalité suivante :

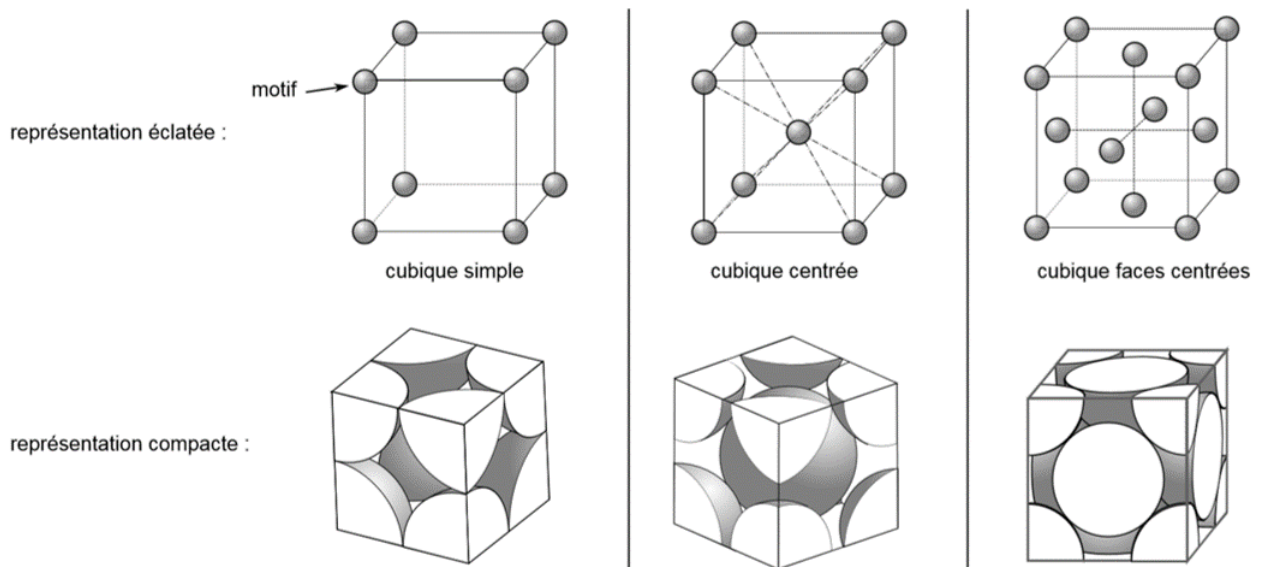
Dans le cadre du programme, nous ne nous intéresserons qu'à trois mailles **cubiques** :

Remarque : Pour être tout à fait honnête, on s'intéressera essentiellement à la structure cubique à faces centrées (CFC).

3 Cristal réel

Le cristal parfait est un modèle. En voici deux limites :

- Dans un cristal réel, les constituants sont en réalité en agitation perpétuelle. Cette agitation est notamment liée à la température : c'est l'agitation thermique.



- Dans un cristal réel, des défauts viennent perturber la régularité de l'édifice.

C Variétés allotropiques

Un corps pur à l'état solide peut cristalliser suivant plusieurs structures différentes appelées **variétés allotropiques**. Le passage de l'une à l'autre des variétés allotropiques se fait par un changement de pression ou de température.

Exemples :

