

# Architecture de la matière-Solides cristallins

Déjà vu : états de la matière

On distingue pour l'état solide :

- solide cristallin : *régularité géométrique*
- solide amorphe ou vitreux : *pas d'arrangements remarquables des atomes*  
*ex: le verre*

On se limite ici aux solides cristallins dont l'organisation sera parfaitement régulière. La connaissance d'une partie élémentaire dite *maille du réseau cristallin* permet alors par répétition périodique tridimensionnelle d'obtenir le cristal parfait. C'est un état d'*ordre absolu*.

Il existe des

- |                           |   |                              |                        |
|---------------------------|---|------------------------------|------------------------|
| - cristaux métalliques :  | atome                                   | fer Fe                       | interaction électrique |
| - cristaux ioniques :     | ions                                    | sel $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ |                        |
| - cristaux covalents :    | atome $\rightarrow$ liaisons covalentes | mine de carbone C            |                        |
| - cristaux moléculaires : | molécules                               | neige $\text{H}_2\text{O}$   |                        |

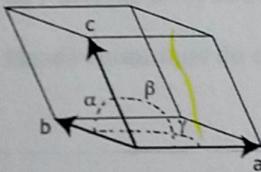
Rq : lorsqu'un corps pur peut exister à l'état solide sous plusieurs variétés cristallines, on dit qu'il présente le *phénomène d'allotropie*, on parle de *variétés allotropiques*

Exemple : *fer*

## I-Définitions

### 1) Vocabulaire

**Maille** : c'est l'unité de base à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal en faisant subir à celle-ci différentes translations suivant les directions des trois axes cristallins



On décrit ce parallélépipède en connaissant les longueurs a b et c ainsi que les angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Le volume de ce parallélépipède est

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$$

*d'iners mondains*

**Nœuds** : on simplifie la description de la maille en remplaçant les entités par des points appelés nœuds.

**Réseau** : un réseau cristallin est l'arrangement tridimensionnel des nœuds.

**Motif** : c'est la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation.

Ex : *atome, ion, molécule*

### Conclusion

Connaître une structure cristalline, c'est connaître le *réseau cristallin* et le motif.

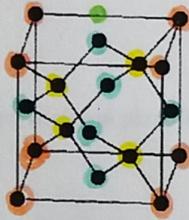
Il existe sept types de réseau. On limitera notre étude à des formes simples.

### 2) Caractéristiques des réseaux cristallins

**Population ou multiplicité** : c'est le nombre de motifs par maille. Notée  $N$

Attention :

- si un motif est sur un **sommet**, il compte pour  $\frac{1}{8}$
- si un motif est sur une **face**, il compte pour  $\frac{1}{2}$
- si un motif est sur une **arête**, il compte pour  $\frac{1}{4}$
- si un motif est à **l'intérieur**, il compte pour  $1$



*Bolzono-Weierstraß*

**Compacité** : elle est égale au rapport entre le volume réellement occupé et le volume de la maille. i.e. le *tx d'occupation de la matière*.

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}} \quad \text{en \%}$$

où  $r$  désigne le rayon des atomes ou des ions assimilés à de petites sphères dures.

**Masse volumique du cristal :**

$$\rho = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot V_{\text{maille}}}$$

où  $M$  est la masse molaire

*don :*

$$\rho = \frac{m}{V_{\text{maille}}} = \frac{n \cdot M}{N_A \cdot V_{\text{maille}}} = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot V_{\text{maille}}}$$

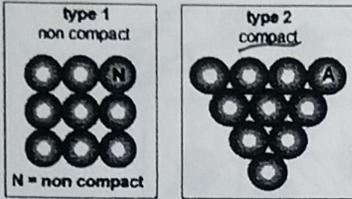
## II-Cristaux métalliques

### 1) Assemblages compacts de sphères identiques

Chaque sphère représente un atome métallique, on les place de façon à ce que le volume occupé soit le plus compact (moins d'espace inoccupé) possible :

On place ces sphères dans un plan A :

Emplacements dans le plan

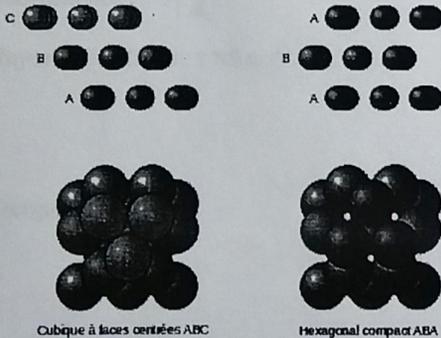


Seule la configuration de droite est compacte.

