

CG – séance du 18 novembre 2014 : invitation chez les cristaux

La cristallographie est une science en grande partie expérimentale mais qui est aussi basée sur des concepts mathématiques. Elle étudie l'organisation des atomes dans la matière pour en comprendre et en utiliser les propriétés. Dans les laboratoires et dans l'industrie, des milliers de chercheurs et d'ingénieurs la développent ou l'utilisent en physique, en chimie, en biologie, en géologie... 2014 a été l'année internationale de la cristallographie.



I Cadre de l'étude : le cristal parfait

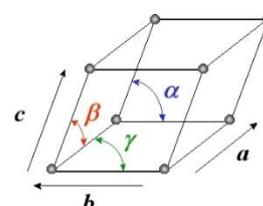
Le modèle de base pour étudier un cristal est de pousser ses propriétés à l'extrême : un **cristal parfait** est un empilement *ordonné, infini*, d'entités (atomes, ions, molécules...) *identiques*. Dans beaucoup de cas, cet ordre se caractérise par :

- une périodicité : le motif cristallin se répète dans l'espace ;
- des symétries : plans, axes ou centres de symétries.

Le cristal parfait n'existe pas, mais peut constituer un modèle valable sur des échelles telles que les dimensions du cristal sont très petites devant la zone observée.

Vocabulaire

La **maille élémentaire** ou **primitive** est la plus petite unité de répétition par translation du cristal : elle est répétée par translation, identique à elle-même, dans tout le solide. Elle est caractérisée par la donnée de trois vecteurs : **a**, **b**, **c** et trois angles interaxiaux, α (entre **b** et **c**), β (entre **a** et **c**) et γ (entre **a** et **b**).



La **structure cristalline** est la répétition périodique et régulière du contenu de la maille. Cette répétition est quand même affectée par différents types de défauts. Le cristal parfait est obtenu en négligeant ces défauts et en prolongeant à l'infini la répétition de la maille : on parle alors de **motif cristallin**, qui est l'idéalisation de la structure cristalline.

On montre mathématiquement que la classification des cristaux sur la base de la symétrie de translation donne lieu uniquement à **sept systèmes réticulaires** (fonction des valeurs relatives de a, b et c dans la maille et des valeurs des trois angles) permettant, par l'addition adjacente de mailles, un pavage complet de tout l'espace. La maille élémentaire est délimitée par un ensemble de points, appelés **nœuds** ; l'ensemble des nœuds constitue un **réseau cristallin** (réseau de Bravais). On peut alors classer tout agencement cristallin dans l'une des sept catégories, dites « systèmes réticulaires » ou système cristallin, en fonction des propriétés de symétrie du réseau de Bravais (voir ci-contre) : triclinique, monoclinique, orthorhombique, quadratique, rhomboédrique, hexagonale, cubique.

<p>CUBIQUE a = b = c $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>P </p>	<p>I </p>	<p>F </p>	
<p>QUADRATIQUE a = b ≠ c $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>P </p>	<p>I </p>		
<p>ORTHORHOMBIQUE a ≠ b ≠ c $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>P </p>	<p>I </p>	<p>F </p>	<p>C </p>
<p>HEXAGONAL a = b ≠ c $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$</p>	<p>P </p>	<p>RHOMBOEDRIQUE a = b = c $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$</p>	<p>P </p>	
<p>MONOCLINIQUE a ≠ b ≠ c $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$</p>	<p>P </p>	<p>C </p>		
<p>TRICLINIQUE a ≠ b ≠ c $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$</p>	<p>P </p>			

4 Types de mailles
P : simple (primitive)
I : centrée
C : bases centrées
F : faces centrées

Dans la suite, on étudiera uniquement le système cubique et certains dérivés. Suivant le type de maille élémentaire, on obtiendra le système cubique simple (CS), le système cubique centré (CC) et le système cubique à faces centrées (CFC).

Rappels mathématiques :

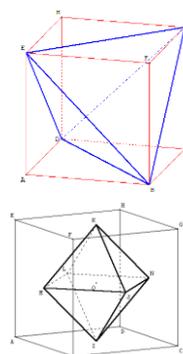
Cube d'arête a : volume $V = a^3$; diagonale d'une face $a\sqrt{2}$; grande diagonale $a\sqrt{3}$

Tétraèdre régulier : il s'inscrit (un sommet sur 2) dans un cube. Toutes les mesures en découlent facilement :

si le cube est d'arête a, le tétraèdre a pour arête $a\sqrt{2}$; la hauteur h d'un tétraèdre d'arête b vaut $h = b\sqrt{\frac{2}{3}}$. Cette hauteur est découpée en h/4 du centre de la face jusqu'au centre du tétraèdre puis en 3h/4 du centre du tétraèdre au sommet opposé.

