

Fiche de cours Solides cristallins

Cristal parfait, maille CFC et sites interstitiels, cristaux métalliques, covalents, moléculaires et ioniques

définitions · méthodes · ordres de grandeur · pièges

1 LES ÉTATS SOLIDES DE LA MATIÈRE

Définition. Un **solide cristallin** est un solide dont les entités (atomes, ions ou molécules) sont rangées de façon **périodique** et **ordonnée à grande distance**. Un **solide amorphe** (ou vitreux) ne présente qu'un ordre *local*, comme un liquide figé. Un **solide semi-cristallin** fait coexister zones cristallines et zones amorphes : c'est le cas de la plupart des polymères usuels.

Propriété — comment les distinguer. Un solide cristallin fond à **température fixe** sous pression donnée; un solide amorphe se *ramollit* progressivement (transition vitreuse), sans température de fusion définie. La silice SiO_2 en donne les deux visages : le quartz est cristallin, le verre amorphe.

Méthode — capacité expérimentale : influence des conditions de formation. Un même corps donne un solide cristallin ou amorphe *selon la façon dont on le solidifie* : un refroidissement *lent* laisse aux entités le temps de se ranger (gros cristaux bien formés : sulfate de cuivre, alun), un refroidissement *brutal* (trempe) fige le désordre (verre, ou très petits cristaux). Solvant, concentration et germes gouvernent de même la taille des cristaux obtenus par recristallisation. **Plus la solidification est lente, plus le solide obtenu est ordonné.**

Définition. Deux **variétés allotropiques** d'un même élément sont deux solides simples constitués de ce seul élément mais de *structures différentes*, donc de propriétés physiques différentes : carbone (graphite, diamant), étain (gris, blanc), fer (α , γ), soufre, phosphore.

2 LE MODÈLE DU CRISTAL PARFAIT

Définition. Le **modèle du cristal parfait** décrit un cristal comme la répétition périodique, dans les trois directions de l'espace et à l'infini, d'un même parallélépipède appelé **maille**. Le contenu chimique qui se répète est le **motif**. Le cristal est donc entièrement décrit par les **paramètres de maille** (longueurs a , b , c et angles) et par les positions du motif dans la maille.

Notation. Les positions sont repérées par leurs **coordonnées réduites** (x , y , z), fractions des arêtes, comprises entre 0 et 1. Pour une maille **cubique**, un seul paramètre a suffit. Dans tout le chapitre, les entités sont assimilées à des **sphères dures indéformables** de rayon R , tangentes entre plus proches voisins.

Définition. La **population** N d'une maille est le nombre de motifs qu'elle contient *en propre* : on pondère chaque position par la fraction du motif réellement située dans la maille. **Sommet** $\frac{1}{8}$; **arête** $\frac{1}{4}$; **face** $\frac{1}{2}$; **intérieur** 1 (une position est partagée entre 8, 4, 2 ou 1 mailles).

Définition. La **coordinnence** d'une entité est le nombre de ses **plus proches voisins**, c'est-à-dire le nombre d'entités situées à la distance minimale. On précise toujours de quoi autour de quoi : dans un cristal ionique on donne la coordinnence **cation/anion** et la coordinnence anion/cation. Elle ne dépend pas du choix de la maille et n'a rien à voir avec la population : la première compte des *voisins* (souvent 4, 6, 8 ou 12), la seconde des *motifs par maille* (souvent 1, 2 ou 4).

Définition. La **compacité** C est la fraction du volume de la maille réellement occupée par les sphères du modèle; elle est sans dimension et toujours strictement inférieure à 1.

