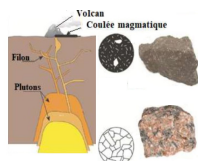


# AM3 : Étude de l'état solide cristallin



En chimie minérale, la vitesse est souvent synonyme de désordre, au laboratoire comme dans la nature. Ainsi un magma qui s'échappe du cratère d'un volcan se refroidit très rapidement à la surface de la terre ; les atomes qui le composent se figent d'une manière désordonnée et constituent un solide amorphe. En revanche, un magma, qui remonte lentement vers la surface de la terre se refroidit pendant plusieurs centaines de milliers d'années ; les atomes qu'il contient se mettent alors en ordre dans différentes phases solides cristallines appelées minéraux, dont l'assemblage constitue les roches.

► Vidéo intéressante : La cristallographie, une clé pour comprendre la matière

L'objectif de ce chapitre est d'expliquer, à partir d'une description microscopique, les propriétés macroscopiques de plusieurs types de solides cristallins, correspondant à différents types de liaisons entre particules (→ AM2). On introduira pour cela un modèle idéal, le modèle du cristal parfait, et on étudiera l'adéquation entre les prévisions de ce modèle (microscopiques) et les observations expérimentales (macroscopiques).

## Plan du cours

### I Modèle du cristal parfait

I.1	L'état solide cristallin et sa modélisation . . .	2
I.2	Description du cristal . . . . .	3
I.3	Caractéristiques de la maille . . . . .	4
I.4	Variétés allotropiques . . . . .	7

### II Cristaux métalliques

II.1	Cohésion des cristaux métalliques . . . . .	7
II.2	Empilements . . . . .	7
II.3	Liens structure-propriétés . . . . .	8
II.4	Exemple d'une structure cubique faces centrées CFC : le cuivre . . . . .	8

### III Cristaux ioniques

III.1	Cohésion des cristaux ioniques . . . . .	10
III.2	Différentes structures possibles . . . . .	11
III.3	Liens structure-propriétés . . . . .	11
III.4	Exemples . . . . .	12

### IV Cristaux covalents

IV.1	Cohésion des cristaux covalents . . . . .	13
IV.2	Exemple : le diamant . . . . .	14
IV.3	Exemple : le graphite . . . . .	15

### V Cristaux moléculaires

V.1	Cohésion des cristaux moléculaires . . . . .	15
V.2	Liens structure-propriétés . . . . .	15
V.3	Exemples . . . . .	16

## À savoir par ♥

- ✓ Différents formes associées à l'état solide : amorphe, cristallin, semi-cristallin, variétés allotropiques.
- ✓ Modèle du cristal parfait (assemblage de mailles parallélépipédiques) et ses éléments de description (population, coordinence, compacité, masse volumique, type de rayon).
- ✓ Modèles d'empilement compact de sphères identiques.
- ✓ Maille conventionnelle Cubique Faces Centrées.
- ✓ Cristaux métalliques : exemples, position dans le tableau périodique, carac. de la liaison métallique, lien avec les propriétés macro.
- ✓ Cristaux covalents : exemples, carac. de la liaison covalente, lien avec les propriétés macro.
- ✓ Cristaux moléculaires : exemples, carac. des liaisons (V.d.W et H), lien avec les propriétés macro.
- ✓ Cristaux ioniques : exemples, carac. de la liaison ionique, lien avec les propriétés macro.

## À savoir faire ✂

- ✓ Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins.
- ✓ Déterminer la population, la coordinence, la compacité pour une structure fournie.
- ✓ Déterminer la masse volumique pour un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.
- ✓ Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.
- ✓ Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.
- ✓ Localiser et dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
- ✓ Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.
- ✓ Relier les caractéristiques de la liaison métallique aux propriétés macroscopiques des métaux.
- ✓ Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des liaisons de V.d.W et H et les propriétés macro des solides correspondants.
- ✓ Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait avec les propriétés macro des solides ioniques.