Octaèdre régulier : il s'inscrit dans un cube d'arête a en reliant les centres des 6 faces. Toutes les mesures en découlent facilement.

Une boule de rayon R a pour volume $V = \frac{4}{3}\pi R^3$.

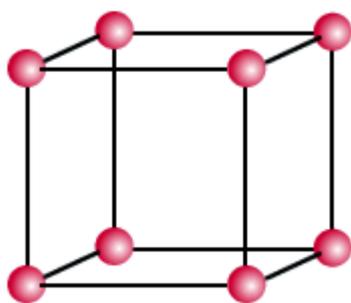


II Structure cristalline cubique simple et dérivés

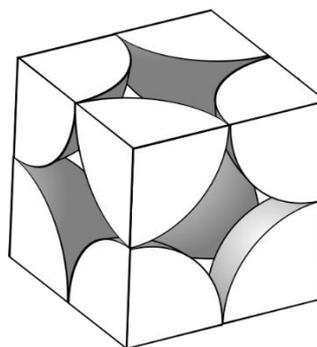
1) Structure cubique simple (CS)

Le phosphore P cristallise avec cette structure à l'état. On note R son rayon atomique.

a) Maille



Maille éclatée



maille compacte (réelle) avec troncature des atomes

Quel est le nombre d'atomes en propre dans la maille ? Attention ! Quand un atome appartient à plusieurs mailles adjacentes, il ne compte que pour une fraction dans une de ces mailles. C'est le cas ici (voir schéma maille compacte ci-dessous) !

b) Coordinence

La coordinence est le nombre x de premiers voisins d'un atome A (les plus proches).

Déterminer la coordinence de P(s).

c) Compacité

La compacité correspond au taux d'occupation réel de l'espace par les entités sphériques dans le cristal. Le rayon atomique R de P vaut 128 pm. Déterminer la compacité de la structure en utilisant une expression littérale dans un premier temps. Dépend-elle de la nature de l'atome ?

d) Masse volumique

La masse molaire de P vaut 31,0 g.mol⁻¹. On rappelle que $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹.

Déterminer la masse volumique (toujours expression littérale dans un premier temps) dans le SI (kg.mol⁻¹) du cristal.

e) Site interstitiel

Un réseau-hôte, constitué de sphères de rayon R, comporte des portions d'espace non occupées appelées site cristallographiques. Parmi ceux-ci, les sites interstitiels coïncident avec le centre de polyèdres de coordination ayant pour sommets les centres des premiers voisins du réseau cristallin.

Dans le réseau cubique-centré, on remarque qu'au centre de chaque maille se trouve un site cristallographique où un atome peut venir se loger. Ce site est dit « cubique » car alors, les voisins les plus proches de cet atome intercalé sont 8 atomes du réseau-hôte (ceux de maille élémentaire ici) formant un cube.

Déterminer, en fonction de R, le rayon r de l'atome intercalé dans le site cubique de façon tangente (en touchant ses voisins). Le calculer pour le phosphore. Un atome d'hydrogène ($R_H = 78$ pm) pourrait-il y loger ?

2) Structures dérivées, exemple du chlorure de césium CsCl

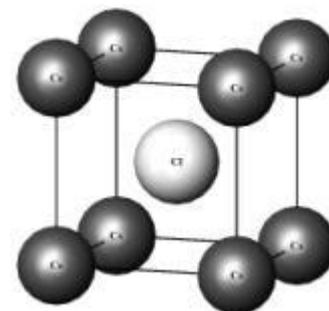
a) Présentation

Les sites interstitiels présentés en 1)e) précédemment peuvent accueillir des atomes dans le cas d'une architecture d'atomes uniquement.

Dans les solides ioniques composés d'ions, des ions viennent loger les sites interstitiels de l'ion hôte mais cela n'est possible que si les ions de charges différentes sont en contact. C'est par exemple le cas du chlorure de césium composé d'ions Cs⁺ formant une structure cubique simple et dont tous les sites interstitiels cubiques sont occupés par un ion Cl⁻.

- Déterminer le nombre d'ion de chaque nature par maille. Pourquoi les ions Cl⁻ occupent-ils l'ensemble des sites interstitiels cubiques et pas un sur deux par exemple ?

