

Chapitre 4 : le solide cristallin

1. Modèle du cristal parfait

1.1. Généralités

Parmi les trois états de la matière, l'état solide correspond à l'état le plus ordonné où les entités (atomes, ions ou molécules) sont fortement liées entre elles et rangées suivant une périodicité tridimensionnelle.

On peut toutefois différencier :

- les solides cristallins : assemblage régulier sur de larges domaines à l'échelle microscopique
- les solides amorphes ou vitreux (comme le verre)

On se limite dans ce chapitre aux solides cristallins.

Parmi les solides cristallins, on trouve :

- les cristaux métalliques : composés d'atomes correspondant à des éléments chimiques métalliques (68 des 90 éléments naturels sont des métaux)
- les cristaux ioniques : composés d'ions de signe contraire (exemple : NaCl est un assemblage d'ions Na^+ et d'ions Cl^-)
- les cristaux covalents : moins fréquents que les précédents ; composés d'atomes non métalliques (exemples : le graphite et le diamant)
- les cristaux moléculaires : assemblage de molécules (exemple : la glace)

1.2. Présentation du modèle

On appelle cristal parfait un ensemble d'entités empilées régulièrement dans l'espace. La connaissance d'une partie élémentaire, appelé maille du réseau cristallin, permet alors par répétition périodique tridimensionnelle d'obtenir le cristal parfait, supposé sans défaut et de dimension infinie.

Le cristal parfait est donc un état d'ordre absolu.

Dans la réalité, un cristal présente des défauts (absence ou déplacement d'entités ponctuel ou sur une longue distance). La structure est le plus souvent polycristalline : le solide est constitué de monocristaux assez proches d'un cristal parfait mais liés entre eux de façon irrégulière.

1.3. Description d'un cristal parfait

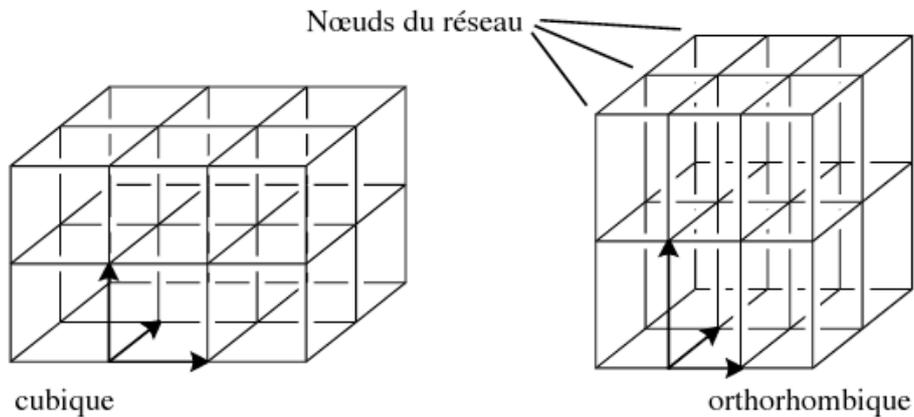
Décrire un cristal parfait, c'est donner sa structure cristalline c'est-à-dire donner son motif et le réseau.

Un cristal parfait présente toujours une périodicité dans l'espace. Celle-ci peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle. On peut alors définir suivant le cas, deux ou trois vecteurs, (\vec{a}, \vec{b}) ou $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, tels que toute opération de translation de vecteur

$$\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} \quad \text{ou} \quad \vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

avec $(u, v, w) \in \mathbb{Z}$, laisse le cristal inchangé.

On appelle réseau l'ensemble des points, appelés noeuds, déduits les uns des autres par des opérations de translation qui superpose le cristal à lui-même.



On appelle motif la plus petite association d'entités discernable qui se répète périodiquement par translation (dans les trois directions). Elle peut être constituée d'une ou plusieurs particules (atomes, molécules ou ions).

On appelle maille du cristal le parallépipède défini par les trois vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$.