# I L'état solide cristallin - modèle du cristal parfait

## I.1 L'état solide cristallin et sa modélisation

Au niveau macroscopique, l'état solide caractérise la matière qui possède une forme propre mais qui ne s'écoule pas. À l'échelle microscopique, les particules constitutives de la matière sont très proches et ne changent pas de voisines. Avec une telle proximité entre particules, les interactions entre elles sont très fortes, ce qui explique la grande cohésion des phases solides. On peut classer 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.
- Les solides amorphes : les constituants sont agencés de manière désordonnée. Exemples : verres, matières plastiques, bois, etc.
- Les solides semi-cristallins : ils comportent des zones cristallines et des zones amorphes.



### Définitions

**Solide cristallin** : c'est un assemblage d'entités (atomes, molécules ou ions) caractérisé par une structure se répétant périodiquement dans les trois directions de l'espace. Il est ordonné sur des distances très grandes par rapport à la distance interatomique.

**Cristal parfait** : c'est un solide cristallin décrit par une maille qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace (→ organisation parfaitement régulière).



### Remarques

- Les solides cristallins ont une température de changement d'état nette (palier de température), alors que les solides amorphes deviennent liquides par un ramollissement progressif.
- Les états cristallins résultent du refroidissement suffisamment lent d'un liquide (état désordonné) : les particules se rangent alors selon une disposition géométrique régulière.
- Le cristal parfait est un modèle idéal, quelques limites de ce modèle :
  - l'existence des bords (nombre fini d'entités)
  - présence de défauts (dislocations, impuretés, lacunes) → ruptures dans la périodicité de l'arrangement des entités chimiques constituant le cristal

Parmi les solides cristallins, on rencontre une grande variabilité des propriétés physiques :

Solide	Fer	C <sub>diamant</sub>	NaCl	CO <sub>2(s)</sub>
Propriétés mécaniques	malléable	cassant	cassant	friable
Dureté (1-10)	4	10	3	faible
Conductivité électrique (S/m)	10 <sup>7</sup>	10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-8</sup>	< 10 <sup>-20</sup>
Solubilité dans l'eau	nulle	nulle	très grande (300 g·L <sup>-1</sup> )	
Température de fusion sous 1 bar	1538 °C	3547 °C	816 °C	-78 °C

Cette diversité résulte des différents types de liaisons chimiques qui assurent la cohésion du cristal, qui définissent différents types de cristaux.



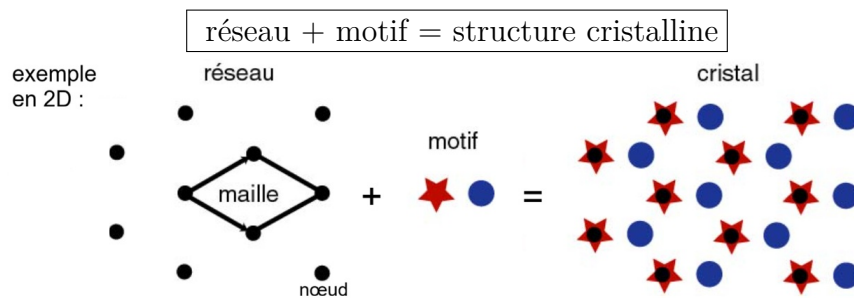
## Définitions - propriétés

Liaisons fortes	{	<b>Liaison covalente :</b>	mise en commun d'un doublet d'électrons entre deux atomes non métalliques → cristal covalent
		<b>Liaison métallique :</b>	liaison covalente entre deux atomes métalliques → cristal métallique
		<b>Liaison ionique :</b>	liaison covalente mais très polarisée → cristal ionique
Liaisons faibles : <b>Liaisons de Van der Waals ou hydrogène</b> (→ AM2) : cristal moléculaire			

Ces différents types de cristaux seront étudiés dans les parties II à V, mais il est déjà intéressant de faire le lien entre la température de fusion du cristal et la nature du cristal : plus la cohésion du cristal est grande, plus la température de fusion est élevée (il faut plus d'énergie pour rompre les liaisons intermoléculaires).

## 1.2 Description du cristal

Un cristal parfait étant un arrangement infini triplement périodique, on peut décrire l'intégralité du cristal à partir d'une « brique élémentaire » et de translations :



## Définitions

**Motif :** c'est la plus petite entité qui, par répétition périodique, permet de retrouver le cristal tout entier. Un motif peut être un atome, un ensemble d'ions, une molécule. Le motif correspond à la formule du composé.