- Pourquoi peut-on dire également qu'il s'agit d'une structure cristalline CS d'ions Cl⁻ dont les sites cubiques sont occupés par des ions Cs⁺ ? Dessiner proprement la maille correspondante.



b) Coordinence

Déterminer la coordinence d'un ion Cl⁻ puis d'un ion Cs⁺. Attention, les plus proches voisins d'un ion chlorure sont des ions césium...

c) Compacité

$R_{Cl^-} = 181$ pm et $R_{Cs^+} = 169$ pm. En déduire le paramètre a de la maille. Puis la compacité du cristal.

d) Masse volumique

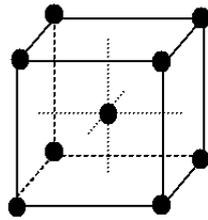
$M(Cl) = 35,5$ g.mol⁻¹ et $M(Cs) = 132,9$ g.mol⁻¹. En déduire la masse volumique du cristal.

II Structure cristalline cubique centrée et dérivées

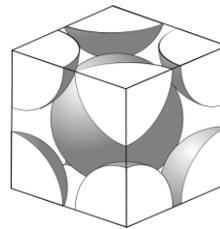
1) Structure cubique centrée (CC)

Les métaux alcalins cristallisent selon cette structure comme le sodium. On note R son rayon atomique.

a) Maille



Maille éclatée



maille compacte (réelle) avec troncature des atomes

Quel est le nombre d'atomes en propre dans la maille ?

b) Coordination

Déterminer la coordination de Na(s).

c) Compacité

Le rayon atomique R de Na vaut 191 pm. Déterminer la compacité de la structure en utilisant une expression littérale dans un premier temps. Dépend-elle de la nature de l'atome ? Cette structure est-elle plus compacte que la cubique simple ?

d) Masse volumique

La masse molaire de Na vaut 23,0 g.mol⁻¹. On rappelle que $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹.

Déterminer la masse volumique (toujours expression littérale dans un premier temps) dans le SI (kg.mol⁻¹) du cristal.

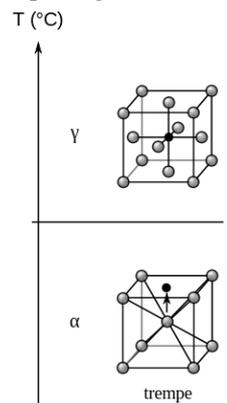
e) Sites interstitiels

Les sites interstitiels existent dans cette structure mais les polyèdres de coordination correspondants ne sont pas réguliers.

Leur étude ne sera pas abordée ici.

2) Structures dérivées (pour lecture)

La ferrite FeC_x est un acier correspondant à une solution solide de solvant le fer et de soluté le carbone obtenue, sous sa forme martensite, après une trempe, par occupation partielle de sites interstitiels octaédriques du réseau cubique simple des atomes de fer par des atomes de carbone. C'est un acier très dur mais relativement cassant (on dit que l'acier « prend la trempe »). A température plus élevée (avant la trempe), il s'agit en effet d'un acier avec occupation de sites tétraédriques mais d'une structure cubique à face centrée (voir paragraphe d'après) :

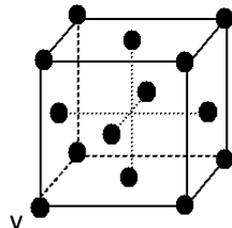


II Structure cristalline cubique à face centrée et dérivées

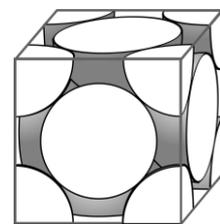
1) Structure cubique à face centrée (CFC)

Beaucoup de métaux comme le cuivre, l'or, l'argent, le platine, le palladium possèdent cette structure. On prendra comme exemple le plomb. On note R son rayon atomique.

a) Maille



Maille éclatée



maille compacte (réelle) avec troncature des atomes

Quel est le nombre d'atomes en propre dans la maille présentée ?

b) Coordination

Déterminer la coordination de Pb(s).

c) Compacité

Le rayon atomique R de Pb vaut 175 pm. Déterminer la compacité de la structure en utilisant une expression littérale dans un premier temps. Dépend-elle de la nature de l'atome ? La comparer aux compacités précédentes. La structure CFC est une des structures dites « compactes » de la nature : on montre mathématiquement qu'un empilement spatial de sphères toutes identiques ne peut présenter une plus grande compacité.