1.4. Les réseaux cristallins

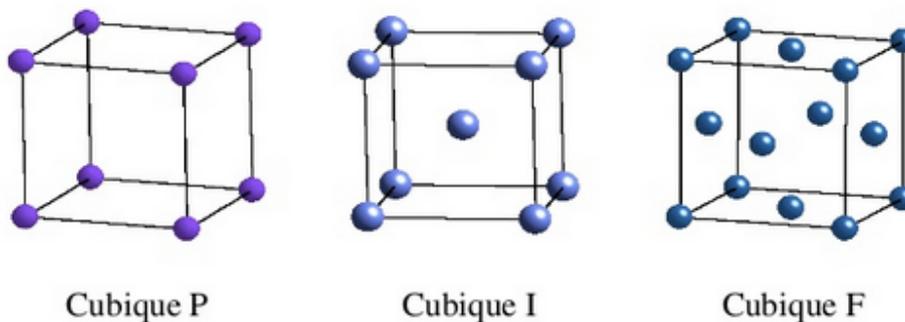
Il existe sept types de réseaux, dits simples ou primitifs. Ceux-ci diffèrent les uns des autres par la donnée des vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. On retiendra principalement le réseau cubique (noté c) pour lequel on a :

$$\begin{cases} \|\vec{a}\| = \|\vec{b}\| = \|\vec{c}\| \\ \vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{a} \cdot \vec{c} = \vec{b} \cdot \vec{c} = 0 \end{cases}$$

Dans ce cas, une maille du cristal est un cube d'arête égale à a qu'on appelle alors le paramètre de maille.

A partir de ces réseaux simples, on déduit des réseaux dérivés appelés réseaux de Bravais. La famille des réseaux cubiques comportera ainsi trois modes de réseaux :

- le mode P (comme primitive) appelé cubique simple
- le mode I (comme internal) appelé cubique centré
- le mode F (comme face-centered) appelé cubique faces centrées



1.4. Caractéristiques d'une maille

On considère une maille d'arête égale à a . Celle-ci est définie par la donnée de différentes caractéristiques :

- la population N : on appelle population le nombre de motif appartenant en propre à la maille

Pour ce calcul, on utilise les règles suivantes :

- un motif placé au sommet du cube compte pour $\frac{1}{8}$
- un motif placé au centre d'une face compte pour $\frac{1}{2}$
- un motif placé au centre du cube pour 1

On obtient ainsi :

- $N(cP) = 1$
- $N(cI) = 2$
- $N(cF) = 4$

- la coordinence (ou indice de coordination) ic : on appelle coordinence le nombre de plus proches voisins d'un motif fixé

On trouve :

- $ic(cP) = 6$ (6 plus proches voisins à la distance a)
- $ic(cI) = 8$ (8 plus proches voisins à la distance $\frac{a\sqrt{3}}{2}$) : chaque motif est au centre d'un cube dont les huit sommets constituent les huit plus proches voisins
- $ic(cF) = 12$ (12 plus proches voisins à la distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$) : chaque motif est à l'intersection de douze faces dont les centres sont occupés par les douze plus proches voisins

- la compacité C : on appelle compacité l'occupation relative de la maille par la matière vis à vis du volume offert

Afin d'illustrer les calculs de compacité, on considère le cas d'un motif constitué d'un atome et on se limitera au cas des réseaux cubiques.

Si le motif ne comporte qu'un atome de rayon r , la compacité aura pour expression

$$C = \frac{N \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)}{V_{\text{maille}}}$$

où N est la population de la maille. On peut par ailleurs déduire le rayon r des paramètres cristallins en supposant que deux sphères voisines son en contact.

Pour les réseaux cubiques, on obtient ainsi :

- $C(cP)$: on trouve $N(cP)=1$ et $V_{maille} = a^3$; les atomes placés aux extrémités d'une arête du cube se touchent dont :

$$2r = a$$

$$\text{Soit : } r(cP) = \frac{a}{2}$$

$$C(cP) = \frac{4\pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{3a^3} = \frac{\pi}{6} \approx 52\%$$

- $C(cI)$: on trouve $N(cI)=2$ et $V_{maille} = a^3$; les atomes placés le long de la diagonale du cube se touchent dont :

$$4r = \sqrt{3}a$$

$$\text{Soit : } r(cI) = \frac{\sqrt{3}a}{4}$$

$$C(cI) = \frac{2 \times 4\pi \left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^3}{3a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \approx 68\%$$

- $C(cF)$: on trouve $N(cF)=4$ et $V_{maille} = a^3$; les atomes placés le long de la diagonale d'une face du cube se touchent dont :

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

$$\text{Soit : } r(cF) = \frac{\sqrt{2}a}{4}$$

$$C(cF) = \frac{4 \times 4\pi \left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^3}{3a^3} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \approx 74\%$$

Dans la famille des réseaux cubiques, le mode F (cubique faces centrées) possède donc le meilleur taux d'occupation de la maille.

