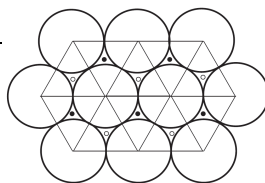


Système cristallin et empilement compact



	1
1 L'état cristallin	1
1.1 Généralités	1
1.2 Le cristal parfait	3
1.3 Réseau et cristal	3
1.4 Cristal et maille cristalline	5
1.5 Masse volumique, coordinence et compacité	6
2 Empilements compacts de sphères identiques	7
2.1 Principe de construction	7
2.2 Structure hexagonale compacte (h.c.)	8
2.3 Structure cubique faces centrées	10
3 Etude d'un empilement non compact : structure cubique centré	14

1. L'état cristallin

1.1. Généralités

Les trois états physiques (gaz, liquide, solide) se distinguent par les interactions intermoléculaires :

- ◇ état gazeux
 - état le plus désordonné.
 - absence d'interaction entre molécules dans le modèle du gaz parfait.
 - faibles interactions entre molécules pour le gaz réel.
- ◇ état solide
 - état le plus ordonné.
 - faible distance intermoléculaire.
 - interactions moléculaires qui peuvent être importantes.
- ◇ état liquide
 - interactions intermoléculaires intermédiaires entre celles du gaz et celles du solide.

L'état solide est un état compact et généralement ordonné. Les entités (molécules, atomes ou ions) sont en contact et généralement rangés selon une périodicité tridimensionnelle. Les solides sont pratiquement indéformables, les forces d'interaction entre les entités étant importantes. On distingue deux types de solide :

- **solide cristallin** : modèle de solide parfait constitué par un arrangement triplement périodique d'entités (atomes, ions molécules) selon les 3 directions de l'espace.
- **solide amorphe** (ou vitreux) : l'arrangement périodique des entités n'est que local et ne s'étend pas à grande distance.

	Solides amorphes	Solides cristallins
Forme des solides	forme quelconque	Forme polyédrique présentant des facettes
Isotropie des propriétés	Propriétés isotropes	propriétés anisotrope certaines directions ou certains plans privilégiés
Température de fusion	non nette	nette
Ordre microscopique	aucun	solide organisé
exemples	Caoutchouc, verres, matières plastiques, bois	cristaux métalliques, cristaux covalents (diamant), cristaux ioniques, cristaux moléculaires

Nous nous intéresserons aux solides cristallins qui sont donc un cas particulier de l'état solide.

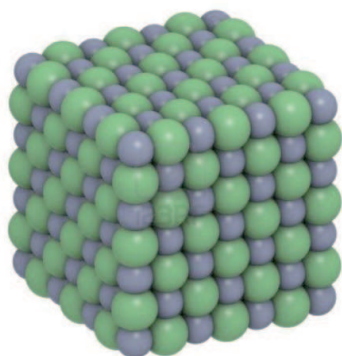
Solides cristallins

Assemblages réguliers sur de larges domaines à l'échelle microscopique ($> 10 \text{ nm}$)

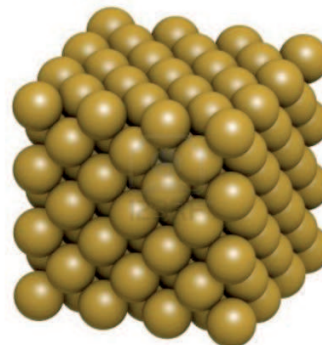
On s'intéresse dans ce chapitre à l'état cristallin. On rencontre pour différents matériaux à l'état une grande diversité de propriétés :

Exemple

Solide	Fer	C _{diamant}	NaCl	CO ₂ solide
Propriétés mécaniques	malléable	cassant	cassant	friable
Dureté (1-10)	3-5	10	2,5	faible
Conductivité (en S/m)	10^7	$10^{-14} - 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$< 10^{-20}$
Solubilité dans l'eau	nulle	nulle	très grande (> 300 g/L)	sans objet
Température de fusion (1 bar)	1538	3547	801	-78



Cristal de chlorure de sodium : les ions Cl^- et Na^+ sont empilés régulièrement.



