

Cristallographie

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 13 juin 2020

Merci à Joachim Galiana pour sa précieuse aide.

Mots-clés : cristal parfait, maille, empilements compacts, cristal métallique, alliage, solide ionique, solide covalent, solide moléculaire.

Niveau : PCSI

Pré-requis :

- États physiques et transformations de la matière [PCSI]
- Prévion de la température de fusion d'un corps en fonction des interactions entre entités chimiques [PCSI]
- Oxydoréduction (passivation) [PCSI]
- Interactions de faible énergie et liaisons fortes [PCSI]

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* [Niveau : ★]
- Angenault, *Symétrie et structure - Cristallochimie du solide* [Niveau : ★★★]
- Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie* [Niveau : ★★★]
- Burrows, *Chimie³*, chap. 5 [Niveau : ★★]
- Fiche du graphite sur le site L'élémentarium [Niveau : ★★]

Plan proposé

| | |
|---|---|
| I - Modèle du cristal parfait | 1 |
| II - Cristaux métalliques | 4 |
| III - Solides ioniques | 8 |
| IV - Solides covalents et moléculaires | 9 |

Introduction pédagogique

La cristallographie est un outil très puissant pour comprendre la structure et les propriétés des solides. On la présente donc sommairement aux élèves dès la 1^{re} année, au travers du modèle du cristal parfait. Si on se limite à présenter la structure cubique faces centrées, on s'attachera à décrire les différents types de cristaux (métalliques, ioniques, covalents, moléculaires).

Difficultés :

- comprendre les différences de vocabulaire, en particulier les notions purement mathématiques (réseau, nœud, maille) et les notions qui ont un sens physique (motif) ;
- vision dans l'espace → on utilise des animations 3D ;
- avoir conscience de quels atomes sont tangents dans une maille.

Exemples de TD : déterminer les paramètres de maille ou les caractéristiques d'un cristal, étude de documents sur les défauts des cristaux.

Introduction

Au début de l'année de PCSI, on a décrit les trois états de la matière et en particulier l'état solide. On sait que ce dernier peut être sous forme amorphe, semi-cristalline ou cristalline, et qu'un même élément peut présenter plusieurs formes allotropiques. Dans ce cours, on va présenter plus particulièrement les solides cristallins, grâce aux outils de la **cristallographie**.

La cristallographie est un domaine de la physicochimie qui fut étudié dès le XVII^{me} siècle par Kepler (flocons de neige). Les mathématiciens et les physiciens ont beaucoup apporté dans ce domaine, les premiers en théorisant les empilements réguliers (Bravais et ses réseaux) et les seconds en développant des méthodes d'analyse spécifiques aux solides cristallins (Bragg et la DRX).

Objectifs – Décrire la maille d'un solide cristallin et en déduire ses propriétés macroscopiques.

I - Modèle du cristal parfait

A/ Du réseau au motif

Définition – Cristal parfait : ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. Sa structure est tripériodique, sans défauts et de dimension infinie.

Les "particules" en question peuvent être des atomes, des ions ou des molécules.

Le cristal peut donc être vu comme un **réseau**, ensemble infini tripériodique de points appelés **nœuds** (notions purement mathématiques). On peut donc décrire l'ensemble du réseau à partir d'une unité élémentaire, la **maille simple**, et de translations suivant les vecteurs de bases (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}).

Remarque – Il existe un nombre infini de mailles simples, leur particularité étant qu'elles ne contiennent qu'un seul nœud du réseau.

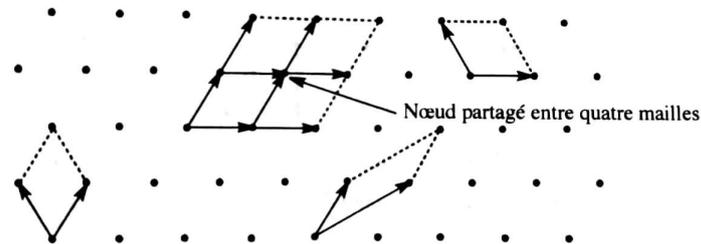


Figure 1 – Représentation de plusieurs mailles simples sur un même réseau (Source : Fosset (p. 655)).

Ces vecteurs sont non coplanaires et non colinéaires et forment des angles α , β et γ entre-eux. L'ensemble de ces vecteurs et de ces angles est appelé **paramètres de maille**.