- la masse volumique ρ : ramené à une maille, elle est définie comme le rapport de la masse d'une maille par son volume

2. Métaux et cristaux métalliques

2.1. Définitions et propriétés

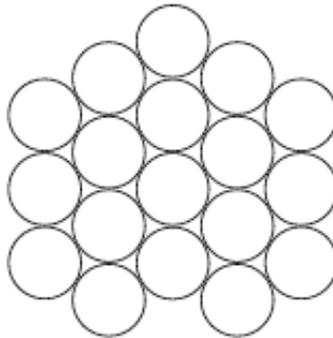
On appelle cristal métallique des cristaux obéissant au modèle des sphères dures : les atomes métalliques sont assimilés à des sphères dures de rayon r ; les forces de cohésion s'exercent de manière uniforme, dans toutes les directions. Les structures obtenues présentent alors une forte compacité.

Les métaux présentent les propriétés suivantes :

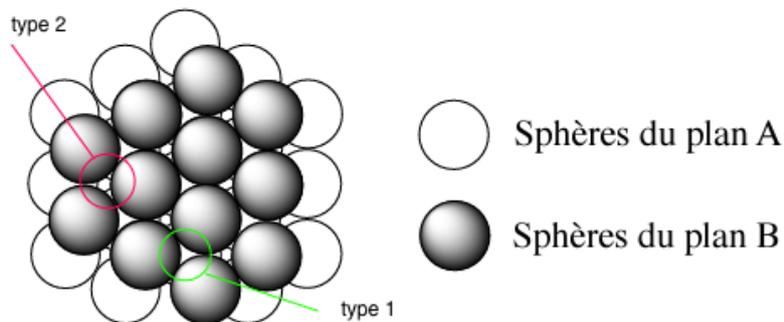
- mécaniques : friabilité (ils peuvent être transformés en poudre), ductilité (ils peuvent être étirés sous forme de fils), malléabilité (ils peuvent en faire des feuillets)
- optiques : ils sont opaques et réfléchissent la lumière
- électriques : ce sont de très bons conducteurs

2.2. Assemblages compacts de sphères dures

Considérons un ensemble d'atomes identiques. L'occupation maximale d'un plan *A* ne peut être réalisée que d'une manière : chaque atome est en contact de 6 voisins formant un hexagone.



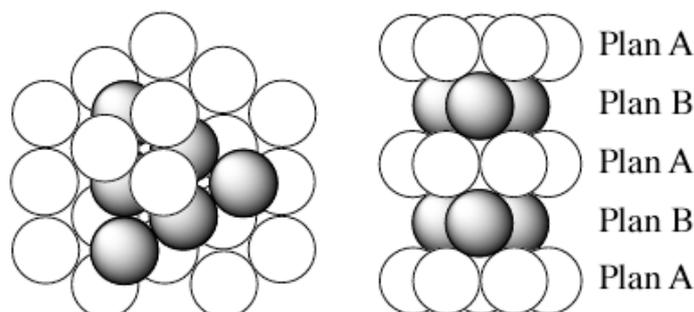
Si on veut superposer à ce plan *A* une nouvelle couche d'atome constituant un plan *B*, il faut placer chaque nouvel atome au centre d'un triangle formé par trois atomes du premier plan.



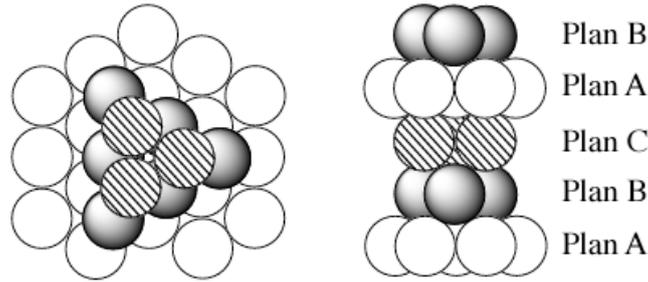
On remarque alors que seule la moitié des triangles du plan *A* ont leurs centres recouverts. Les triangles formés par les atomes du plan *B* présentent soit un centre laissant apparaître le centre non recouvert d'un triangle du plan *A* (type 2) soit un centre à la verticale d'un atome du plan *A* (type 1).