Atomes d'or empilés régulièrement (structure différente de celle du NaCl).

La régularité de l'empilement des particules dépend de leur taille, forme et, pour les molécules, des atomes au niveau desquelles s'exercent les interactions non covalentes responsables de la cohésion de l'état solide. A l'échelle macroscopique, une multitude de formes peuvent être obtenues mais la grande régularité de l'empilement leur confère une haute symétrie (les faces sont planes et présentent entre-elles des angles constants) :



glace H_2O (flocon)



Soufre S



Azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$



Sel gemme NaCl

Rq

Lorsqu'un liquide (état désordonné) est refroidi suffisamment lentement, les particules se rangent selon une disposition géométrique très régulière.

Le cristal parfait n'existe pas. Principaux défauts :

- ◊ insertion d'atomes dans la structure cristalline,
- ◊ absence d'atomes dans la structure,
- ◊ structures polycristallines : plusieurs monocristaux liés entre eux par des zones de faible cristallinité.

Cependant, c'est le cristal parfait que nous allons étudier.

Etude expérimentale des structures des cristaux : diffraction des rayons X.

Pour avoir des figures de diffraction, il faut :

- un système organisé
- une longueur d'onde de l'ordre de grandeur de la périodicité spatiale. Ici, cela correspond aux rayons X.

La figure de diffraction renseigne sur les paramètres cristallins du cristal étudié.

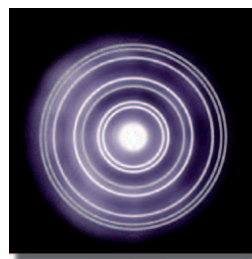
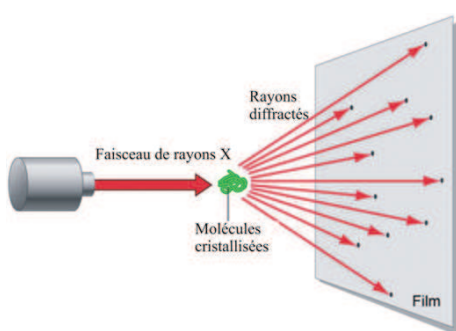


Figure de diffraction d'un cristal d'argent

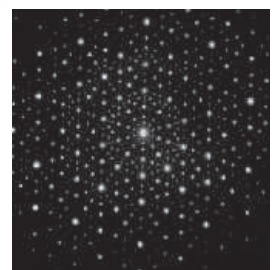


Figure de diffraction d'un quasi-cristal

1.2. Le cristal parfait

Ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace.

Il se forme une structure périodique sans défaut et de dimension infinie. Les particules peuvent être des atomes, des ions, des molécules.

Exemple : NaCl

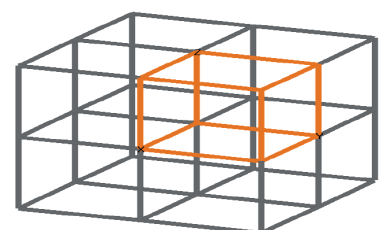
1.3. Réseau et cristal

Le cristal parfait est formé par la répétition périodique tridimensionnelle d'une partie élémentaire appelée maille du réseau cristallin. La maille est constituée d'un ensemble de molécules, d'atomes ou d'ions rangés suivant un motif bien précis, appelé motif du réseau. Les entités sont souvent placées en des points dits nœuds du réseau (mais ce n'est pas obligatoire).

Définition

Réseau : Entité géométrique définie par l'ensemble infini des points obtenus à partir d'un point O , choisi arbitrairement comme origine, par translation de vecteur $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$, avec $(m, n, p) \in \mathbb{Z}^3$ et $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ non coplanaires.

Noeud : Point du réseau. O est un noeud du réseau



Définition

Maille élémentaire : elle correspond à la portion de l'espace de volume minimal qui par translation de vecteur $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ assure le pavage de l'espace et redonne le réseau.

Remarque : un réseau n'est qu'un objet géométrique. Il n'a aucune réalité chimique. Il va falloir associer aux noeuds une entité chimique pour obtenir le cristal.