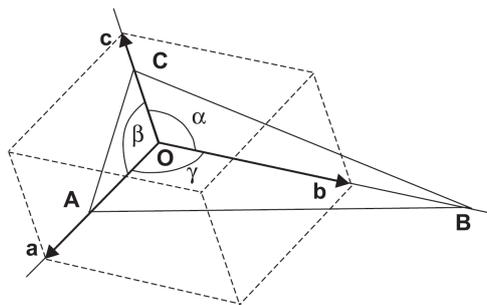


Figure 2 – Représentation des paramètres de maille (Source : Rousseau (p. 8)).

Toutes les notions décrites jusqu'alors sont des notions mathématiques. Pour décrire la disposition des entités chimiques dans le cristal parfait, on définit le **motif** comme le contenu d'une maille simple. Il en existe donc également un infini.

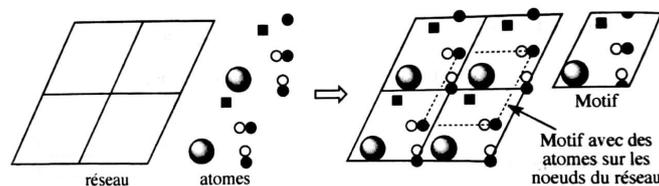


Figure 3 – Représentation du motif à partir d'un réseau cristallin (Source : Fosset (p. 658)).

Les atomes ou molécules du motifs ne coïncident pas nécessairement avec les nœuds du réseau.

Exemple – Structure cristalline du saccharose (voir en ligne (p. 15)).

B/ Empilements de sphères

On peut décrire un cristal parfait comme un empilement de plans de particules, considérées comme des sphères.

On pourra en particulier chercher quel empilement permet d'obtenir la structure la plus compacte possible (c'est-à-dire présentant le moins de vide). Pour cela, on dessine les différents plans :

- **plan A** : on fait en sorte de maximiser la tangente entre les différentes particules. Alors, chaque particule possède six voisines.

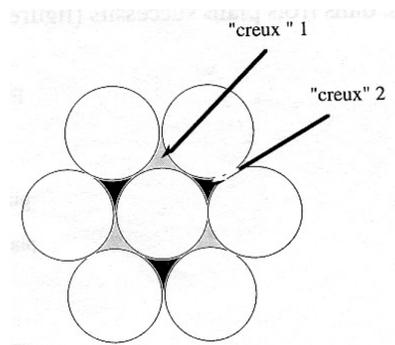


Figure 4 – Schématisation du plan A (**Source** : Angenault (p. 148)).

- **plan B** : on peut placer les particules du plan B dans les creux (n° 1 ou n° 2) du plan A. L'un ou l'autre de ces choix conduit au même type d'empilement.

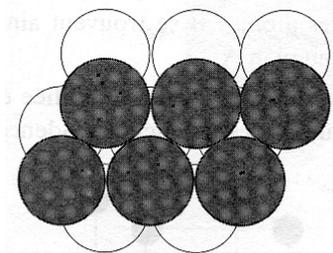


Figure 5 – Schématisation du plan B (**Source** : Angenault (p. 149)).

- **plan C** : enfin, on peut positionner de deux manières le dernier plan sur les creux du plan B. Soit on place les particules dans les creux situés au-dessus des particules du plan A. On obtient alors une structure de type ABA.

Animation – Structure ABA ou hexagonale compacte (clicker sur "ABA Layers").

Soit on place les particules situées dans les creux communs aux plans A et B. On obtient alors une structure de type ABCA.

Animation – Structure ABCA ou cubique faces centrées (clicker sur "ABCA Layers").

Par la suite, on se focalise sur les structures cubiques faces centrées (cfc). Ces structures sont caractérisées par un paramètre de maille a suivant les trois directions et des angles de 90° suivant chaque vecteur de base.

C/ Limites du modèle

La 1^{re} limite du modèle du cristal parfait tient dans la définition du cristal parfait : il est impossible d'obtenir un solide cristallin de dimension infinie. Le modèle n'est donc vrai qu'au cœur du solide, suffisamment loin des bords. En outre, la majorité des solides cristallins possèdent des défauts, qu'ils soient ponctuels (absence d'une particule ou présence d'une autre en trop) ou étendus (écart à la structure cristalline à une plus grande échelle). Ces défauts ont une influence sur les propriétés physicochimiques des cristaux. C'est ce qu'on verra dans la sous-partie II -C/.

II - Cristaux métalliques

Dans un cristal métallique, les "particules" sont des atomes métalliques, qui sont liés entre eux par un certain type de lien covalent, la liaison métallique.

Définition – Liaison métallique : liaison covalente entre des atomes métalliques, ne possédant pas de direction préférentielle du fait de la délocalisation des électrons libres sur l'ensemble du matériau.

A/ Caractéristiques de la maille

Exemple – Le cuivre - Structure cfc de paramètre de maille $a = 0,362$ nm (reprendre l'animation).