Théorème — compacité et masse volumique. Le cristal étant un pavage de mailles identiques, sa compacité et sa masse volumique sont celles d'une maille, de volume V_{maille} et de masse $N M/N_A$:

$$C = \frac{\sum_i N_i \frac{4}{3} \pi R_i^3}{V_{\text{maille}}} \quad \rho = \frac{N M}{N_A V_{\text{maille}}} \quad (\text{maille cubique : } V_{\text{maille}} = a^3).$$

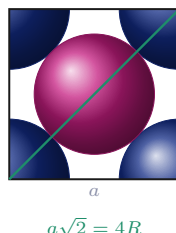
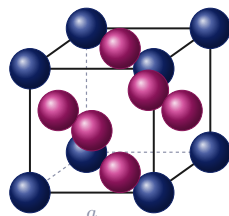
Méthode — l'ordre des opérations, et le piège des unités. Convertir *d'abord* a en mètres et M en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, puis appliquer la formule. Un paramètre de maille de 400 pm donne $a^3 = 6,4 \times 10^{-29} \text{ m}^3$: le facteur 10^{-30} entre nm^3 et m^3 est l'erreur numéro un du chapitre.

Définition. Selon la nature de l'entité et de la liaison, le rayon de la sphère porte un nom différent : **rayon métallique** (moitié de la plus courte distance entre noyaux d'un métal), **rayon covalent** (moitié d'une longueur de liaison), **rayon de van der Waals** (moitié de la plus courte distance d'approche d'entités non liées), **rayon ionique**. Pour un même élément ils diffèrent : $R_{\text{vdW}} > R_{\text{mét}} > R_{\text{cov}}$; un cation est plus petit que l'atome dont il dérive, un anion plus gros.

Méthode — relier un rayon aux paramètres d'une maille donnée. Repérer la **direction de tangence**, celle selon laquelle les sphères se touchent, et écrire que la longueur de ce segment vaut la somme des rayons rencontrés. Les trois directions utiles d'un cube sont l'**arête** (a), la **diagonale d'une face** ($a\sqrt{2}$) et la **grande diagonale** ($a\sqrt{3}$).

3 LA MAILLE CUBIQUE À FACES CENTRÉES

Définition. La **maille cubique à faces centrées** (CFC) est la maille cubique d'arête a portant un motif à chacun des 8 sommets et au centre de chacune des 6 faces, soit les coordonnées réduites $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ et $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, toutes les autres s'en déduisant par translation. **C'est la seule maille dont la connaissance est exigible** : toute autre structure sera décrite par l'énoncé.



Les quatre nombres de la CFC

population	$N = 4$
coordinance	12
tangence	$a = 2\sqrt{2} R$
compacité	$C = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,740$

Figure 1 — Maille CFC en perspective (sphères réduites) et une face en vraie grandeur : la tangence a lieu sur la **diagonale** de la face, jamais sur l'arête.

Théorème — les quatre résultats, démontrés. **Population** : $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 1 + 3 = 4$. **Tangence** : les sphères se touchent le long de la diagonale d'une face, qui porte **quatre** rayons, d'où $a\sqrt{2} = 4R$, soit $a = 2\sqrt{2} R$ et $R = \frac{a\sqrt{2}}{4} \approx 0,354 a$; le long de l'arête $2R = 0,707 a < a$: pas de tangence. **Coordinance** : un atome au centre d'une face a pour plus proches voisins les 4 sommets de cette face et les 4 centres de faces de chacun des deux cubes qui la partagent, soit $4 + 4 + 4 = 12$ voisins à la distance $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 2R$. **Compacité** : $C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{16\pi}{3a^3} \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3 = \frac{16\pi}{3} \times \frac{2\sqrt{2}}{64} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,7405$.

Propriété — empilements compacts. $\pi\sqrt{2}/6 \approx 0,74$ est la **compacité maximale** d'un empilement de sphères identiques. On l'atteint en empilant des **couches compactes** — plans où chaque sphère touche six voisines — chaque couche se logeant dans les creux de la précédente. Une couche A offre deux familles de creux, B et C, d'où deux empilements compacts : **ABAB...**, de maille hexagonale (non exigible), et **ABCABC...**, dont la maille conventionnelle est précisément la **CFC**. Tous deux ont la compacité 0,74 et la coordinance 12 (6 voisins dans la couche, 3 au-dessus, 3 en dessous). Dans la CFC, les couches compactes sont les plans **perpendiculaires à une grande diagonale** du cube.