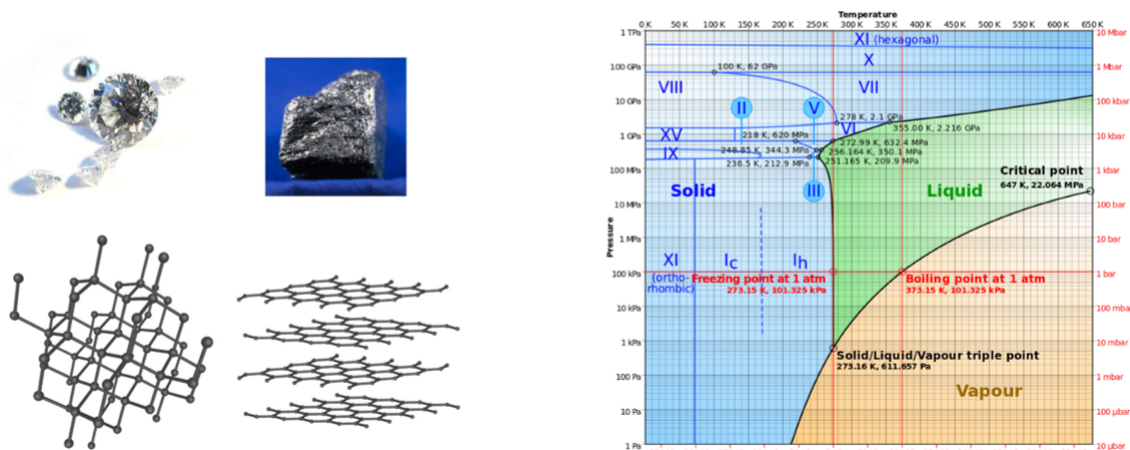


FIGURE 2 : Variétés allotropiques de corps purs. À gauche : Le diamant et le graphite sont deux variétés allotropiques du carbone solide. À droite : Diagramme (P,T) de l'eau. En fonction de la température et de la pression, l'eau solide peut exister sous une dizaine de variétés allotropiques.

II - Exemple de la structure cubique à faces centrées

Cette structure est la seule que vous devez maîtriser. Toute autre structure utilisée doit être décrite dans l'énoncé. Toutefois, il faut bien connaître les définitions car on peut vous demander d'appliquer ces définitions à d'autres structures.

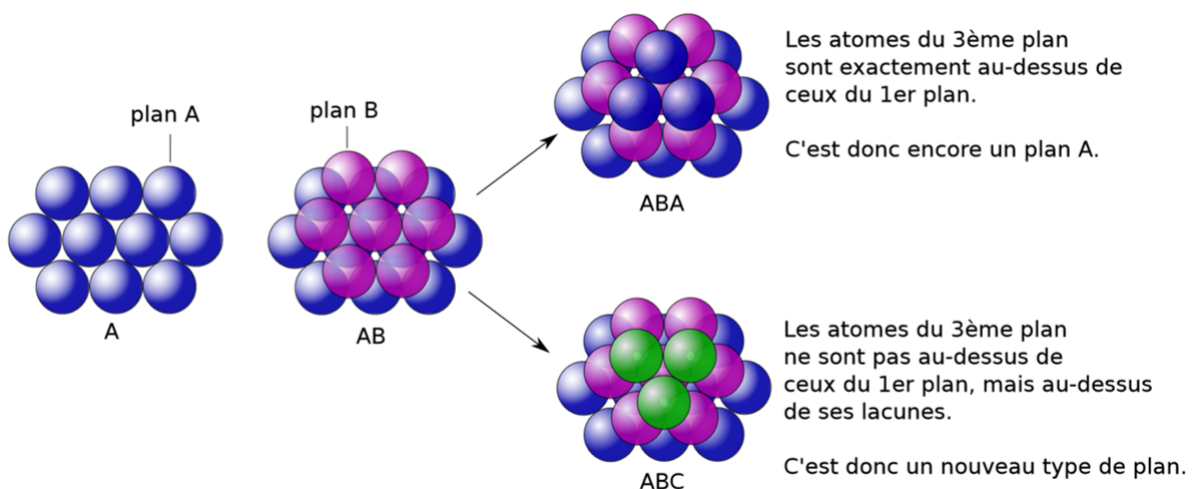
A Description de la structure cubique à faces centrées

À RETENIR

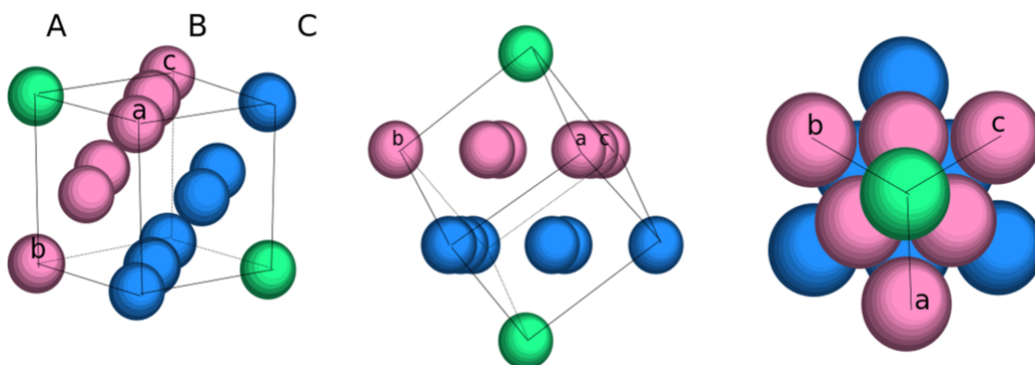
B La structure cubique à faces centrées : une structure compacte

Représentons les particules par des sphères de rayon r . Nous cherchons ici à empiler ces sphères de manière à optimiser la compacité de l'édifice obtenu. Procédons par étapes :

- ▷ **Étape 1** : Commençons par un plan de sphères toutes accolées → c'est le plan A.
- ▷ **Étape 2** : On ajoute un plan par dessus, appelé plan B, de manière à optimiser la compacité. Le seul moyen de le faire est de faire correspondre les sphères du plan B avec les trous du plan A.
- ▷ **Étape 3** : On ajoute un troisième plan. Deux possibilités existent :



Les deux types d'empilements ABA et ABC conduisent à deux structures différentes. L'empilement ABC correspond à une cubique à faces centrées quand ABA correspond à un empilement hexagonal compact (non étudié en MPSI).