Puis on souhaite mettre un autre plan B en minimisant la place perdue :



Pour placer le troisième plan, il existe deux solutions :

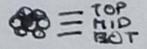


Ces deux types d'empilement donnent deux structures différentes que l'on détaille ci dessous.

voir : [http://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic\\_ch11/co/observer\\_ch11\\_03.html](http://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic_ch11/co/observer_ch11_03.html)

Rq-déf : **coordinnence** : c'est le nombre de plus proches voisins.

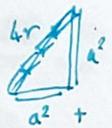
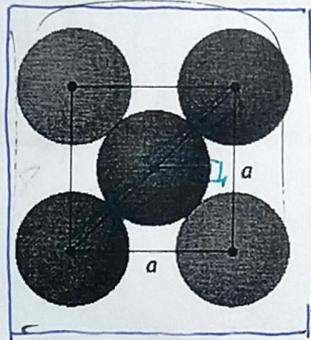
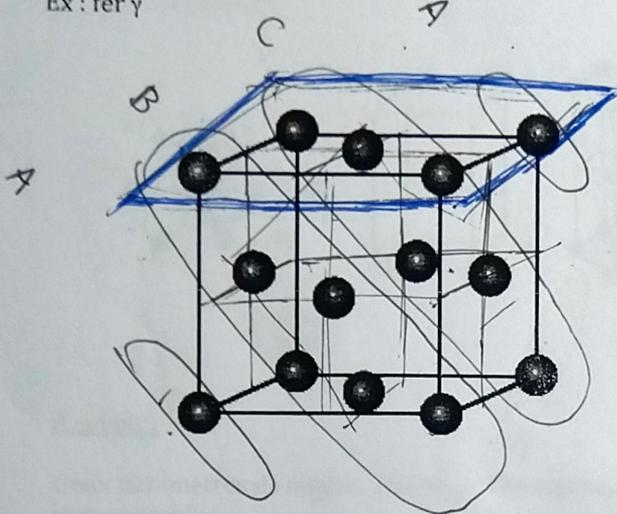
Dans les cas ci-dessus elle vaut : 12



2) Structure cubique à face centrée CFC

Provient de l'arrangement ABCABC

Ex : fer  $\gamma$



A savoir :

Un seul paramètre de la maille : a

Population :  $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

Coordinance : 12

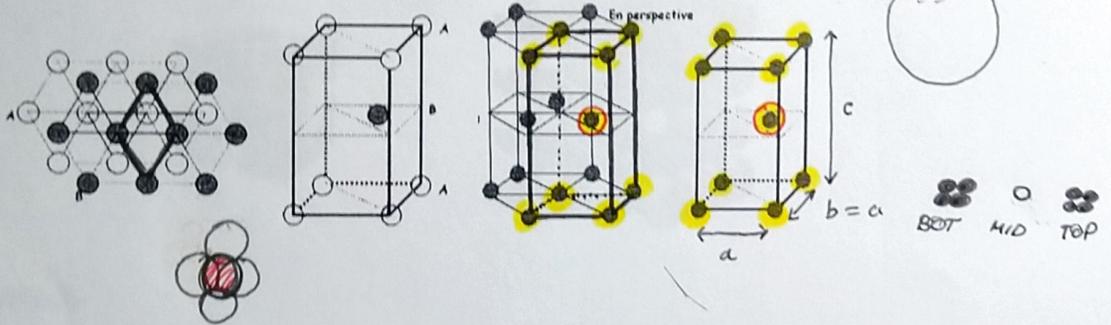
Rayon métallique : r tel que  $4r = \sqrt{2}a$  d'après Pythagore

Compacité :  $C = \frac{N \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}} = \frac{N \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \dots = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74\% !$

Masse volumique :

### 3) Structure hexagonale compacte : HC

Provient de l'arrangement ABAB  
Ex : magnésium



#### A savoir :

Deux paramètres de maille :  $a$  arête de l'hexagone,  $c=2h$  : distance entre deux plans superposables.