La maille élémentaire ne comprend pas les motifs et est donc une notion purement géométrique comme peuvent l'être celle de réseau et noeud.

Définition

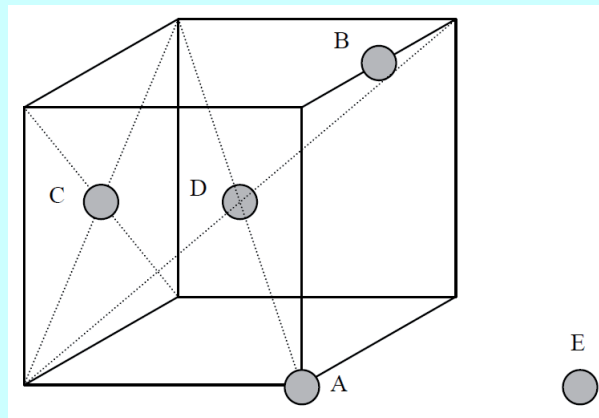
Maille simple : Maille d'un réseau ne comportant qu'un noeud.

Maille multiple : Maille d'un réseau comportant plusieurs noeuds.

On parle de maille multiple d'ordre n pour indiquer le nombre de noeuds dans la maille

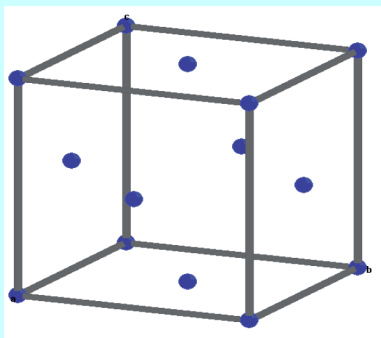
Application I

Calcul du nombre de noeuds d'une maille :



- Un noeud placé au sommet d'une maille (comme A) est partagé entre 8 mailles et comptera donc pour $1/8$.
- Un noeud placé sur une arête d'une maille (comme B) est partagé entre 4 mailles et comptera donc pour $1/4$.
- Un noeud placé sur une face d'une maille (comme C) est partagé entre 2 mailles et comptera donc pour $1/2$.
- Un noeud placé à l'intérieur d'une maille (comme D) n'est pas partagé entre plusieurs mailles et comptera donc pour 1.
- Un noeud placé à l'extérieur d'une maille (comme E) comptera pour 0.

Déterminer l'ordre de la maille suivante :



.....

.....

.....

.....

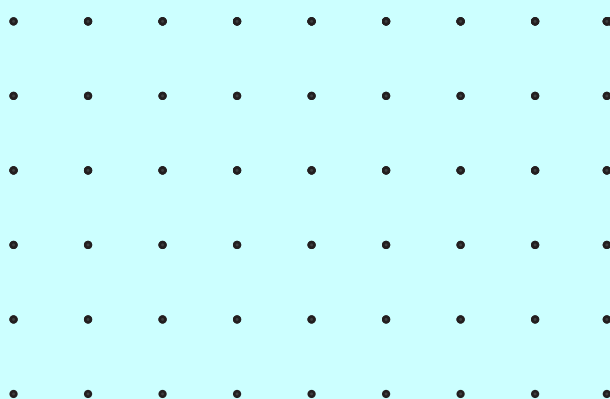
.....

.....

Maille primitive : maille simple possédant les éléments de symétrie du réseau.

Maille conventionnelle : Dans certains réseaux tridimensionnels, il peut ne pas exister de mailles primitives, on emploie alors la maille conventionnelle qui est la maille multiple possédant tous les éléments de symétrie du réseau.

Application 2



1.4. Cristal et maille cristalline

Un réseau n'est qu'un objet géométrique. Il n'a aucune réalité chimique.