La superposition d'une troisième couche laisse donc deux possibilités :

- on place les atomes afin de recouvrir les centres de type 1

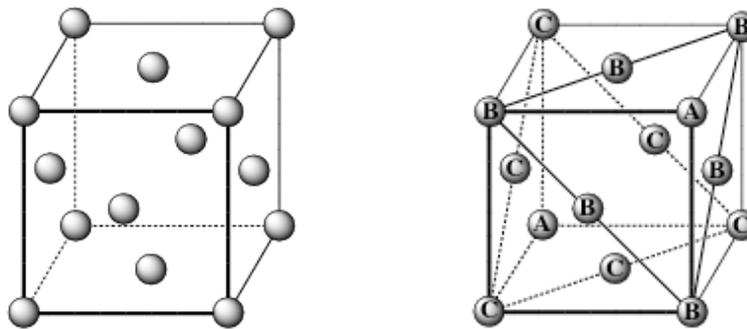


- on place les atomes afin de recouvrir les centres de type 2

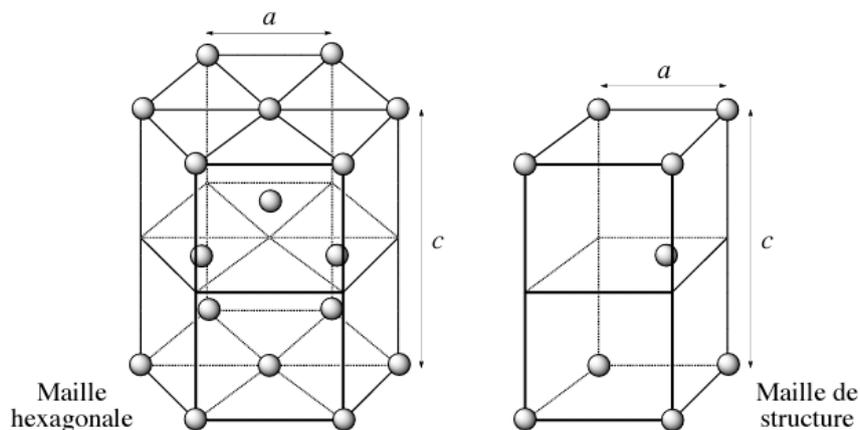


Ces deux assemblages de sphères dures sont les seuls qui permettent d'obtenir une compacité maximale. Les structures obtenues sont :

- la structure cubique faces centrées (A-B-C-A-B-C)



- la structure hexagonale compact (A-B-A-B)



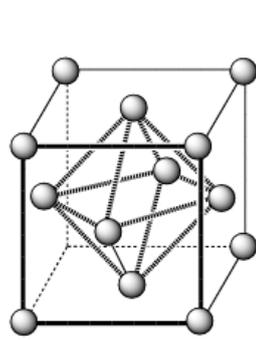
2.3. Sites interstitiels

L'espace offert par une maille n'est pas occupé en totalité. Il subsiste ainsi des cavités vides, appelées sites, où des atomes d'un autre élément peuvent être insérés. Ceci donne naissance aux alliages.

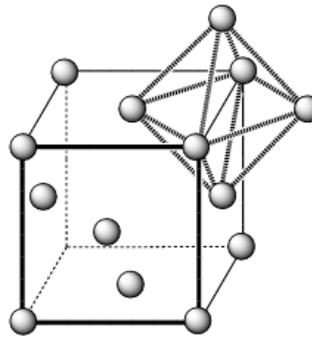
Seuls les sites interstitiels de la structure cubique faces centrées sont au programme. Ceux-ci sont de deux types :

- les sites octaédriques : ils sont situés au centre de la maille et au milieu de chaque arête. Le nombre de site octaédrique en propre à la maille est donc de :

$$1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$$

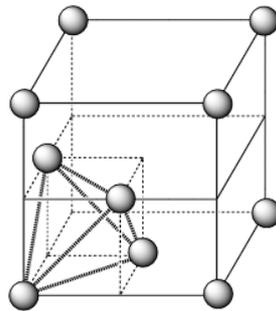


Site octaédrique central



Site octaédrique latéral

- les sites tétraédriques : ceux-ci correspondent aux centres des huit cubes d'arête $\frac{a}{2}$ constituant la maille d'arête a . On en dénombre donc huit par maille.