On peut caractériser une maille cristalline par un certain nombre de grandeurs :

— la **population** : nombre d'atomes par maille.

On peut dénombrer le nombre d'atomes dans une maille cfc. Les sommets du cube, au nombre de 8, sont partagés entre 8 mailles, et les atomes au milieu des faces, au nombre de 6 sont partagés entre 2 mailles. Alors,

$$p = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad (1)$$

Il y a **quatre** atomes dans une maille cfc.

— la **coordinnence** : nombre de voisins que possède chaque atome.

Pour la déterminer, on reprend les empilements de plans d'atomes. Au sein d'un plan, un atome possède six voisins. Il possède également trois voisins dans le plan au-dessus et trois voisins dans le plan en-dessous. Ainsi, la coordinnence du cuivre dans une structure cfc vaut 12.

— la **compacité** : rapport du volume occupé par les atomes dans une maille sur le volume de la maille :

$$\tau = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} \quad (2)$$

Une structure cfc possède une population de 4. On a donc $V_{\text{atomes}} = 4 \times V_{\text{atome}} = 4 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Cu}}^3$, où r_{Cu} est le rayon métallique du cuivre. On peut relier le rayon métallique et le paramètre de maille a , puisque sur une diagonale, on trouve trois atomes tangents (qui se touchent) donc :

$$d = \sqrt{2} a = 4 r_{\text{Cu}} \quad (3)$$

Alors, la compacité de la structure vaut :

$$\tau = \frac{\frac{16}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74 \quad (4)$$

Il s'agit de la plus grande compacité observée. C'est justement pour cela qu'on dit que la structure cfc est une structure compacte.

La structure de la maille permet également de déterminer une grandeur macroscopique du solide : sa **masse volumique**. Il s'agit du rapport de la masse des atomes dans une maille sur le volume de la maille :

$$\rho = \frac{m_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} \quad (5)$$

Dans une maille cfc, on peut aisément déterminer la masse des atomes dans une maille :

$$m_{\text{atomes}} = 4 \times m_{\text{Cu}} = 4 \times \left(\frac{M_{\text{Cu}}}{\mathcal{N}_A}\right) \quad (6)$$

On en déduit la masse volumique du cuivre : $\rho_{\text{Cu}} = 8\,900 \text{ kg/m}^3$, qui correspond à ce qui est tabulé (de manière générale, les métaux ont une masse volumique de l'ordre de $1\,000 \text{ kg/m}^3$).

| Remarque – Penser à convertir la masse molaire en kg/mol !

B/ Lien avec les propriétés des métaux

1) Propriétés mécaniques

Les métaux sont des matériaux très **tenaces**, ce qui signifie qu'ils résistent bien à la traction. Cette propriété est caractérisée par le **module de Young** E , qui est de l'ordre de 1 GPa pour les alcalins, 10 GPa pour les alcalino-terreux et 100 GPa pour les métaux du bloc d . Ceci est dû à la force de la liaison métallique : elle est plus faible dans les alcalins et les alcalino-terreux que dans les métaux du bloc d .

Les métaux sont également des matériaux **malléables** et **ductiles** : ils se déforment aisément sous l'effet d'une contrainte. On peut expliquer cette propriété à l'aide du modèle du gaz d'électrons libres. Puisque les cations forment un empilement régulier,

le glissement des plans les uns par rapport aux autres ne change globalement pas les interactions autour des atomes : mise à part les atomes à la surface, ils gardent le même nombre de voisin. Le glissement coûte donc peu d'énergie et le métal se déforme en conséquence (figure 6).

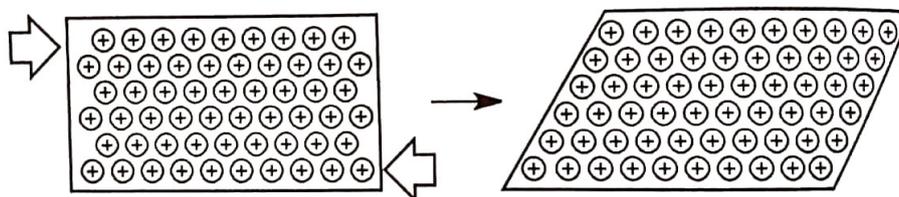


Figure 6 – Déformation d'un métal par glissement des plans les uns sur les autres (Source : Fosset, *Chimie tout-en-un* (p. 662)).

2) Cohésion des solides métalliques

La structure cristalline des métaux permet également de comprendre l'évolution de la masse volumique et de la température de fusion dans le tableau périodique.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux ne forment généralement pas de structures compactes. Leurs masses volumiques sont donc beaucoup plus faibles (de l'ordre de 1 000 kg/m³) que celles des métaux du bloc *d* (de l'ordre de 5 à 10 kg/m³).