Population :  $N = 6 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2 \neq 9$  ← mdr j'avais mis ça lol,  $\frac{1}{8} \times 8 = 8$

Coordinnence : 12

Rayon métallique :  $r$  tel que :  $a = 2r$

Compacité :

-volume :  $V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$ , avec  $b=a$ . On peut montrer que  $c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a$

$$\begin{aligned} V &= (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} = 2 \|\vec{a}\| \frac{\|\vec{c}\|}{\|\vec{c}\|} \cdot \vec{c} \quad \text{car } \|\vec{a}\| = \|\vec{b}\| \text{ et } \vec{a} \wedge \vec{b} \parallel \vec{c} \\ &= \|\vec{a}\| \|\vec{b}\| |\sin(\vec{a}, \vec{b})| \cdot \|\vec{c}\| \times 1 \\ &= 2r \cdot 2r \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 2\sqrt{\frac{2}{3}}a \\ &= 4r^2 \sqrt{2}a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 8r^3 \sqrt{2} \end{aligned}$$

Masse volumique :

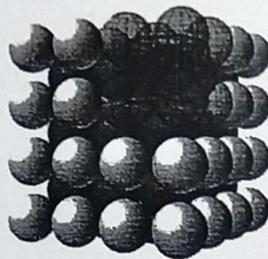
$$\rho = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{V} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{8r^3 \sqrt{2}} =$$

$$\rho = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot V} = \frac{2 \cdot M}{N_A \cdot 8r^3 \sqrt{2}}$$

#### 4) Structure cubique centrée: CC

Les métaux peuvent aussi cristalliser suivant un réseau cubique centré

Ex : fer  $\alpha$



#### A savoir :

Un paramètre de maille : a

$$\text{Population : } N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

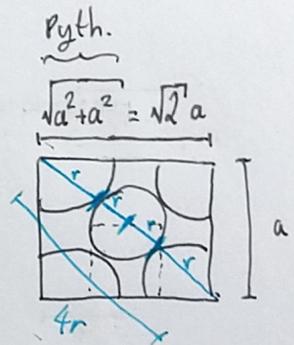
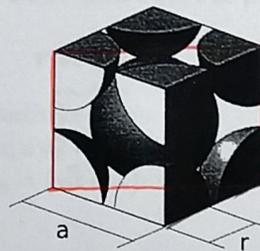
Coordinnence : 8

Rayon métallique : r tel que :

$$(\sqrt{2}a)^2 + a^2 = (4r)^2$$

$$\text{ie } 3a^2 = 8r^2$$

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



Compacité :

$$C = \frac{N \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}} = \dots = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 68\%$$

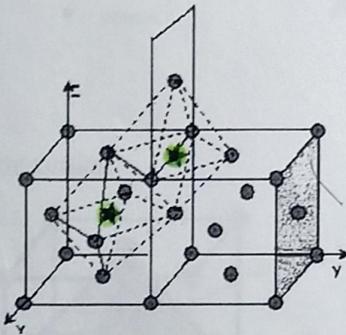
Masse volumique :

5) Existences de sites

Dans les structures compactes étudiées (CFC, HC) on a trouvé des compacités de 74%.  
Il reste donc 26% d'espace inoccupé. Dans ces cavités on peut y placer d'autres atomes :  
on obtient des **alliages d'insertion**.

Localisons et dénombrons ces sites :

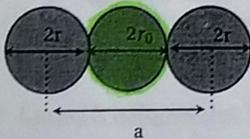
a) sites octaédriques de la structure CFC



Le milieu de chaque arête constitue un site octaédrique (entouré de 6 atomes)  
Les sites octaédriques sont donc : le centre et le milieu de chaque arête.