d) Masse volumique

La masse molaire de P vaut 207,2 g.mol⁻¹. Déterminer la masse volumique du cristal.

e) Sites interstitiels

Dans le réseau cubique à faces centrées, deux types de sites interstitiels sont importants :

- les sites octaédriques : des atomes peuvent en effet s'intercaler et venir occuper les centres de ces sites s'ils se trouvent au centre de la maille CFC ou au milieu des 12 arêtes. Ces atomes venus s'intercaler ont un environnement octaédrique de la part des atomes-hôtes. Ils se trouvent tous au centre d'un octaèdre dont les sommets sont des atomes hôtes.

i) Dessiner sur la maille ci-contre, en noir, un petit atome qui se placerait sur le site octaédrique central de la maille.

ii) Dessiner en noir un petit atome au centre de l'arête supérieure gauche et dessiner en blanc les deux atomes hôtes appartenant à des mailles adjacentes qui permettent de reconstituer l'octaèdre autour du petit atome noir. Repasser l'octaèdre obtenu en rouge.

iii) Déterminer le nombre de sites octaédriques présents en propre dans la maille de départ. Attention ! Certains sites sont à partager entre plusieurs mailles !

iv) Déterminer la coordinence d'un atome dans un site octaédrique.

v) Déterminer, en fonction de R, le rayon maximum r_{octa} de l'atome qui peut venir s'intercaler, les atomes hôtes étant toujours tangents entre eux.

- les sites tétraédriques : des atomes peuvent en effet s'intercaler et venir occuper les centres de ces sites s'ils se trouvent au centre d'un des « petits cubes » de la maille initiale, huit « petits cubes » formant la maille cfc initiale complète (chaque petit cube a un sommet en commun avec celui de la maille et une hauteur deux fois plus faible). Ces atomes venus s'intercaler ont un environnement tétraédrique de la part des atomes-hôtes. Ils se trouvent tous au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont des atomes hôtes. Voir ci-contre où deux sites tétraédriques sont mis en évidence.

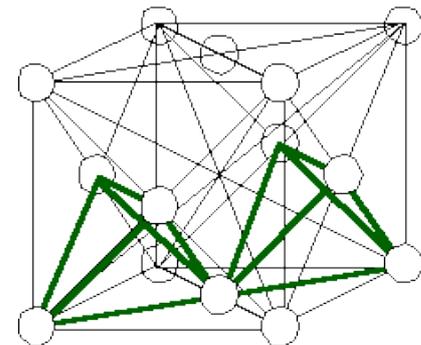
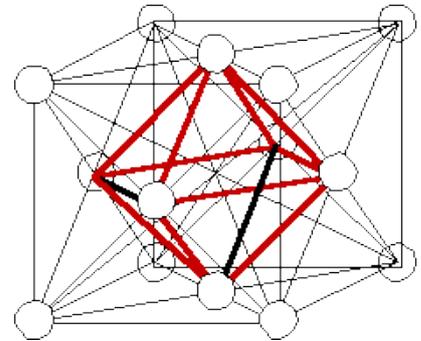
i) Dessiner sur la maille ci-contre, en noir, deux petits atomes qui se placeraient dans les deux sites tétraédriques dessinés.

ii) Déterminer le nombre de sites tétraédriques présents en propre dans la maille de départ.

iii) Déterminer la coordinence d'un atome dans un site tétraédrique.

iv) Déterminer, en fonction de R, le rayon maximum $r_{\text{tétra}}$ de l'atome qui peut venir s'intercaler, les atomes hôtes étant toujours tangents entre eux. Coup de pouce : considérer une grande diagonale de la maille.

v) Un atome a-t-il plus de possibilité de s'intercaler dans un site octaédrique d'un réseau d'atomes hôtes CFC ou dans un site tétraédrique de ce même réseau, les atomes hôtes restant tangents entre eux ?



2) Structure dérivée, exemple du chlorure de sodium NaCl (sel de cuisine)

a) Présentation

Les sites interstitiels présentés en 1)e) précédemment peuvent accueillir des atomes dans le cas d'une architecture d'atomes uniquement. Dans les solides ioniques composés d'ions, des ions viennent loger les sites interstitiels de l'ion hôte mais cela n'est possible que si les ions de charges différentes sont en contact. Dans la structure NaCl(s), les ions chlorure constituent un réseau CFC et des ions sodium viennent occuper des sites octaédriques.