**Réseau :** c'est l'outil géométrique décrivant la périodicité du cristal.

**Nœud d'un réseau :** c'est l'intersection de ses lignes.

**Maille :** c'est une « brique élémentaire » (parallélépipède) permettant d'engendrer tout le cristal.

Exemples de motifs :

Cristal	fer métallique	glace d'eau	NaCl
Motif			

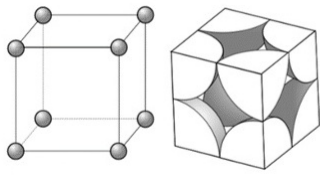
Il existe 7 formes de mailles, mais dans toute la suite de ce cours, on se limite au cas des mailles cubiques :

Maille cubique	Maille quadratique	Maille orthorhombique	Maille monoclinique	Maille triclinique	Maille rhomboédrique	Maille hexagonale
Base carrée Face carrée	Base carrée Face rectangle	Base rectangle Face rectangle	Base rectangle 2 Faces rectangle 2 Faces parallélogramme	Bases et faces parallélogramme	Bases et faces losange	Base hexagone Face rectangle

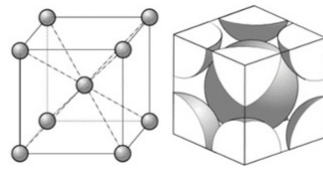
Pour chaque forme de maille, il existe plusieurs types : réseau simple, réseau centré, réseau faces-centrées  
⇒ 14 possibilités (les réseaux de Bravais)

Dans la suite de ce chapitre, nous déterminerons les caractéristiques des mailles :

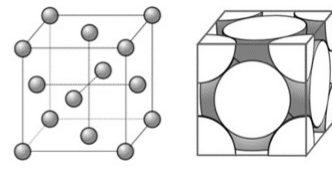
cubique simple (CS)



cubique centré(CC)



cubique faces-centrées (CFC)



### I.3 Caractéristiques de la maille

Rappels de géométrie sur le cube (de côté  $a$ )

Nb de faces	Nb d'arêtes	Nb de sommets d'une face	Aire	Volume	Diagonale d'une face	Diagonale du cube

Rappels de géométrie sur la boule (de rayon  $R$ ) : Volume =



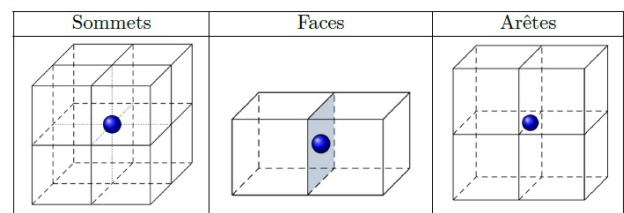
#### Définition

**Population de la maille** : c'est le nombre de motifs par maille, on la note en général  $N$ .



#### Méthode

- Motif sur un sommet  $\rightarrow$  compte pour  $1/8$
- Motif sur une arête  $\rightarrow$  compte pour  $1/4$
- Motif sur une face  $\rightarrow$  compte pour  $1/2$
- Motif dans le cube  $\rightarrow$  compte pour 1



#### Application directe

Déterminer la population des mailles cubique simple, cubique centrée et cubique faces-centrées.



#### Définition

**Coordinnence d'un atome** : c'est le nombre de ses plus proches voisins.



#### Remarque

Les plus proches voisins d'un atome appartiennent souvent à d'autres mailles, il faudra donc raisonner sur plusieurs mailles à la fois.

### Application directe

Déterminer la coordinnence des mailles cubique simple, cubique centrée et cubique faces-centrées.

### Définition

**Compacité  $\mathcal{C}$  d'un solide cristallisé :** c'est la fraction de volume occupée par la matière en considérant les atomes et les ions comme des sphères dures :

$$\mathcal{C} = \frac{V_{\text{occupé par les sphères}}}{V_{\text{maille}}}$$

elle est toujours inférieure à l'unité et si  $\mathcal{C} \geq 0,74$ , l'empilement est dit compact.