4 LES SITES INTERSTITIELS DE LA MAILLE CFC

Définition. Un **site interstitiel** est un espace vide entre les sphères, où l'on peut loger une sphère plus petite. On le nomme d'après la figure formée par ses plus proches voisins : **site octaédrique** (6 voisins aux sommets d'un octaèdre régulier), **site tétraédrique** (4 voisins aux sommets d'un tétraèdre régulier). L'**habitabilité** d'un site est le rayon maximal r d'une sphère qu'on peut y introduire **sans écarter** les sphères hôtes.

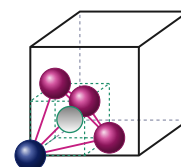
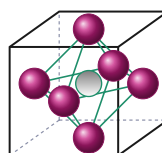
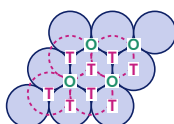
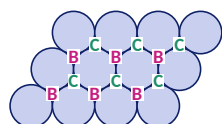
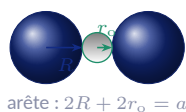


Figure 2 — Vues de dessus : une couche compacte A et ses deux familles de creux B et C ; la couche A (trait plein) surmontée d'une couche B (tirets), avec les interstices **O**ctaédriques (3 sphères de A, 3 de B, au-dessus des creux C restés libres) et **T**étraédriques (sous chaque sphère de B, au-dessus de chaque sphère de A) : par sphère, un site octaédrique et deux tétraédriques. En perspective : sites octaédrique (centre du cube) et tétraédrique (centre d'un petit cube d'arête $a/2$).

Théorème — sites octaédriques de la CFC. Ils occupent le **centre du cube** $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et le **milieu des 12 arêtes** : $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$, soit **4 sites octaédriques par maille, un par atome**. Chacun est entouré de 6 atomes à la distance $a/2$ — pour celui du centre, les 6 centres de faces ; pour celui du milieu d'une arête, les 2 sommets de l'arête et les 4 centres de faces qui l'encadrent.

Théorème — sites tétraédriques de la CFC. On partage le cube en 8 petits cubes d'arête $a/2$: le **centre de chaque petit cube**, de coordonnées $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et analogues, est un site tétraédrique. Tous sont intérieurs à la maille : **8 sites tétraédriques par maille, deux par atome**. Chacun est entouré de 4 atomes à la distance $\frac{a\sqrt{3}}{4}$: un sommet du grand cube et les 3 centres de faces voisins.



Théorème — habitabilités. Octaédrique : le site du milieu d'une arête est aligné avec les deux atomes des sommets de cette arête, donc $2R + 2r_o = a = 2\sqrt{2}R$ et

$$r_o = \frac{a}{2} - R = \frac{a(2 - \sqrt{2})}{4} \approx 0,146 a, \quad \boxed{\frac{r_o}{R} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,414}.$$

Tétraédrique : le site est au centre d'un petit cube d'arête $a/2$, à la distance $\frac{1}{2} \times \frac{a\sqrt{3}}{2} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ de l'atome du sommet, donc $R + r_t = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ et

$$r_t = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R = \frac{a(\sqrt{3} - \sqrt{2})}{4} \approx 0,0795 a, \quad \boxed{\frac{r_t}{R} = \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 \approx 0,225}.$$

Figure 3 — Coupe le long d'une arête : tangence du site octaédrique, nettement plus spacieux que le tétraédrique ($r_o/r_t \approx 1,84$). **Une insertion est-elle possible ?** Comparer r à r_o ou r_t calculés pour la structure hôte : si $r \leq r_{\text{site}}$, l'insertion se fait sans déformation ; sinon elle reste possible mais **écarte** les atomes hôtes et dilate la maille — c'est ce que produit le carbone dans le fer, et c'est l'origine du durcissement des aciers.

5 LES QUATRE GRANDS TYPES DE CRISTAUX

Propriété — métaux et non-métaux. Les **métaux** occupent la gauche et le centre du tableau périodique (bloc s sauf H et He, bloc d entier, bas-gauche du bloc p), les **non-métaux** le coin supérieur droit (C, N, O, P, S, halogènes, gaz nobles) ; entre eux, une frontière en escalier porte les semi-métaux (B, Si, Ge, As, Sb, Te).