Il est nécessaire de connaître la taille d'un site interstitiel c'est-à-dire évaluer le rayon du plus gros atome pouvant être inséré dans le site. Pour le calcul, on notera r le rayon des atomes du cristal métallique et r_0 celui des atomes étrangers.

- Taille d'un site octaédrique : les atomes suivant une arête de la maille sont en contact ; on a donc :

$$a = r + 2r_0 + r \Leftrightarrow r_0 = \frac{a}{2} - r$$

- Taille d'un site tétraédrique : l'atome étranger au centre d'un cube d'arête $\frac{a}{2}$ est en contact chaque atome du tétraèdre ; on a donc :

$$\frac{\sqrt{3}}{4}a = r + r_T \Leftrightarrow r_T = \frac{\sqrt{3}}{4}a - r$$

Or, la condition de contact des atomes métalliques suivant une diagonale d'une face de la maille implique :

$$4r = \sqrt{2}a \Leftrightarrow a = 2\sqrt{2}r$$

On obtient finalement :

- pour un site octaédrique :

$$r_0 = (\sqrt{2} - 1)r$$

- pour un site tétraédrique :

$$r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) r$$

2.4. La liaison métallique

La liaison métallique peut être décrite de la manière suivante :

- des ions positifs du métal (lourds et donc immobiles) occupent les noeuds du réseau et sont liés entre eux par des liaisons covalentes localisées.
- les électrons libres peuvent se déplacer dans le champ des cations métalliques et sont ainsi délocalisés sur l'ensemble de la structure.

Les électrons libres sont responsables de la bonne conduction électrique et thermique des métaux.

La liaison métallique est donc un cas particulier de liaison covalente. Son énergie est de l'ordre de $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. Solides ioniques

Un cristal ionique est un assemblage électriquement neutre de cations positifs et d'anions négatifs.

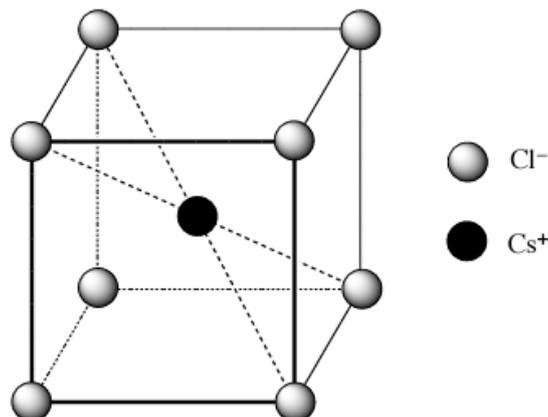
$$pC^{m+} + qA^{n-} = C_p A_q$$

l'électroneutralité imposant $p \times m = q \times n$.

Tout comme pour les cristaux métalliques, on adopte le modèle des sphères dures. Chaque type d'ions occupe les noeuds d'un réseau. On a donc un double réseau. En général, le rayon des anions (r_-) est supérieur à celui des cations (r_+). De ce fait, on décrit un cristal ionique par le réseau des anions, appelé réseau hôte, les cations occupant quant à eux certains sites interstitiels.

On retiendra essentiellement trois structures que l'on retrouve souvent :

- la structure type CsCl dite (8,8) : les anions constituent un réseau hôte cubique, le cation étant placé au centre du cube



On a alors :

- nombre d'anions : $N_- = 8 \times \frac{1}{8} = 1$
- nombre de cations : $N_+ = 1$
- $ic(\text{Cl}^-) = 8$ et $ic(\text{Cs}^+) = 8$

- le contact anion-cation suivant la diagonale du cube implique : $r_- + r_+ = \frac{\sqrt{3}a}{2}$ tandis que le cas limite de contact des anions suivant un côté du cube implique : $2r_- \leq a$. En notant $x = \frac{r_+}{r_-} \leq 1$ et en effectuant le rapport membre à membre des deux conditions, on a :

$$\frac{1}{2}(1+x) \geq \frac{\sqrt{3}}{2} \Leftrightarrow x \geq \sqrt{3}-1=0,732$$

