

CHIMIE GÉNÉRALE

Chapitre 3

Structures cristallines

Ce chapitre ne constitue en aucun cas un cours complet de cristallographie. L'objectif est très modeste, il s'agit tout au plus de savoir déterminer quelques propriétés fondamentales de quelques structures cristallines de base : nombre de motifs par maille, coordinence, masse volumique, compacité.

Comme l'indique clairement le programme officiel des MPSI : aucune structure cristalline n'est exigible, les énoncés de concours doivent expliciter la géométrie de la structure cristalline associée à chaque matériau.

3.1. Systèmes cristallins

Présentation générale

L'état solide correspond à un empilement d'entités chimiques qui occupent des positions bien définies dans l'espace (aux vibrations internes et externes près). On distingue deux types d'arrangements :

- les solides amorphes ou verres, dans lesquels l'assemblage des entités ne présente pas d'ordre à grande distance,
- les solides cristallins où, au contraire, l'assemblage est très régulier.

On définit ainsi un modèle de solide cristallin parfait, où l'ordre serait généralisé dans les trois dimensions de l'espace.

En fait dans les solides cristallisés, on retrouve un assemblage de micro-domaines dans lesquels l'ordre est parfait, domaines plus ou moins étendus dans l'espace.

Les caractéristiques de l'état vitreux sont globalement les mêmes que celles de l'état cristallisé, à part l'absence de point de fusion net : il y a ramollissement progressif du solide et le phénomène thermique qui accompagne la fusion d'un verre se prolonge sur une vaste gamme de températures. L'état vitreux est thermodynamiquement instable, mais la transformation en solide cristallin est très lente, ce qui présente quelques avantages pratiques...

On peut aussi remarquer que l'état cristallin n'est pas un état isotrope, comme l'état liquide où les propriétés sont semblables dans toutes les directions, mais un état *anisotrope* où certaines directions sont privilégiées.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à quelques notions de base de cristallographie afin de disposer des outils spatiaux d'étude des cristaux. Dans un second temps, nous essaierons de classer ces cristaux selon deux critères :

- un critère purement géométrique, en fonction de l'arrangement spatial des entités chimiques, indépendamment de leur nature chimique.
- un critère structural, fondé sur la nature de l'interaction entre entités, liée intimement à la nature chimique de l'espèce étudiée.

L'étude est ensuite consacrée à la description de structures limites, qui sont des modèles idéaux. Certes, certains composés cristallisent dans ces structures limites, mais en général la réalité est plus complexe : il peut y avoir un écart plus ou moins grand par rapport au modèle, ou bien coexistence de différents types limites de liaisons au sein d'un même solide.

Les outils de la cristallographie

Maille, motif, réseau

Un cristal est un empilement périodique de mailles contenant un motif chimique.

- Une *maille* est alors l'entité de base dont la reproduction périodique engendre le système cristallin.
- Le *motif* est l'entité chimique (ion, molécule, atome) située aux *nœuds* du réseau cristallin.
- Le *réseau* est l'ensemble des positions des nœuds.

À partir d'un nœud du réseau O et de trois vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, on peut engendrer le réseau. Tout point M (c'est-à-dire tout nœud) est défini par :

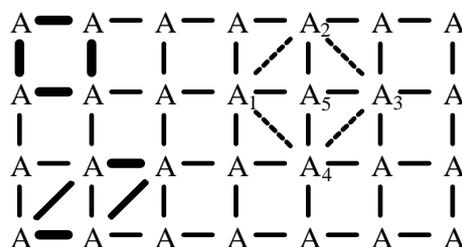
$$\overrightarrow{OM} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad \text{avec} \quad (x, y, z) \in \mathbb{Z}^3$$

Les trois vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont appelés vecteurs fondamentaux, et le parallélépipède construit sur ces trois vecteurs est appelé maille fondamentale. Les longueurs a , b et c des côtés de ce parallélépipède sont les paramètres de maille.

Signalons que très souvent, pour des raisons de commodité, le système cristallin n'est pas décrit par une maille fondamentale mais par une *maille multiple* contenant plusieurs nœuds, celle-ci faisant mieux apparaître les éléments de symétrie du réseau. On appelle multiplicité de la maille le nombre de nœuds qu'elle contient. Le volume de la maille est donné par la relation :

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

La figure suivante illustre diverses mailles au sein d'un système bidimensionnel. Les mailles en trait gras sont des mailles fondamentales, la maille en trait pointillé est une maille de multiplicité égale à deux. En effet, le motif A_5 a pour coordonnées (0,5 ; 0,5) dans la base choisie et appartient donc à la maille, au même titre que le motif A_3 .



Attention ! Par définition, une maille fondamentale ne peut contenir qu'un seul nœud. Il est possible cependant de définir plusieurs mailles fondamentales : sur l'exemple ci-dessus, deux mailles fondamentales ont été représentées, l'une est un carré et l'autre un parallélogramme.

Plans réticulaires, indices de Miller

Il est aussi possible de définir le système cristallin comme étant un ensemble de plans parallèles équidistants contenant chacun une infinité (cristal parfait) de nœuds : on parle alors de réseau stratifié.