Il y en a 13

Habitabilité : c'est la valeur maximale du rayon  $r_0$  d'une sphère que l'on peut placer au centre de la cavité sans déformer la structure.



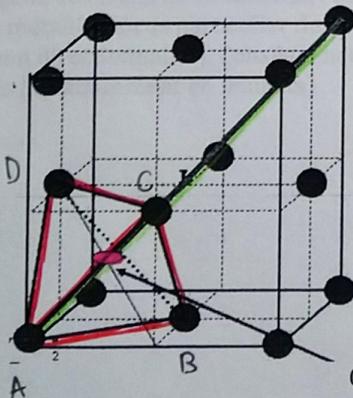
$$r + 2r_0 + r$$

Ainsi:  $2r + 2r_0 = a$

Or,  $a\sqrt{2} = 4r$ , on a :

$$r_0 = (\sqrt{2} - 1)r = 0,414r$$

b) sites tétraédriques de la structure CFC



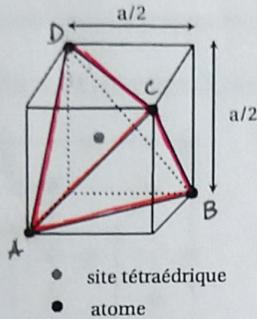
On découpe le cube en 8 petits cubes.  
Pour celui en bas à gauche, le centre est équidistant de 4 atomes. Il est donc au centre d'un tétraèdre.

Les sites tétraédriques sont les centres des 8 cubes élémentaires d'arête  $a/2$

Centre du tétraèdre

sol. en traj. circulaires  
 $\left. \begin{matrix} w \\ E_c \\ E_m \end{matrix} \right\} \text{ bases}$

Habitabilité :



La diagonale du petit cube est

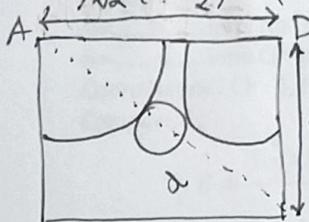
$$d = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Soit  $r_T$  le rayon du site

tétraédrique :  $d = 2r + 2r_T$  et

comme  $a\sqrt{2} = 4r$ , on a :

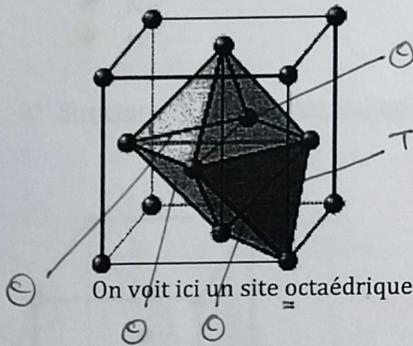
$$\frac{a}{\sqrt{2}} (= \sqrt{2} \frac{a}{2}) r_T = \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r = 0,225r$$



$$d = 2r + 2r_T$$

$$\begin{aligned} \frac{a}{2} \text{ or } d^2 &= \left( \frac{a}{2} \right)^2 + \left( \frac{a}{2} \right)^2 \\ &= \frac{3a^2}{4} \\ \text{donc } d &= \frac{\sqrt{3}}{2} a \end{aligned}$$

c) conclusion



On voit ici un site octaédrique et un site tétraédrique dans une structure CFC

### 6) Caractéristiques des liaisons métalliques

Les électrons (souvent un par atome) peuvent se déplacer facilement dans le champ des ions positifs. On dit qu'ils sont délocalisés sur l'ensemble de la structure.

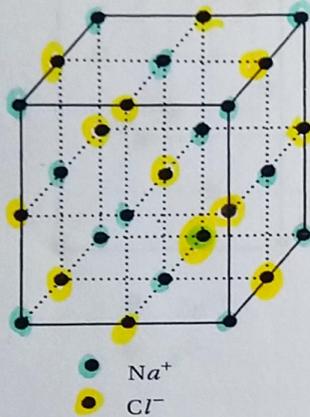
On les appelle électrons de conduction : ils sont responsables de la conduction.