Pour calculer la compacité, on suppose que chaque motif est occupé par une sphère de rayon  $R$  et que deux sphères voisines sont en contact.

$\Rightarrow$  Pour une maille cubique de côté  $a$  et de population  $N$  :  $\mathcal{C} = \frac{N \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$

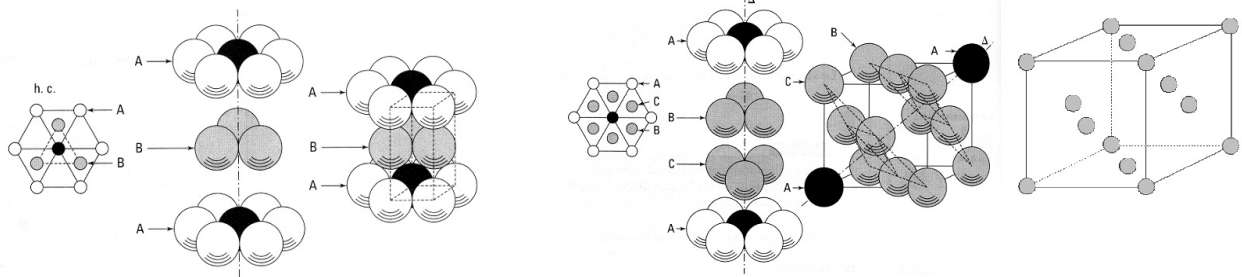
### Application directe

Déterminer la compacité de la maille cubique face-centrée, de la maille cubique centrée et de la maille cubique simple (voir schémas au l.2).



### Remarque

La compacité est maximale ( $\mathcal{C} = 0,74$ ) quand chaque sphère d'un plan est tangente à 3 sphères du plan inférieur et 3 sphères du plan supérieur, ce qui est réalisé pour deux types d'empilement : hexagonal compact (HC ou empilement ABA) et cubique faces centrées (CFC ou empilement ABCA).



Empilement HC = hexagonal compact (ABA) et empilement CFC = cubique faces-centrées (ABCA)



### Définition

**Masse volumique  $\rho$  d'un cristal** : elle est assimilée à la masse volumique d'une de ses mailles :

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

avec :  $N_A$  = constante d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$V_{\text{maille}}$  = volume de la maille en  $\text{m}^3$

$N$  = population de la maille

$M$  = masse molaire du motif en  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$



### Remarque

Si le motif est constitué de plusieurs entités (atomes, ions), il faut déterminer sa masse molaire avec  $M = \sum_i N_i \cdot M_i$ , avec  $N_i$  et  $M_i$  respectivement le nombre par motif et la masse molaire de l'entité  $i$ .



### Exercice de cours (A)

Jusqu'à  $910^\circ\text{C}$ , le fer cristallise dans une structure de type cubique centré connue sous ( $\text{Fe}_\alpha$ ).

Q1. On mesure sa masse volumique :  $\rho = 7,95 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . En déduire le paramètre de maille  $a$ .  
On donne  $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Q2. En déduire  $R$ .







## Définition

**Rayon métallique :** Les atomes (plus précisément les cations) sont assimilés à des sphères dures de rayons  $r$ . Dans les métaux, on suppose que les sphères plus proches voisines sont tangentes. Ceci permet de définir le rayon métallique  $r$  de l'atome.

### II.3 Liens structure-propriétés

	Propriété	Explications
Propriétés mécaniques	Dureté variable	
	Ductilité	
Propriétés électriques	Très bonne conductivité électrique	
Propriétés thermiques	Très bons conducteurs de chaleur	
	Température de fusion élevée	
Propriétés optiques	Forte opacité et pouvoir réflecteur	

### II.4 Exemple d'une structure cubique faces centrées CFC : le cuivre

#### a) La maille

- Les entités (atomes de cuivre) sont positionnées sur les sommets et au centre de chaque face du cube.
- Paramètre de la maille :  $a = 362 \text{ pm}$  ; masse molaire  $M(\text{Cu}) = 63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