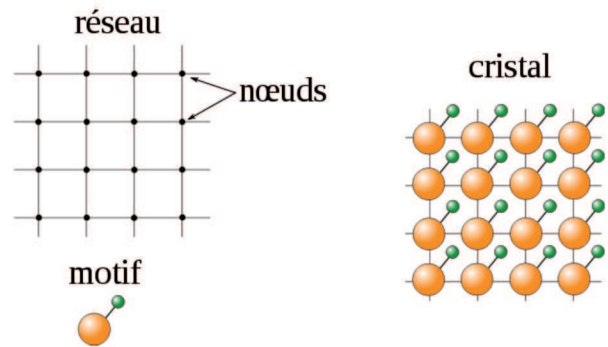
Une fois connu le réseau cristallin, on détermine le contenu d'une maille en remplaçant les différents noeuds par les vraies entités qui constituent le motif de la maille.

Définition

Motif : plus petite entité discernable qui se répète périodiquement.

Cristal	Fer	Glace	Diamant	NaCl
Motif	atome de Fer	molécule d'eau	atome de C	ions Na^+ et Cl^-

$$\text{Cristal} = \text{réseau} + \text{motif}$$



Comme pour la distinction entre réseau et cristal, la maille n'est pour l'instant qu'un simple objet géométrique. Lorsqu'on associe aux noeuds de la maille un motif, on obtient la maille cristalline qui permet de retrouver le cristal par translation de vecteur $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$.

$$\text{Maille cristalline} = \text{maille} + \text{motif}$$

Le décompte du nombre de motifs est le même que celui du nombre de noeuds car à chaque noeud est associé un motif.

Population d'une maille cristalline = Nombre de motifs de la maille cristalline.

1.5. Masse volumique, coordinence et compacité

■ Masse volumique

Une maille cristalline possède la même masse volumique que le cristal puisque le cristal n'est que la superposition d'un grand nombre de mailles cristallines.

La masse volumique ρ d'un cristal vérifie :

$$\rho = \frac{Z}{V} \times \frac{M}{N_a}$$

- ◇ ρ : masse volumique en
- ◇ M : masse molaire du motif en
- ◇ Z : nombre de motifs par maille
- ◇ V : volume de la maille en
- ◇ N_a : nombre d'Avogadro

■ Coordinence

Définition

La coordinence d'un atome (ou d'un ion) au sein d'un solide cristallin est le nombre de plus proches voisins que possède cet atome (ou cet ion)

Dans le cas où un atome ou un ion est entouré de voisins différents, il est possible de définir la coordinence par rapport à chacun d'eux. La coordinence d'un atome A par rapport à un atome B, c'est-à-dire le nombre d'atomes B qui entourent un atome A est notée :

$$\frac{A}{B} = [\text{nombre}]$$

▪ Compacité

Définition

La compacité d'un solide cristallin est la fraction de volume occupée par la matière en considérant les atomes et les ions comme des sphères dures :

$$C = \frac{\text{Volume occupé par les atomes}}{\text{Volume de la maille}}$$

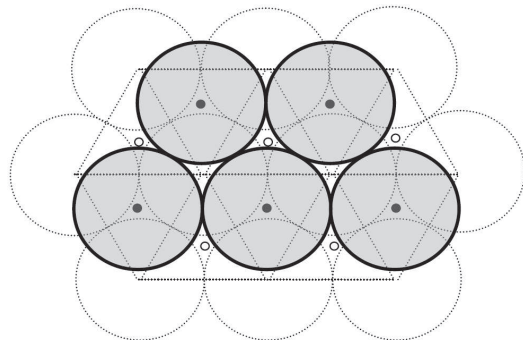
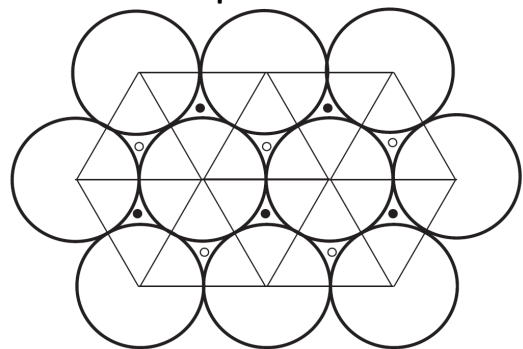
2. Empilements compacts de sphères identiques

2.1. Principe de construction

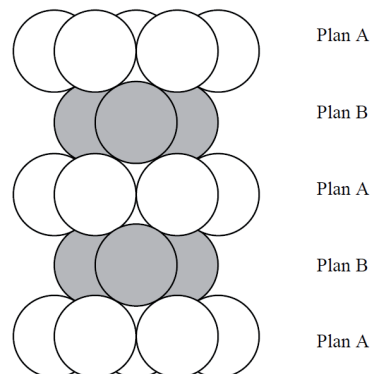
Le principe de construction des empilements compacts de sphères identiques repose sur l'empilement de plans compacts pour lesquels il y a un maximum de sphères sur une surface minimale.