Cette définition à l'aide d'empilements complète la vision éclatée de la structure CFC. Elle nous aidera dans la suite pour comprendre l'agencement des particules les unes aux autres.

C Dénombrement des motifs : Population et coordinence

1 Rappels sur le cube

Considérons un cube de côté a .

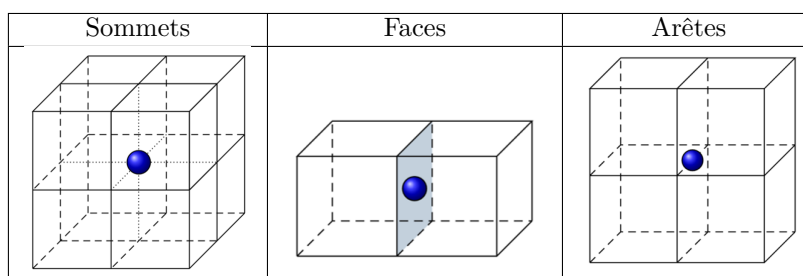
Nombre de faces	Nombre d'arêtes	Nombre de sommets	Aire d'une face	Volume	Longueur de la diagonale d'une face	Longueur de la diagonale du cube

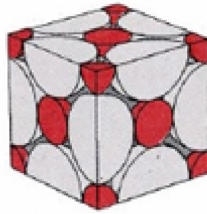
2 Population d'une maille

DÉFINITION
Population :

Un motif appartenant à N mailles est partagé entre ces différentes mailles. On considère ainsi qu' $\frac{1}{N}$ de motif appartient alors **en propre** à une maille.

MÉTHODE : DÉTERMINER LA POPULATION D'UNE MAILLE



**APPLICATION DIRECTE N°1**

Quelle est la population d'une maille cubique à faces centrées ?

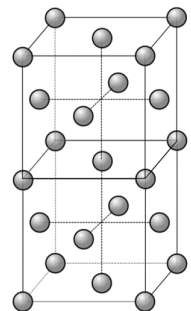
3 Coordinnence**DÉFINITION**

Coordinnence :

Remarque : Souvent, les plus proches voisins d'un motif appartiennent à d'autres mailles. Il faudra donc raisonner sur plusieurs mailles à la fois.

MÉTHODE : DÉTERMINER LA COORDINENCE D'UN MOTIF**APPLICATION DIRECTE N°2**

Déterminer la coordinnence d'une maille cubique à faces centrées.



D Volume occupé : Compacité et Masse volumique**1** Compacité**DÉFINITION**

Compacité : Proportion du volume réellement occupé par de la matière :

Remarque : On se rend compte que la définition de la compacité implique qu'elle soit comprise entre 0 et 1.

MÉTHODE : DÉTERMINER LA COMPACITÉ D'UNE STRUCTURE**APPLICATION DIRECTE N°3**

Déterminer la compacité de la structure cubique à faces centrées.

Remarque : Toutes les structures compactes ont une même compacité de 0,74. Il s'agit de la plus grande compacité qu'il est possible d'atteindre. Les structures de compacité moindres sont dites non compactes.

2 Masse volumique

La plus belle utilisation du modèle que nous venons d'établir est celle-ci : relier la masse volumique de l'espèce, qui est une grandeur macroscopique, au paramètre de maille, qui est une grandeur microscopique.

À RETENIR

La masse volumique d'un solide cristallin $\rho = \frac{m}{V}$ peut être obtenue à l'aide de la masse et du volume d'une maille. Dans le cas d'une maille contenant un seul type de motifs :

APPLICATION DIRECTE N°4

1/ Donner l'expression de la masse volumique ρ pour une maille CFC d'atomes de fer, en fonction de a , \mathcal{N}_A et M_{Fe} .

2/ En déduire la valeur du paramètre de maille a .

Données : Masse volumique du fer γ : $8,21 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$; $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

E Sites interstitiels**1 Définitions**

La plus compacte des structures ne dépasse pas 74% de compacité. Cela signifie que 26% du volume d'une maille CFC est inoccupé.