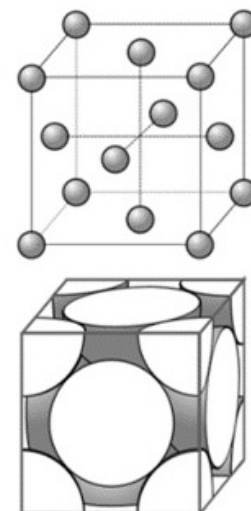
Population :

Coordinance :

En repérant où se situent les contacts entre les sphères, déterminer la relation entre  $a$  et  $r_{\text{Cu}}$  :

Compacité :

Masse volumique :





## b) Les sites interstitiels

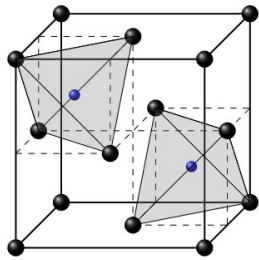
La structure CFC a une compacité maximale (74%). Ainsi, même dans la structure la plus compacte, il reste 26% d'espace inoccupé. Ces espaces vides sont susceptibles d'accueillir d'autres éléments.



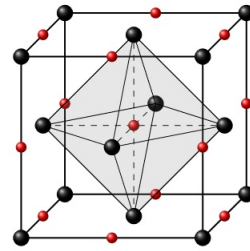
### Définitions

**Sites interstitiels** : espaces vides dans une maille cristalline, qui peuvent éventuellement accueillir d'autres atomes pour former des alliages.

**Site tétraédrique** : cavité située au centre d'un tétraèdre régulier défini par quatre atomes.



**Site octaédrique** : cavité située au centre d'un octaèdre régulier défini par six atomes.



### Application directe

- Q1. Expliquer où se situent les sites interstitiels de chaque type dans la maille CFC.
- Q2. En déduire le nombre de sites interstitiels de chaque type dans la maille CFC.



### Définition

**Habitabilité** : c'est le rayon de la plus grande sphère que l'on peut insérer, sans déformation, dans un site interstitiel.

### Application directe

- Q1. Déterminer l'habitabilité dans un site octaédrique.
- Q2. Déterminer l'habitabilité dans un site tétraédrique.

### III Cristaux ioniques

#### III.1 Cohésion des cristaux ioniques

Les cristaux ioniques sont constitués d'éléments aux électronégativités très différentes.



#### Définition

**Modèle du cristal ionique parfait :**

- C'est un assemblage électriquement neutre
  - de cations, assimilés à des sphères dures de rayon  $r^+$
  - d'anions, assimilés à des sphères dures de rayon  $r^-$
- il y a tangence entre anions et cations pour maximiser les interactions attractives
- il n'y a pas de contact anion/anion ou cation/cation (forte répulsion)

Le motif est constitué d'ions.



#### Remarque

En général  $r^- > r^+$  dans un cristal ionique, donc les anions imposent le système d'empilement alors que les cations occupent les sites interstitiels.



#### Définition

**Liaison ionique :** c'est une liaison forte ( $100 - 600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) qui modélisation de l'interaction coulombienne entre un cation et un anion. Les charges restent localisés sur les ions. Elle n'est pas directionnelle.

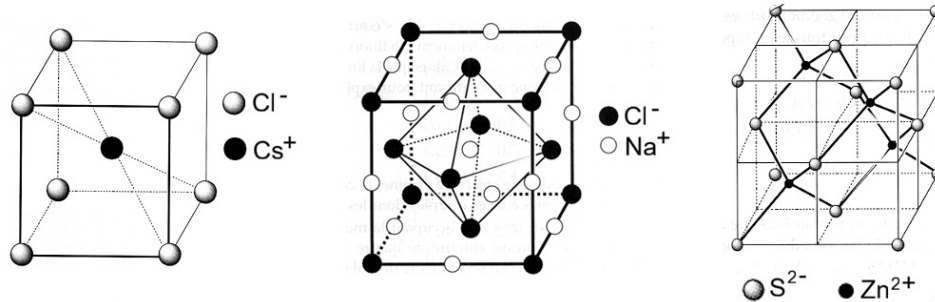


#### Remarques

- Dans une liaison ionique, les électrons ne sont pas partagés entre les atomes comme pour une liaison covalente, ou délocalisés comme pour la liaison métallique.
- La longueur de la liaison ionique résulte de la minimisation de l'énergie potentielle électrostatique entre les différents ions.
- Dans un cristal ionique chaque ion est entouré d'ions de charge opposée  $\rightarrow$  liaison non directionnelle.