Voir en ligne – Evolution de la masse volumique dans la classification périodique (Source : Les éléments chimiques)

En outre, les atomes dans les métaux alcalins et alcalino-terreux sont plus éloignés les uns des autres que dans les métaux du bloc *d*. Cela traduit le fait que l'énergie de la liaison métallique est plus faible dans les premiers (de l'ordre de 100 kJ/mol) que dans les seconds (de 500 à 800 kJ/mol). Nécessairement, la température de fusion des premiers est très faible par rapport à celle des seconds.

Voir en ligne – Evolution de la température de fusion dans la classification périodique (Source : Les éléments chimiques).

C/ Les alliages

1) Sites interstitiels

On sait que la compacité d'une structure cubique face centrée vaut 74%. Cela signifie qu'il y a 26% de vide dans cette structure dite compacte. On peut donc observer des zones particulièrement vides dans la structure cristalline appelées **sites interstitiels**.

Dans une structure cfc, on recense deux types de sites interstitiels :

— les **sites octaédriques**, entourés par six atomes voisins.

Animation – Visualisation des sites octaédriques d'une structure cfc (clicker sur "Octaedral holes view 1" et "Octaedral holes view 2").

On peut déterminer le rayon d'un site octaédrique, également appelé **habitabilité**, à partir du paramètre de maille et du rayon des atomes (par exemple de cuivre) :

$$r_O = \frac{1}{2}(a - 2r_{Cu}) \simeq 0,414 r_{Cu} \quad (7)$$

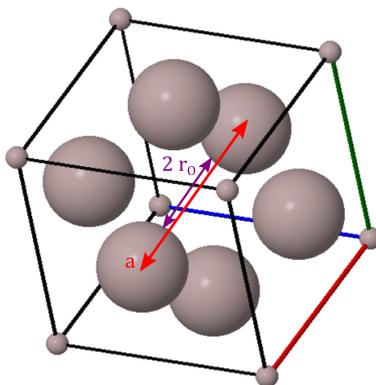


Figure 7 – Visualisation de l'habitabilité d'un site octaédrique (**Source** : ChemTube 3D).

— les **sites tétraédriques**, entourés par quatre atomes voisins.

Animation – Visualisation des sites tétraédriques d'une structure cfc (clicker sur "Tetraedral holes").

2) Description des alliages

Définition – **Alliage** : association de plusieurs composés dont au moins un est un métal.

On considère un alliage composé majoritairement d'un composé métallique A et d'un composé minoritaire (métallique ou non) B. On distingue deux types d'alliages :

— les **alliages de substitution** : B occupe des positions de A dans la maille cristalline, de manière aléatoire. Ceci n'est possible que si A et B ont des tailles, des électronégativités et des structures cristallines proches.

Exemple – Le cuivre ($\chi(\text{Cu}) = 1,75$ sur l'échelle d'Allred, $r_m(\text{Cu}) = 128$ pm, structure cfc) et l'or ($\chi(\text{Cu}) = 1,42$ sur l'échelle d'Allred, $r_m(\text{Cu}) = 144$ pm, structure cfc) forment un alliage de substitution Cu_3Au de structure cfc.

— les **alliages d'insertion** : B occupe les **sites interstitiels** de la maille cristalline de A. Cela n'est possible que si B est très petit devant A, ce qui implique généralement que B n'est pas métallique (il peut s'agir de carbone, d'hydrogène, de bore d'azote, ...).

Exemple – Les aciers sont des alliages de fer et de carbone, où la composition en carbone est comprise entre 0 et 2% en masse.

3) Modification des propriétés des métaux

Source – Fosset (p. 690).

La non-homogénéité de l'alliage par rapport au corps pur métallique a une influence sur la liaison métallique, et donc sur les propriétés du matériau.

Dans l'industrie, on privilégie l'utilisation de l'acier plutôt que du fer pur car il est moins malléable et ductile. La présence d'atomes dans les sites interstitiels empêche la structure de pouvoir beaucoup se déformer.

Il est également possible d'améliorer la résistance de l'acier à la corrosion par ajout d'autres atomes métalliques (chrome, molybdène, nickel). L'alliage obtenu par ajout de chrome (plus de 10,5% en masse) est appelé inox ou acier inoxydable. Sa résistance à la corrosion est due à la passivation du métal par des couches d'oxydes mixtes de fer et de chrome. Cela n'aurait pas pu être possible sans l'ajout de chrome car l'oxyde de fer seul n'est pas passivant (il ne forme pas de couche uniforme).