On aura donc une structure (8,8) si :

$$0,732 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$$

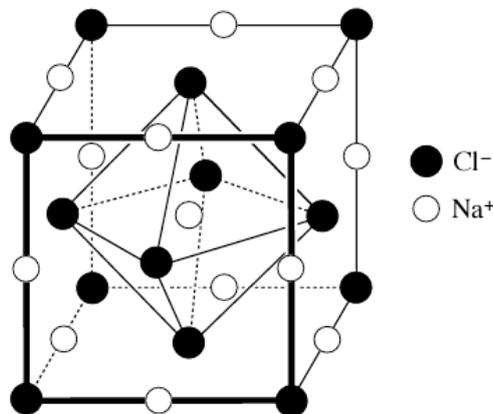
- la compacité a pour expression :

$$C = \frac{\frac{4\pi}{3}(r_-^3 + r_+^3)}{a^3} = \frac{4\pi}{3} \frac{r_-^3}{a^3} (1+x^3)$$

la valeur limite est calculée avec la situation extrême $(x,a) = (0,732, 2r_-)$ soit

$$C \leq 0,73$$

- le structure type NaCl dite (6,6) : on a une structure de type cF pour les anions avec occupation des sites octaédriques par les cations.



On a alors :

- nombre d'anions : $N_- = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$
- nombre de cations : $N_+ = 1 + \left(12 \times \frac{1}{4}\right) = 4$
- $ic(\text{Cl}^-) = 6$ et $ic(\text{Na}^+) = 6$
- le contact anion-cation suivant un côté du cube implique : $r_- + r_+ = \frac{a}{2}$ tandis que le cas limite de contact des anions suivant une diagonale d'une face implique : $4r_- \leq \sqrt{2}a$. En effectuant le rapport membre à membre des deux conditions, on a :

$$\frac{1}{2}(1+x) \geq \frac{1}{\sqrt{2}} \Leftrightarrow x \geq \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

On aura donc une structure (6,6) si :

$$0,414 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0,732$$

remarque : pour des raisons électrostatiques, au-delà de 0,732, le cristal préfère une structure (8,8).

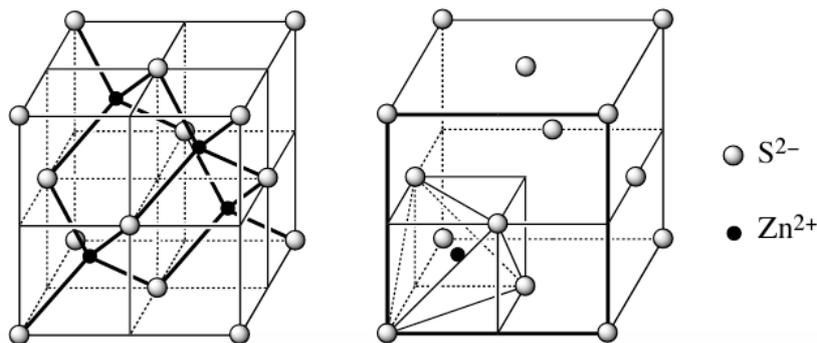
- la compacité a pour expression :

$$C = \frac{4 \times \frac{4\pi}{3} (r_-^3 + r_+^3)}{a^3} = \frac{16\pi}{3} \frac{r_-^3}{a^3} (1+x^3)$$

la valeur limite est calculée avec la situation extrême $(x,a) = \left(0,414, \frac{4r_-}{\sqrt{2}}\right)$ soit

$$C \leq 0,79$$

- la structure de type blende ZnS dite (4,4) : on a une structure de type cF pour les anions, la cations occupant un site tétraédrique sur deux



On a alors :

- nombre d'anions : $N_- = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$

- nombre de cations : $N_+ = 4 \times 1 = 4$

- $ic(S^{2-}) = 4$ et $ic(Zn^{2+}) = 4$

- le contact anion-cation suivant la diagonale du cube implique : $r_- + r_+ = \frac{\sqrt{3}a}{4}$ tandis que le cas limite de contact des anions suivant une diagonale d'une face implique : $4r_- \leq \sqrt{2}a$. En effectuant le rapport membre à membre des deux conditions, on a :

$$\frac{1}{4}(1+x) \geq \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \Leftrightarrow x \geq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0,225$$

On aura donc une structure (4,4) si :

$$0,225 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0,414$$

remarque : pour des raisons électrostatiques, au-delà de 0,414 , le cristal préfère une structure (6,6).