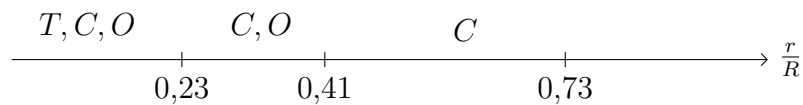
### III.2 Différentes structures possibles

On observe expérimentalement différentes structures de cristaux ioniques :

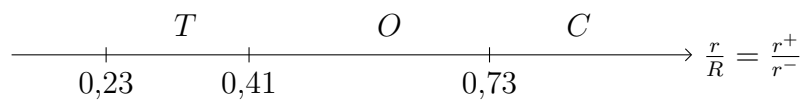


qui correspondent à l'occupation de différents sites intersticiels (cubiques, octaédriques, tétraédriques de gauche à droite) par les cations.

D'après l'habitabilité des différents sites, les conditions d'insertion sans déformation vérifient :



Or pour des raisons de stabilité électrostatique, le cation (= la petite entité) occupe de préférence des cavités trop petites pour elle, ce qui entraîne la répartition dans les sites telle que :



Pour déterminer quels sites seront occupés de préférence, le rapport  $x = \frac{r^+}{r^-}$  est donc déterminant pour déterminer la structure du cristal :

- si  $0,73 < x < 1,37$  → structure du chlorure de césium CsCl
- si  $0,41 < x < 0,73$  → structure du chlorure de sodium NaCl
- si  $0,23 < x < 0,41$  → structure de la blende ZnS



#### Définition

**Rayon ionique :** Il correspond à la taille des ions, il est déterminé à partir de la distance entre cations et anions voisins dans un cristal ionique, en supposant que la distance tangente entre deux ions voisins de charge opposée.

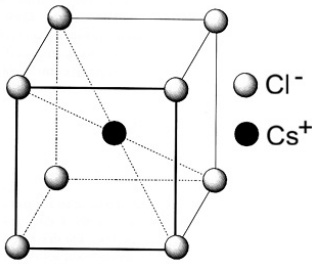
### III.3 Liens structure-propriétés

	Propriété	Explications
Propriétés mécaniques	Très durs	
	Cassants	
Propriétés électriques	Isolants	
Propriétés thermiques	Température de fusion élevée	
Propriétés de solubilité	Très solubles	

### III.4 Exemples

#### a) La structure de type CsCl

##### ♥ Définition

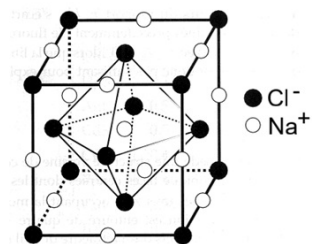


##### Structure d'un cristal de type CsCl :

- Les ions  $\text{Cl}^-$  forment une maille cubique simple.
- Les ions  $\text{Cs}^+$  sont au centre du cube.

#### b) La structure de type NaCl

##### ♥ Définition



##### Structure d'un cristal de type CsCl :

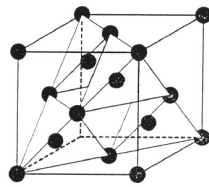
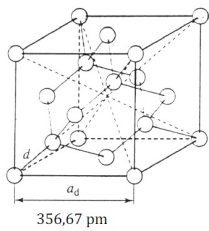
- Les ions  $\text{Cl}^-$  forment un réseau cubique faces centrées.
- Les ions  $\text{Na}^+$  sont au centre du cube occupent tous les sites octaédriques.

### 🔪 Application directe

- Q1. Déterminer la population de la maille. Vérifier l'électroneutralité.
- Q2. Déterminer la coordinence d'un ion (dans un cristal ionique, c'est le nombre d'ions de charge opposée situés à la distance la plus courte de cet ion).
- Q3. Donner la relation entre le paramètre de maille  $a$  et les rayons  $r^+$  et  $r^-$ .
- Q4. Calculer la compacité de la maille en fonction de  $x = \frac{r^+}{r^-}$ . Application numérique avec  $r(\text{Na}^+) = 95 \text{ pm}$  et  $r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$ .