DÉFINITION

Sites interstitiels : Espaces inoccupés au sein d'une structure cristalline dans lesquels d'autres atomes peuvent s'insérer. On parle aussi de sites cristallographiques ou sites d'insertion.

Habitabilité :

Remarque : En d'autres termes, l'habitabilité d'un site est sa taille.

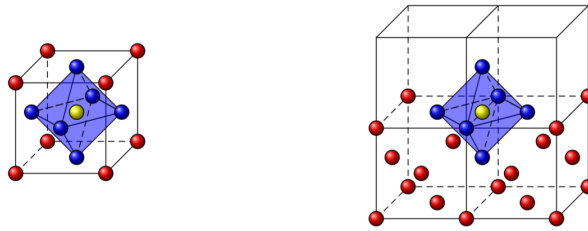
MÉTHODE : CALCUL DE L'HABITABILITÉ D'UN SITE

Dans une maille CFC, il existe deux types de sites interstitiels discriminés par leur géométrie : les **sites octaédriques** et les **sites tétraédriques**.

2 Sites octaédriques

DÉFINITION

Site octaédrique : Sites situés au centre d'un octaèdre régulier délimité par 6 atomes en contact. Ils se trouvent en deux positions :



APPLICATION DIRECTE N°5

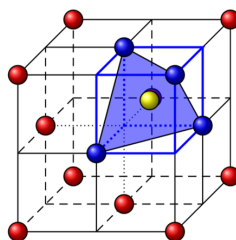
Dénombrer les sites octaédriques d'une maille CFC. Calculer leur habitabilité r_o .

3 Sites tétraédriques

Pour faire apparaître ces sites, on divise la structure en huit petits cubes d'arête $a/2$. Le centre de chaque cube étant équidistant des atomes situés à son sommet.

DÉFINITION

Site tétraédrique : Sites situés au centre d'un tétraèdre régulier délimité par 4 atomes en contact. Ils se trouvent



APPLICATION DIRECTE N°6

Dénombrer les sites tétraédriques d'une maille CFC. Calculer leur habitabilité r_t .

III - Différents types de cristaux

Les solides cristallins présentent des propriétés macroscopiques diversifiées. On peut cependant les regrouper en familles. Des propriétés macroscopiques communes indiquent, comme toujours, des similitudes d'organisation à l'échelle 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)
Type de liaisons	Métallique (électrons délocalisés)	Ionique (entre anion et cation)	Covalente	Van der Waals (plus forte si liaison H)
Température de fusion	Élevée ($\sim 10^3^\circ\text{C}$)	Assez élevée ($\sim 10^2$ - 10^3°C)	Élevée ($\sim 10^3^\circ\text{C}$)	Faible ($\leq 100^\circ\text{C}$)
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

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 filage¹.

Dans la suite de cette partie, nous essayons d'explicitier les origines microscopiques de ces propriétés.

1. Techniques de déformation de matériaux par compression.

A Cristaux métalliques

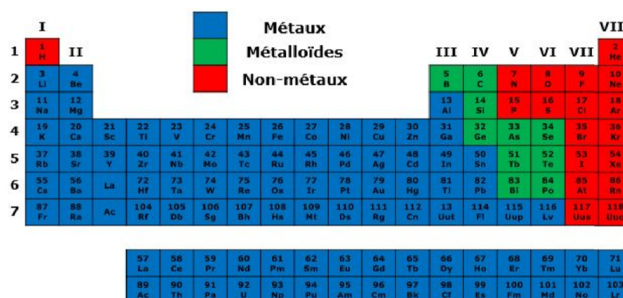
1 Liaison métallique

DÉFINITION

Liaison métallique : Liaison covalente (partage d'électrons) délocalisée (partage d'électrons entre tous les atomes). Les électrons délocalisés sont appelés électrons de conduction. Ils se déplacent librement dans le réseau.

En pratique, ils gardent leurs électrons de cœur et mettent en commun un ou deux électrons de valence.

Que peut-on dire de leur électronégativité ? En déduire leur place dans la classification.



Propriétés microscopiques	Propriétés macroscopiques
Les électrons de conduction se déplacent librement	
Les électrons de conduction peuvent facilement être arrachés	
La liaison métallique est forte ($\sim 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$)	
La liaison métallique entre atomes est isotrope (même intensité dans toutes les directions), donc les atomes peuvent glisser les uns par rapport aux autres	

Remarque : La liaison métallique est un modèle. En pratique, les métaux présentent un certain caractère covalent localisé dans certains métaux.