Considérons maintenant un deuxième plan compact qui viendrait se positionner sur le premier de façon à avoir la compacité maximale. Pour que les plans s'interpénètrent, ils doivent venir à la verticale des barycentres des atomes du premier plan. Plan A (sphères en pointillées) et plan B (sphères en traits pleins) pour avoir un empilement compact.

Plan compact

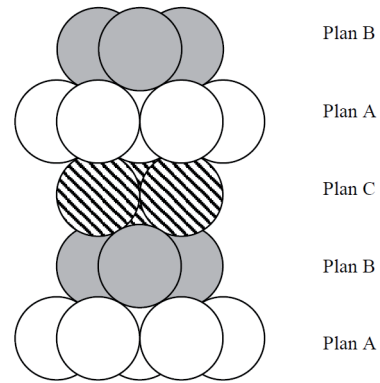
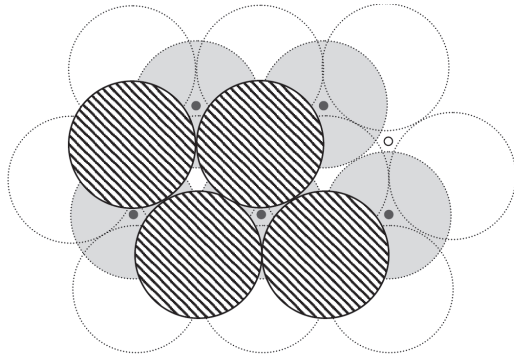


• Premier type d'empilement



Cet empilement donne lieu à la structure hexagonale compacte : Empilement AB AB

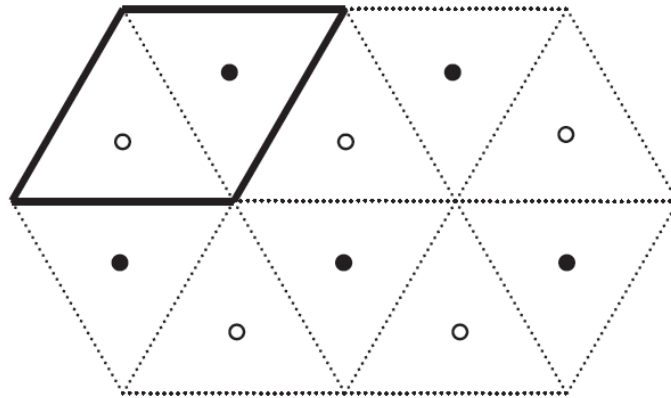
• Deuxième type d'empilement compact : ABC ABC



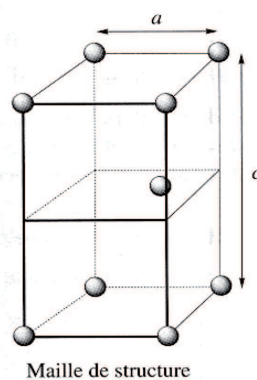
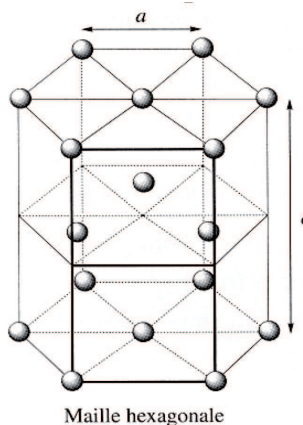
Cet empilement donne lieu à la structure cubique faces centrées : Empilement ABC ABC

2.2. Structure hexagonale compacte (h.c.)

Structure adoptée par de nombreux métaux cristallins : Be, Mg, Zn, Cd, Gd,... La maille élémentaire reprend les caractéristiques de l'empilement ABAB



Il s'agit donc d'un prisme droit à base losangique. Il faut prendre une base de losange formé de deux triangles équilatéraux accolés. La maille hexagonale compacte est donc la suivante :



a et c sont appelés paramètres de maille.