## IV.2 Exemple : le diamant



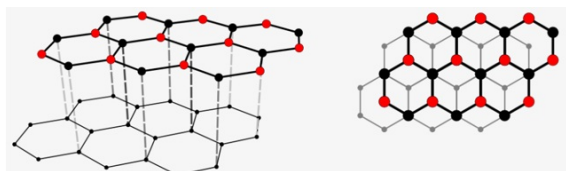
Des atomes de carbone occupent une structure cubique faces centrées, ainsi que la moitié des sites tétraédriques. On remarquera que la structure CFC est expansée : il n'y a en effet pas de contact selon la diagonale du carré.

### Application directe : le diamant

- Q1. Déterminer la population de la maille.
- Q2. Déterminer la coordinence d'un atome.
- Q3. Donner la relation entre le paramètre de maille  $a$  et le rayon  $r_C$  du carbone ( $r_C = 77$  pm). En déduire  $a$ .
- Q4. Calculer la compacité de la maille.
- Q5. Calculer la masse volumique de la maille.  $M(C) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

	Propriété	Explications
Propriétés mécaniques	Très dur	
Propriétés électriques	Très bon isolant	
Propriétés thermiques	Température de fusion élevée	
Propriétés optiques	Transparent	

### IV.3 Exemple : le graphite



Le graphite est formé par une succession ABAB de plans incomplets d'atomes de carbone. Ces plans sont non imbriqués

	Propriété	Explications
Propriétés mécaniques	Très friable	
Propriétés électriques	Bon conducteur	
Propriétés thermiques	Température de fusion élevée	
Propriétés optiques	Gris et opaque	

## V Cristaux moléculaires

### V.1 Cohésion des cristaux moléculaires

Dans un cristal moléculaire, les nœuds du réseau sont occupés par des molécules, liées par des liaisons intermoléculaires, de plus faible énergie que les liaisons covalentes.



#### Rappels

- Les liaisons de Van der Waals modélisent les interactions dipôle-dipôle dues à la polarité et à la polarisabilité (attractif à grande distance et répulsif à courte distance), elles ont une longueur de 300 - 500 pm, une énergie de l'ordre de la dizaine de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Les liaisons hydrogène modélisent l'interaction électrostatique attractive entre un atome d'hydrogène et un doublet non liant, elles ont une longueur de 250 pm et une énergie de quelques dizaines de  $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$

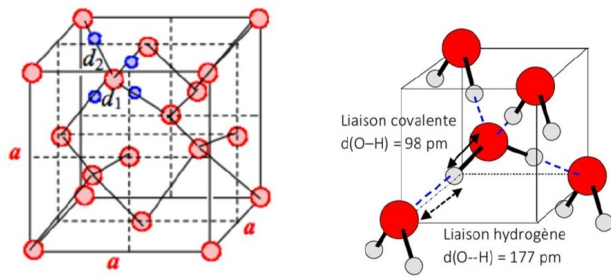
### V.2 Liens structure-propriétés

	Propriété	Explications
Propriétés mécaniques	Très friable	
Propriétés électriques	Isolants	
Propriétés thermiques	Température de fusion basse	
Propriétés de solubilité	Très solubles (solvant adapté)	



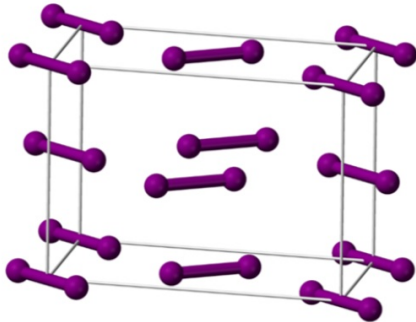
### V.3 Exemples

#### a) Structure de $\text{H}_2\text{O}$ dans sa variété allotropique dite « glace Ic »



Les molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  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.

#### b) Exemple du diiode



La maille élémentaire est un parallélépipède, et les molécules  $\text{I}_2$  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.