2 Alliages

DÉFINITION

Alliage : Combinaison d'un **métal hôte** avec un ou plusieurs autres éléments, métalliques ou non, appelés **hétéroéléments** ou **éléments d'alliage**.

Remarque : On parle parfois de **solution solide** pour qualifier un alliage.

On distingue deux types d'alliages :

- ▷ Alliages de **substitution** : un atome se substitue en certains nœuds du réseau
 - ↪ Le rayon de l'hétéroélément est généralement du même ordre de grandeur que ceux du réseau
 - ↪ La teneur en hétéroélément peut être très élevée
- ▷ Alliages d'**insertion** : des atomes s'insèrent dans les sites interstitiels du réseau métallique
 - ↪ L'hétéroélément doit être de petite taille (H,C,N,O) pour s'insérer dans les sites
 - ↪ La teneur en hétéroélément est généralement faible

Nom	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 notamment 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.

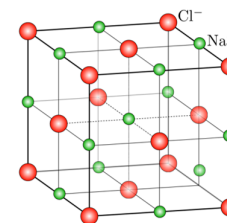
FIGURE 3 : Exemples d'alliages courants et leurs utilisations

B Cristaux ioniques

DÉFINITION

Cristal ionique : Assemblage électriquement neutre d'ions positifs et négatifs de grande différence d'électronégativité.

Liaison ionique : Modélisation de l'interaction coulombienne entre charges positives et charges négatives.



Structure de NaCl

Exemple : Dans le chlorure de sodium, les ions Cl^- forment un réseau cubique à faces centrées et les ions Na^+ occupent tous les sites octaédriques (Les ions Na^+ forment donc aussi un réseau cubique à faces centrées mais décalé).

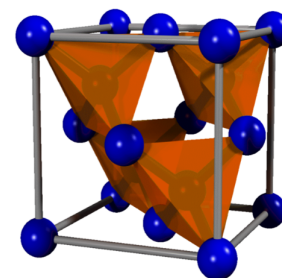
Propriétés microscopiques	Propriétés macroscopiques
Les électrons sont localisés dans les ions	
La liaison ionique est forte ($\sim 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$)	
La liaison ionique est isotrope mais le déplacement d'un ion entraîne un déséquilibre de charges	
Les ions sont attirés par les solvants polaires	

C Cristaux macrocovalents

DÉFINITION

Cristal covalent : Cristal constitué d'un (ou deux) types d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes. Le réseau ainsi obtenu est une molécule de taille infinie.

Liaison covalente : Mise en commun de deux électrons de valence.



Structure du diamant

Exemple : Le diamant a l'organisation microscopique suivante : des atomes de carbone forment une structure CFC ET occupent un site tétraédrique sur deux.

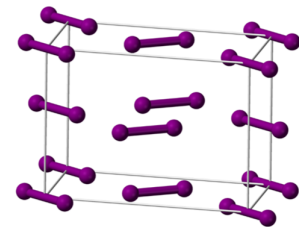
Propriétés microscopiques	Propriétés macroscopiques
Les électrons sont localisés dans les ions	
La liaison covalente est forte ($\sim 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$)	
La liaison covalente entre atomes est directionnelle (intensité importante dans une direction seulement), donc les atomes sont figés les uns par rapport aux autres.	

D Cristaux moléculaires

DÉFINITION

Cristal moléculaires : Assemblage de molécules liées entre elles par des liaisons de Van der Waals et éventuellement des liaisons hydrogène.

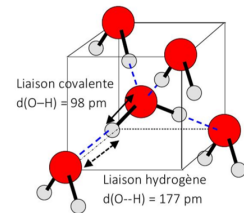
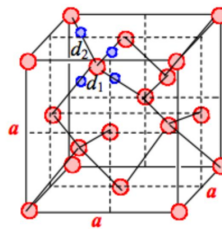
Exemple du diiode I_2 : La maille élémentaire est un parallélépipède, et les molécules I_2 en occupent les sommets et les centres des faces (comme pour une CFC). L'orientation des molécules est fixe, telle qu'elle maximise l'énergie de liaison.



Exemple de H_2O dans sa variété allotropique dite « glace Ic » :

Les molécules de H_2O forment un réseau CFC avec un site tétraédrique sur deux occupés (comme pour le diamant).

Elles sont liées par liaison hydrogène, l'orientation des molécules est donc contrainte.



Propriétés microscopiques	Propriétés macroscopiques
Les électrons sont localisés dans les molécules	
Les liaisons de Van der Waals ($5 \text{ à } 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et hydrogène (30 kJ.mol^{-1}) sont faibles	
Les liaisons de Van der Waals ou hydrogène sont directionnelles (orientation des molécules importante)	