- la compacité a pour expression :

$$C = \frac{4 \times \frac{4\pi}{3} (r_-^3 + r_+^3)}{a^3} = \frac{16\pi}{3} \frac{r_-^3}{a^3} (1+x^3)$$

la valeur limite est calculée avec la situation extrême $(x,a) = \left(0,225, \frac{4r_-}{\sqrt{2}}\right)$ soit

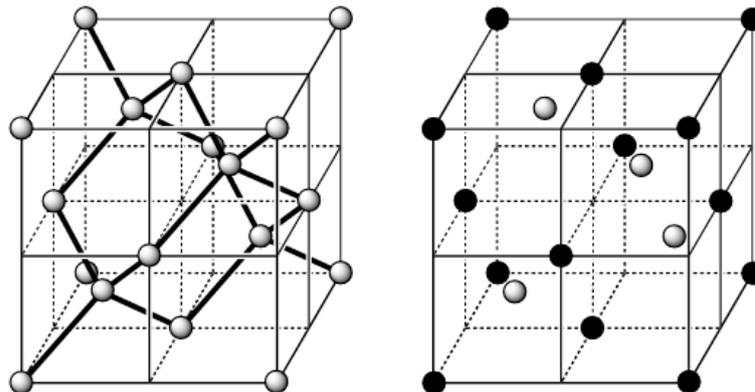
$$C \leq 0,75$$

4. Solides covalents et moléculaires

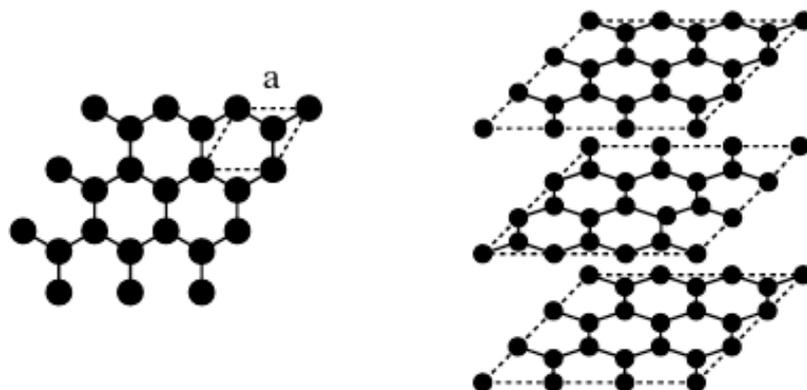
Dans ce type de cristaux, les noeuds du réseau sont occupés par des atomes identiques ou par des groupements d'atomes.

On peut distinguer trois types de cristaux covalents suivant la nature de l'édifice :

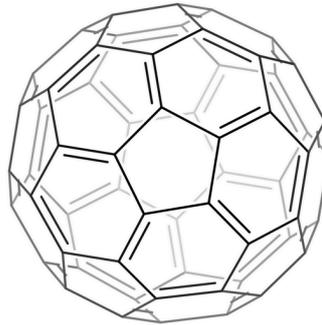
- structures tridimensionnelles
exemple : le diamant a une structure cF avec occupation d'un site tétraédrique sur deux par un atome de carbone.



- structures en feuillets
exemple : le graphite a une structure hexagonale mais non compacte d'où la caractère très friable



- structures linéaires
exemple : les fullerènes : molécules polycycliques fermées dont la plus célèbre est le footballène C_{60} .



Dans un cristal covalent, les atomes ou groupements d'atomes (macromolécules) s'associent entre eux par liaison covalente.

Dans une cristal moléculaire, les noeuds du réseaux sont occupés par des molécules simples, ces molécules ayant la même géométrie et la même structure qu'à l'état gazeux. Au sein des molécules, on trouve des liaisons covalentes. La cohésion intermoléculaire est assurée quant à elle par des liaisons plus faibles : liaisons de Van der Waals ou liaisons hydrogène.

Par exemple, à $0^{\circ}C$ et à $P = 1 \text{ bar}$, l'eau cristallise dans une structure hexagonale où chaque molécule d'eau est liée à quatre voisins par des liaisons hydrogène. Dans les figures ci-dessous, seuls les atomes d'oxygène sont représentés.