La liaison métallique, cas particulier de liaison délocalisée, est forte, mais elle est peu dirigée (non directionnalité). Conséquences : les cristaux métalliques sont tenaces et malléables (aplatissement en feuillets)

### III-Cristaux ioniques

C'est un assemblage électriquement neutre d'ions négatifs et d'ions positifs.

#### 1) Structure du chlorure de sodium NaCl, type (6,6)



Cl<sup>-</sup> constitue une structure CFC, Na<sup>+</sup> occupant les sites octaédriques.

Population :

N = .....4.....ions Na<sup>+</sup> par maille  $12 \cdot \frac{1}{3} + 1 \cdot 1$   
 N = .....4.....ions Cl<sup>-</sup> par maille  $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}$

Coordinance : Cl<sup>-</sup> : 6, Na<sup>+</sup> : 6

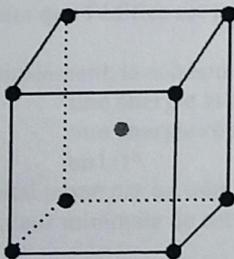
Compacité :

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

avec r<sub>+</sub>=95pm et r<sub>-</sub>=181pm,

a=2r<sub>+</sub> + 2r<sub>-</sub>= 552pm on obtient : C=68%

#### 2) Structure du chlorure de césium CsCl, type (8,8)



● Cs<sup>+</sup>  
● Cl<sup>-</sup>

Cl<sup>-</sup> constitue une structure Cubique, Cs<sup>+</sup> occupant le centre du cube.

Population :

N = .....2.....ions Cs<sup>+</sup> par maille

N = .....4.....ions Cl<sup>-</sup> par maille

Coordinance : Cl<sup>-</sup> : 8, Na<sup>+</sup> : 8

Compacité :

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

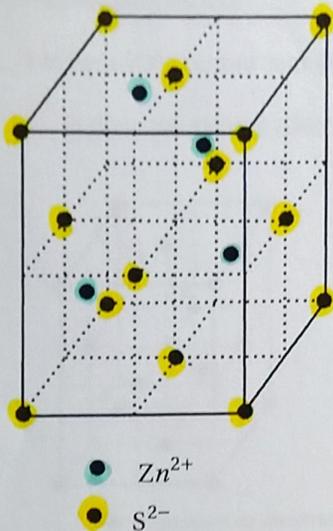
, avec r<sub>+</sub>=169pm et r<sub>-</sub>=181pm, le contact

donne :  $a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-)$  } Pyth. dans diag. du plan

Et C=0,68=68%

diagonal

#### 3) Structure du sulfure de zinc ZnS, type (4,4)



$S^{2-}$  constitue une structure CFC,  $Zn^{2+}$  occupant un site tétraédrique sur deux.

Population :

$N = \dots\dots\dots 4 \dots\dots\dots$  ions  $Zn^{2+}$  par maille  $4 \times 1 = 4$

$N = \dots\dots\dots 4 \dots\dots\dots$  ions  $S^{2-}$  par maille  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

Coordinance :  $S^{2-}$ : 4,  $Zn^{2+}$ : 4

Compacité :

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

$C = 75\%$

### 3) Caractéristiques des liaisons ioniques

Ex : NaCl (g) molécule dans laquelle l'électron du doublet liant est attiré par l'atome le plus électronégatif : Cl.

Dans le cas du solide, les ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  sont soumis aux mêmes forces de Coulomb. Il en résulte que l'édifice est très stable.

Généralement, la cohésion d'un cristal ionique est due à

- une énergie attractive en  $-1/r$  (résultante des attractions Coulombiennes)
- une énergie répulsive à courte distance (non interpénétrabilité de la matière) en  $1/r^n$ .

Le total passe par un min pour  $r=r_+ + r_-$  : c'est la longueur de la liaison ionique

La valeur minimale de cette énergie est l'énergie de cohésion du cristal

$E_{min}$  de l'ordre de -500 kJ/mol,  $r$  entre 200 et 300pm

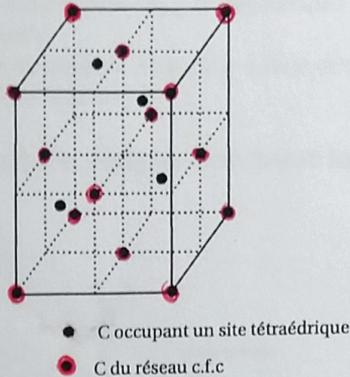
Les cristaux ioniques conduisent le courant électrique lorsqu'ils sont à l'état liquide car les ions solvatés sont mobiles. Par contre, ce sont des isolants à l'état solide car les ions sont fixes.