	Métallique	Covalent	Moléculaire	Ionique
Entités	cations + électrons délocalisés	atomes	molécules	cations et anions
Interaction	liaison métallique	liaison covalente	van der Waals, pont H	électrostatique
Directionnelle ?	non	oui	vdW non, pont H oui	non
Énergie ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	100 à 800	150 à 500 par liaison	1 à 10 ; 10 à 40 (pont H)	500 à 4000 (réticulaire)
T_{fus}	variable, souvent élevée	très élevée ($> 1500 \text{ K}$)	basse ($< 400 \text{ K}$)	élevée
Dureté	ductile et malléable	très dur, cassant	tendre	dur, cassant
Conduction	bonne , à l'état solide	isolant (sauf graphite)	isolant	isolant solide, conducteur fondu ou dissous
Solubilité	insoluble	insoluble	solvant de polarité analogue	solvants polaires de ε_r élevée
Exemples	Cu, Al, Fe, Au	C diamant, Si, SiO_2	I_2 , CO_2 , H_2O , C_{60}	NaCl, MgO, CaF_2

Propriété — cristaux métalliques. La **liaison métallique** est la mise en commun des électrons de valence par l'ensemble des atomes : les cations occupent les nœuds du réseau, baignés dans un « gaz » d'électrons **délocalisés**. Elle est **non directionnelle** et de forte énergie. Les électrons mobiles assurent la **conductivité électrique et thermique** du solide et l'éclat métallique ; la non-directionnalité laisse les plans d'atomes **glisser** sans rompre de liaison dirigée (**ductilité, malléabilité**) et conduit à des structures très **compactes** ; l'énergie de cohésion, très variable, explique l'étendue des T_{fus} (234 K pour Hg, 3 695 K pour W).

Propriété — cristaux covalents. Le cristal est une *seule* molécule géante, les atomes étant liés de proche en proche par des **liaisons covalentes**, fortes et **directionnelles**. Fondre ou déformer exige d'en *rompre* : T_{fus} très élevée, grande **dureté**, comportement **cassant** (pas de glissement possible). Les électrons sont localisés dans les liaisons : cristal **isolant** et insoluble. La directionnalité impose des structures peu compactes ($C = 0,34$ pour le diamant).

Propriété — cristaux moléculaires. Les nœuds portent des *molécules*, qui gardent leur identité. La cohésion n'est assurée que par des **interactions de van der Waals** (non directionnelles, 1 à 10 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et, le cas échéant, des **interactions par pont hydrogène** (directionnelles, 10 à 40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) : cent fois plus faibles que les liaisons covalentes *internes* aux molécules. D'où un cristal **tendre, très fusible**, volatil et **isolant**, soluble dans un solvant développant des interactions comparables (« **qui se ressemble se dissout** ») ; les ponts hydrogène, directionnels, imposent des structures **peu compactes** — la glace flotte sur l'eau.

Propriété — cristaux ioniques. La cohésion vient de l'**interaction électrostatique** entre ions de charges opposées, dont trois caractères expliquent tout. (i) **Forte énergie** — l'**énergie réticulaire**, à fournir pour disperser une mole de cristal en ions gazeux, vaut 788 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour NaCl, 3 795 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour MgO — d'où T_{fus} élevée et grande dureté. (ii) **Non directionnelle** : chaque ion s'entoure du maximum d'ions de signe opposé (structures compactes), mais un plan glissant d'un demi-motif affronterait des charges de même signe, donc le cristal **clive** et se brise. (iii) Charges **localisées** : solide **isolant**, liquide et solution **conducteurs**. La dissolution exige un solvant **polaire de ε_r élevée** (78,4 pour l'eau), qui divise par ε_r l'attraction entre ions et les **solvate**.

6 LES LIMITES DU MODÈLE DU CRISTAL PARFAIT

✗ ATTENTION — Ce que le modèle ne sait pas faire

- Les entités ne sont pas des *sphères dures* : le rayon d'un même élément dépend de la structure et de la coordinence (Fe vaut 124 pm dans le fer α , 129 pm dans le fer γ) ; une masse volumique calculée ne coïncide avec la mesure qu'à quelques pour cent près.
- Le cristal réel n'est ni infini ni parfait : *surfaces, joints de grains, lacunes* — qu'un écart de masse volumique permet de quantifier. La *température* est absente du modèle (a dépend de T), et un composé réel n'est pas toujours *stœchiométrique* : certains oxydes s'écrivent Fe_{1-x}O .