▪ Nombre de sphères par maille cristalline élémentaire

.....

.....

- Paramètre de maille

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- Coordinence

.....

.....

- Compacité

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- Masse volumique

.....

.....

.....

.....

▪ Sites cristallographiques (ou interstices)

La compacité de la structure h.c. est donc d'environ 74 %. Plus de 25 % du volume de la maille est vide. Cet espace est susceptible d'accueillir des atomes, des molécules ou des ions. On parle de sites cristallographiques.

Selon le nombre d'atomes de la maille entourant ce site, on aura deux types de site :

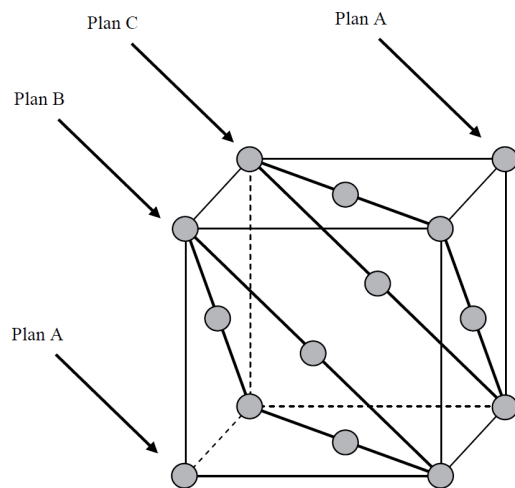
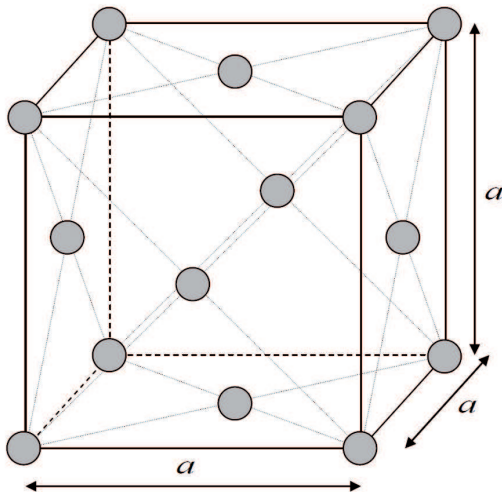
- ◇ Site octaédrique ou site O : volume disponible entre six atomes formant un octaèdre.
- ◇ Site tétraédrique ou site T : volume disponible entre 4 atomes formant un tétraèdre.

2.3. Structure cubique faces centrées

2.3.1. Description de la maille

Structure adoptée par de nombreux métaux cristallins : Na, Sr, Fe_γ , Al, Pb, Cet empilement correspond au second type d'empilement compact : ABC-ABC.

Cependant, contrairement au réseau hexagonal compact, on préfère le représenter différemment car il est alors possible de trouver une maille cubique dans laquelle les calculs sont plus simples.



▪ Nombre de sphères par maille cristalline

.....

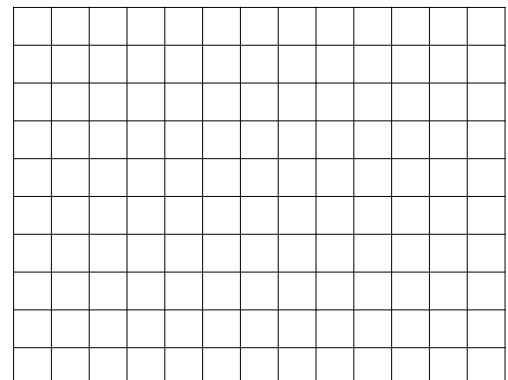
.....

▪ Paramètre de maille

.....

.....

.....