III - Solides ioniques

A/ Modèle du cristal ionique

Dans le modèle du cristal ionique, les ions sont considérés comme des sphères dures immobiles possédant une charge définie. Les structures ioniques correspondent de plus à une énergie minimale. Il y a électroneutralité de la structure, c'est-à-dire autant de charges positives que de charges négatives, tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique, dans une maille.

Le fait que les électrons sont localisés sur les ions permet d'expliquer le caractère isolant des solides ioniques : il n'y a pas de mouvement de charges.

B/ Cohésion du solide ionique

La cohésion du cristal ionique est due à la contribution d'une force coulombienne attractive entre les charges de signes opposées et de forces répulsives, coulombienne entre les charges de même signe et également entre les nuages électroniques. L'énergie de cohésion est alors très élevée (de l'ordre de 800 kJ/mol), ce qui explique la température de fusion élevée des solides ioniques.

On peut considérer qu'il y a tangence entre les ions de charges opposées mais pas entre les ions de même charge. On comprend alors pourquoi les solides ioniques sont très fragiles : une contrainte peut mettre en vis-à-vis des charges de même signe et donc rompre la cohésion du cristal.

On peut alors relier les rayons ioniques des ions au paramètre de maille grâce à la condition de tangence. On considère le chlorure de sodium NaCl, qui cristallise dans une

double structure cfc : les ions sodium occupent tous les sites octaédriques de la maille cfc des chlorures. La condition de tangence donne :

$$a = 2 r_+ + 2 r_- = 566 \text{ pm} \quad (8)$$

On peut en outre vérifier que deux cations ou deux anions ne se touchent pas. Pour cela, on considère la demi-diagonale d'une face :

$$\sqrt{2} a = 800 \text{ pm} \quad (9)$$

C'est bien supérieur à $2 r_+$ ou $2 r_-$.

Données

- $r(\text{Na}^+) = 102 \text{ pm}$;
- $r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$.

Remarque – On peut définir la **règle des rayons ioniques** pour déterminer aisément la structure d'un cristal ionique à partir du rayon des rayons du cation et de l'anion (HP).

IV - Solides covalents et moléculaires

A/ Interactions en jeu

On peut trouver un certain nombre d'interactions au sein d'un solide covalent ou moléculaire :

- des liaisons covalentes, qui définissent les solides covalents. ex : les formes allotropiques du carbone (graphène, diamant, ...)
- des liaisons hydrogène. ex : les formes de la glace ;
- des interactions de van der Waals. ex : diiode.

Ces deux premières interactions sont directives, ce qui influe fortement la structure ionique. Les deux dernières sont de faibles énergie, ce qui explique les faibles températures de fusion des cristaux moléculaires.

B/ Le graphite et le diamant : des formes allotropiques du carbone

Animation – Visualisation des formes allotropiques du carbone.

Diamant Le diamant présente une structure cfc dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés par des atomes de carbone. Tous les atomes de carbone sont tétracoordinés et les angles entre deux liaisons font donc 109° .

Cette structure cristalline reposant sur des liaisons covalentes explique la très grande dureté du diamant. Il est le solide le plus dur sur l'échelle de Mohs (graduée de 1 à 10)

et est utilisé pour façonner un grand nombre de matériau dans l'industrie. Le diamant est également un isolant électrique ($\sigma = 10^{-14}$ S/cm).

Le graphite La structure du graphite est quant à elle très différente de tout ce qui a été présenté jusqu'alors. Elle est constituée de plans parallèles de type ABA. La maille du graphite est alors hexagonale.

Si au sein d'un plan les liaisons sont covalentes et les atomes trivalents, les différents plans sont liés par des interactions de van der Waals. Les plans peuvent donc aisément glisser les uns par rapport aux autres : le graphite est très friables (dureté entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs) et c'est pourquoi il est utilisé dans les crayons à papier. La structure des plans nous fait comprendre que les électrons sont délocalisés sur l'ensemble du plan. Il s'agit donc d'un excellent conducteur électrique au sein d'un plan ($\sigma = 25 \times 10^3$ S/m dans un feuillet contre $\sigma = 25$ S/m perpendiculairement aux feuillets).

Conclusion

Le solide cristallin peut être considéré comme l'association d'un réseau et d'un motif. L'unité élémentaire que l'on étudie est donc la maille et peut être décrite par un certain nombre de grandeurs : population, coordinence, compacité, habitabilité, ...

A partir de la structure d'une maille, on peut remonter à un certain nombre de propriétés d'un solide cristallin, qu'il soit métallique, ionique, covalent ou moléculaire.