Méthode — capacité expérimentale : visualiser mailles et sites. Sur modèle cristallin éclaté ou avec un logiciel de visualisation de structures, on construit la maille, on repère les positions du motif, on affiche les sites interstitiels et l'on *mesure* une distance ou un angle, que l'on confronte à la prévision du modèle ($a = 2\sqrt{2}R$, $r_o/R = 0,414\dots$).

7 SAVOIR-FAIRE, FORMULAIRE ET PIÈGES

➤ SAVOIR-FAIRE

- Distinguer solide cristallin, amorphe, semi-cristallin ; nommer deux variétés allotropiques ; expliquer l'influence de la vitesse de solidification.
- Pour une structure *fournie* : déterminer la *population* par pondération, la *coordinence* par dénombrement des plus proches voisins, la *compacité* ; calculer la *masse volumique*, ou en déduire a , M ou N_A ; relier un rayon (métallique, covalent, de van der Waals, ionique) aux paramètres de la maille en identifiant la direction de tangence.
- Pour la CFC : retrouver $N = 4$, coordinence 12, $a = 2\sqrt{2}R$, $C = 0,740$; localiser et dénombrer les 4 sites octaédriques et les 8 sites tétraédriques, calculer leur habitabilité ; localiser les interstices entre deux plans d'empilement compact.
- Reconnaître métaux et non-métaux dans le tableau périodique ; relier la nature des interactions aux propriétés macroscopiques (T_{fus} , dureté, ductilité, conductivité, solubilité).
- Confronter une prévision du modèle à une donnée expérimentale et interpréter l'écart.

■ FORMULAIRE — À connaître par cœur

- Pondérations : sommet $\frac{1}{8}$; arête $\frac{1}{4}$; face $\frac{1}{2}$; intérieur 1. Cube : arête a , diagonale d'une face $a\sqrt{2}$, grande diagonale $a\sqrt{3}$. $C = \frac{N \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$; $\rho = \frac{NM}{N_A a^3}$ (M en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, a en m).
- CFC** : $N = 4$; coordinence 12 ; $a = 2\sqrt{2}R$, soit $R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 0,3536a$; $C = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,7405$.
- Sites de la CFC** : 4 octaédriques (centre + milieux des arêtes), $\frac{r_o}{R} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$; 8 tétraédriques (centres des petits cubes d'arête $a/2$), $\frac{r_t}{R} = \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0,225$.
- $\sqrt{2} = 1,414$; $\sqrt{3} = 1,732$; $\sqrt{6} = 2,449$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $a = 400 \text{ pm} \Rightarrow a^3 = 6,4 \times 10^{-29} \text{ m}^3$.

✗ PIÈGES

- Compter les atomes d'une maille sans pondérer (une CFC a *quatre* atomes, pas quatorze), ou confondre population (motifs par maille) et coordinence (voisins d'une entité).
- Écrire la tangence sur l'arête d'une CFC — elle a lieu sur la *diagonale d'une face*, $a\sqrt{2} = 4R$ — ou annoncer une compacité supérieure à 0,74 pour des sphères identiques.
- Oublier le facteur 10^{-30} entre nm^3 et m^3 , employer M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans $\rho = NM/(N_A a^3)$, ou oublier N_A .
- Pour un cristal ionique, confondre motif et atome : le motif de NaCl est la *paire* $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.
- Intervertir sites octaédriques (4 par maille, $r/R = 0,414$) et tétraédriques (8 par maille, $r/R = 0,225$).
- Croire que le modèle prédit exactement la masse volumique mesurée : un écart de quelques pour cent est normal et *instructif*.
- Invoquer bandes d'énergie ou modèle quantique de la liaison (**hors programme**) ; dire qu'un solide ionique conduit le courant (il ne conduit que *fondus* ou *dissous*).
- Restituer de mémoire une structure autre que la CFC : aucune n'est exigible, toutes sont *fournies* par l'énoncé.