La forte cohésion confère au solide une température de fusion élevée : ex, pour NaCl :  $800^\circ C$

## IV-Cristaux covalents

Les nœuds du réseau sont des atomes.

### 1) le diamant, variété allotropique du carbone



C'est une structure CFC d'atomes de carbone, avec occupation d'un site tétraédrique sur deux.

$$N = 4 \times 1 + 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 8$$

Coordination : 4

On a :  $2d_{C-C} = a \frac{\sqrt{3}}{2}$  dans la diagonale de la coupe triangulaire du  $\frac{1}{8}$ ème de cube

$$\text{On trouve } C = \frac{8 \pi \cdot \frac{4}{3} r^3}{a^3} = 34\%$$

### 2) Caractéristiques des liaisons covalentes

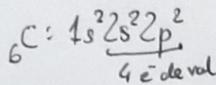
Les cristaux covalents sont en fait des macromolécules de taille infinie, dont les atomes s'associent par liaison covalente.

Diamant : le carbone possède 4 électrons sur sa couche externe, ce qui explique sa tétravalence. Dans le diamant chaque atome échange 4 liaisons covalentes avec ses 4 voisins formant ainsi une macromolécule tridimensionnelle d'où la grande stabilité. Il est alors isolant, rigide et dur par suite de la forte interaction entre les atomes de carbone. L'énergie de liaison est forte, la température de fusion très élevée.

Graphite : il ne doit sa cohésion qu'à des macromolécules bidimensionnelles (structure en feuillets). La cohésion entre les feuillets est assurée par un nuage d'électrons délocalisés.

Ainsi il est conducteur et mou (se fend le long des feuillets).

Energie de cohésion pour le diamant :  $E = -717 \text{ kJ/mol}$ , température de fusion :  $3500^\circ\text{C}$



## IV-Cristaux moléculaires

Les nœuds sont occupés par des molécules de faible atomicité. Chaque molécule conserve son individualité.

### 1) Cristaux moléculaires de Van der Waals

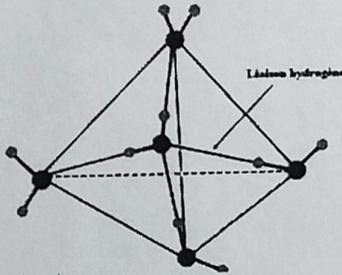
La cohésion est assurée par des liaisons de Van der Waals (inter. électrostatique)

Ex : le diiode

on refait pas

La maille ressemble à un cube à face centrée mais déformé selon une direction (celle de l'axe de la molécule).

### 2) Cristaux moléculaires à liaison hydrogène : glace



Chaque oxygène est au centre d'un tétraèdre régulier de 4 O et d'un tétraèdre irrégulier de 4 H.

L'une des variétés allotropiques de la glace correspond à la maille type diamant : CFC avec occupation d'un site tétraédrique sur deux

### 3) Interaction de faible énergie.

L'existence des états liquide et solide suppose la présence de forces attractives entre les molécules.

Il en existe deux types :

-liaison de Van der Waals : son intensité augmente avec le nombre d'électrons de la molécule. Il s'agit d'une interaction dipôle-dipôle

$$E_{VDW} = 1 \text{ à } 10 \text{ KJ/mol}$$

-liaison hydrogène : de nature essentiellement électrostatique (entre H et le doublet libre de l'atome d'O d'une autre molécule). Il s'agit d'une interaction dipôle permanent-dipôle induit

$$E \text{ liaison H} = 25 \text{ kJ/mol}$$

Ces valeurs sont faibles par rapport à la liaison covalente, d'où la faible cohésion des cristaux moléculaires. Températures de changement d'état faible : l'eau fond à 0°C.