- Pourquoi les ions Na^+ occupent-ils l'ensemble des sites interstitiels octaédriques et pas un sur deux par exemple ?

- Dessiner la maille correspondante en utilisant de la couleur en commençant par les atomes hôtes.

- Pourquoi peut-on dire également qu'il s'agit d'une structure cristalline CFC d'ions Na^+ dont les sites octaédriques sont occupés par des ions Cl^- ?

b) Coordinence

Déterminer la coordinence d'un ion Cl^- puis d'un ion Na^+ . Attention aux plus proches voisins de chaque type d'ions.

c) Compacité

$R_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}$ et $R_{\text{Na}^+} = 97 \text{ pm}$. En déduire le paramètre a de la maille. Puis la compacité du cristal.

d) Masse volumique

$M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$. En déduire la masse volumique du cristal.

3) Structure dérivée, exemple du diamant

a) Présentation

Dans la structure diamant, des atomes de C constituent un réseau CFC mais viennent s'y ajouter d'autres atomes de carbone qui viennent occuper la moitié des sites tétraédriques : sur les 8 sites de la maille, seuls 4 sont occupés, deux à deux symétriques par rapport au centre de la maille.

- Dessiner la maille correspondante en commençant toujours par les atomes hôtes.

- Y a-t-il véritablement une différence, au sein du diamant tout entier, entre les atomes hôtes précédemment dessinés et les 4 atomes des sites tétraédriques ?

b) Coordinence

Déterminer la coordinence d'un atome de C. Expliquer pourquoi le diamant est très dur (pierre la plus dure existante).

c) Compacité

$R_C = 92$ pm. En déduire le paramètre a de la maille. Puis la compacité du cristal. Le diamant présente-t-il une compacité maximale ?

d) Masse volumique

$M(C) = 12,0$ g.mol⁻¹. En déduire la masse volumique du diamant parfait.

4) Structure dérivée type fluorine, exemple du fluorure de calcium CaF₂(s)

a) Présentation

Dans la structure fluorine, des ions Ca²⁺ constituent un réseau CFC. Des ions F⁻ viennent occuper des sites tétraédriques.

- Pourquoi les ions F⁻ occupent-ils l'ensemble des sites interstitiels tétraédriques et pas un sur deux par exemple ?

- Dessiner la maille correspondante en utilisant de la couleur en commençant par les atomes hôtes.

- Essayer de décrire la structure en prenant les ions F⁻ comme ions hôtes...

b) Coordinence

Déterminer la coordinence d'un ion F⁻ puis d'un ion Ca²⁺. Attention aux plus proches voisins de chaque types d'ions

c) Compacité

$R_{F^-} = 136$ pm et $R_{Ca^{2+}} = 99$ pm. En déduire le paramètre a de la maille. Puis la compacité du cristal.

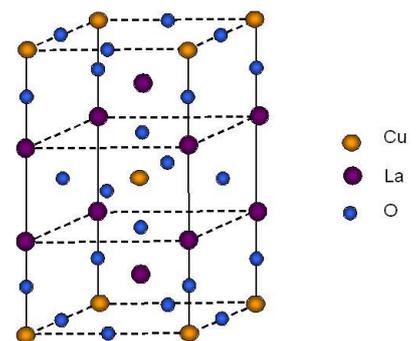
d) Masse volumique

$M(F) = 19,0$ g.mol⁻¹ et $M(Ca) = 40,1$ g.mol⁻¹. En déduire la masse volumique du cristal.

Remarque : c'est souvent à partir de la masse volumique expérimentale du cristal, de l'étude de sa diffraction aux rayons X qu'on en déduit sa structure et les rayons atomiques ou ioniques : on fait le travail « en sens inverse ».

La cristallographie est la base de l'étude de tout solide afin d'étudier de façon théorique toutes ses propriétés au niveau macroscopique (dureté, transparence, couleur, propriétés optiques, propriétés mécaniques, propriétés électriques, propriétés magnétiques). C'est donc une discipline indispensable qui fait appel à la chimie, à la physique et à la géométrie. Voici un exemple de structure de base d'un supraconducteur :

Structure cristalline de La₂CuO₄. La supraconductivité est induite dans ce matériau par substitution des atomes de lanthane par des atomes de strontium, ce qui donne le composé La_{2-x}Sr_xCuO₄. La température critique pour un dopage optimale (pour lequel la TC est maximum) vaut TC=42 K.



Un cristal beaucoup plus courant : la glace (les atomes de H sont en noir).