- **Coordinnence**

.....

.....

- **Compacité**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

La compacité du réseau hexagonal compact et cubique à faces centrées sont identiques, c'est tout à fait normal puisque la seule différence provient d'une translation de plan mais qu'ils sont tous les deux construits de façon similaire, par superposition de plans compacts.

- **Masse volumique**

.....

.....

.....

Application 3

Déterminer la masse volumique de l'aluminum qui cristallise dans une structure CFC. On donne $a = 404 \text{ pm}$ et $M = 27 \text{ g/mol}$.

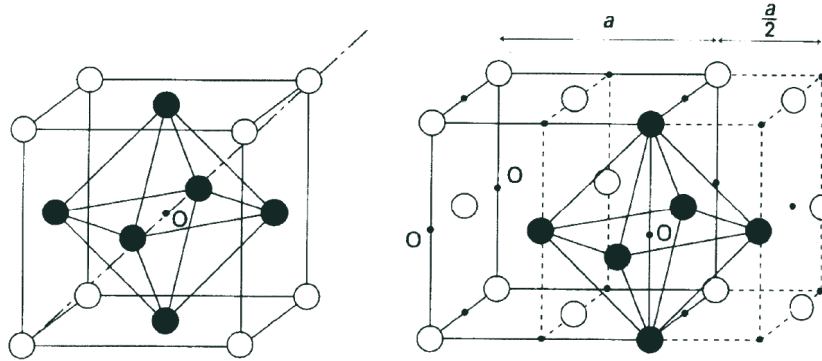
.....

.....

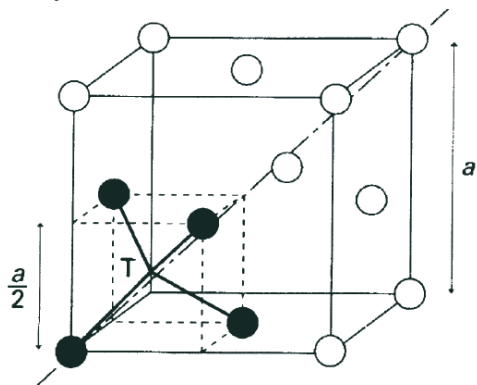
.....

2.3.2. Sites cristallographiques

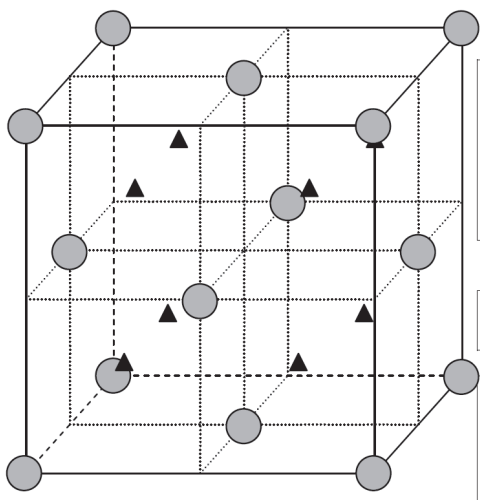
- **Site Octaédrique**



▪ Site tétraédrique



Propriété : un tétraèdre dérive d'un cube par occupation d'un sommet sur deux.



.....

.....

.....

.....

.....

.....

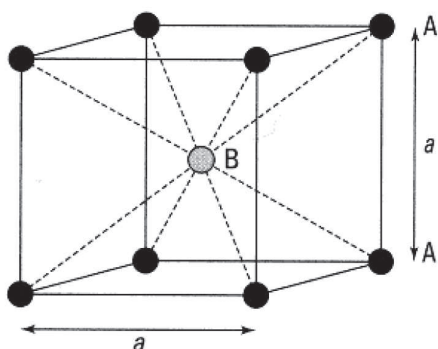
.....

.....

.....

.....

3. Etude d'un empilement non compact : structure cubique centré



- Nombre de sphères par maille cristalline élémentaire

.....

.....

.....

- Paramètre de maille

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- Coordinence

.....

.....

- Compacité

.....

.....

.....

.....

- Masse volumique

.....

.....

.....