Trois nœuds non alignés définissent un *plan réticulaire*. Tous les plans parallèles à ce dernier sont dirigés par un même plan vectoriel, que l'on peut caractériser par son vecteur normal de composantes (α, β, γ) .

L'équation du plan vectoriel directeur est $\alpha x + \beta y + \gamma z = 0$ tandis que l'équation d'un plan réticulaire ne passant pas par l'origine et dirigé par ce plan vectoriel est alors $\alpha x + \beta y + \gamma z = d$, équation que l'on peut écrire :

$$\frac{\alpha}{d}x + \frac{\beta}{d}y + \frac{\gamma}{d}z = 1$$

On appelle indices de Miller du plan réticulaire le triplet d'entiers naturels (h, k, ℓ) qui sont les plus petits entiers premiers entre eux proportionnels respectivement aux nombres (α, β, γ) . Les inverses de ces entiers sont proportionnels aux coordonnées des points d'intersection respectifs du plan avec les trois axes du repère.

Ainsi, par exemple :

- le triplet $(1, 0, 0)$ caractérise le plan $x = 1$ (et la famille de plans parallèles $x = d$)
- le triplet $(1, 1, 1)$ caractérise le plan $x + y + z = 1$ (et la famille de plans parallèles)

Différents types géométriques de réseaux cristallins

Le premier type de classification que l'on peut envisager est fondé exclusivement sur des considérations géométriques, indépendamment de la nature des entités chimiques constituant le système. Une étude systématique a permis de montrer qu'il existe sept réseaux de base pour les systèmes simples, appelés *réseaux de Bravais*, où seuls les sommets du prisme constituent des nœuds : **la connaissance de ces définitions n'est pas exigible.**

On distingue :

- le *système cubique* : prisme cubique,
- le *système quadratique* : prisme droit à base carrée,
- le *système orthorhombique* : prisme droit à base rectangle,
- le *système hexagonal* : prisme droit à base losange d'angle $+\pi/3$, avec un motif au centre de l'hexagone,
- le *système rhomboédrique* : polyèdre construit sur trois losanges,
- le *système monoclinique* : prisme droit à base parallélogramme,

Sept réseaux dérivés complexes peuvent être aussi intégrés à cette classification :

- les systèmes I (comme internal centered mode) : *cubique I*, *quadratique I* et *orthorhombique I*, qui comportent un motif au centre du prisme,
- les systèmes C (comme side-face centered mode) : *orthorhombique C* et *monoclinique C*, qui comportent un motif au centre de deux faces opposées,
- les systèmes F (comme face centered mode) : *cubique F* (usuellement CFC comme cubique faces centrées) et *orthorhombique F*,
- le système hexagonal compact HC que nous allons étudier.

Tout réseau cristallin dérivera alors de l'un des quatorze réseaux de Bravais.

Différents modèles de solides cristallisés : moléculaire, covalent, métallique, ionique

Dans cette section, nous allons envisager un deuxième mode de classement des systèmes cristallins, fondé sur la nature de l'interaction qui assure la cohésion du système, donc sur la nature chimique des motifs du système, indépendamment de l'agencement géométrique de ceux-ci. Cette description, complémentaire de la précédente, nous permettra de distinguer plusieurs types limites de systèmes, sachant bien entendu que les choses ne sont pas aussi tranchées et qu'il existe des systèmes intermédiaires entre les différents types limites que nous allons mettre en évidence.

Structures moléculaires

Dans ces structures, on peut mettre en évidence des molécules individualisées (ou même des atomes), dont la juxtaposition assure la périodicité du système. La cohésion du système est assurée par des interactions du type *Van der Waals* entre les différentes espèces.

Ces interactions sont modélisées par l'interaction entre les électrons d'une molécule et les noyaux d'une autre. Il s'agit souvent d'interaction *dipôle-dipôle*, les dipôles électrostatiques pouvant être permanents (molécules polarisées) ou induits (molécules polarisables). Citons l'exemple du dioxyde de carbone et des cristaux de dihalogène (en sachant que, déjà pour le diiode solide, de nouvelles propriétés apparaissent). Les gaz nobles cristallisent aussi dans des systèmes de ce type, les molécules étant alors des atomes.

Remarque : dans le cas des composés moléculaires possédant au moins un groupe de type $-AH$, où A est un atome petit, électronégatif et nucléophile, apparaît une liaison intermoléculaire particulière, la liaison hydrogène. Elle est donc limitée aux molécules comportant des liaisons $O-H$, $N-H$, et au fluorure d'hydrogène. C'est, comme pour toutes les autres liaisons, une interaction électrostatique mais relativement plus forte que les autres interactions électrostatiques, puisqu'elle peut atteindre la centaine de kilo joules par mole. La glace est ainsi une structure dont l'essentiel de la cohésion est assurée par liaison hydrogène.

Structures covalentes

Dans ces structures il est déjà impossible de mettre en évidence des entités chimiques individualisées. Aux nœuds du réseau, on trouve des atomes, la cohésion du système étant assurée par des liaisons de covalence entre les atomes. Le diamant (l'une des formes allotropiques du carbone) est un excellent représentant de cette classe de structures.

De même, le silicium et le graphite (autre forme allotropique du carbone) peuvent-ils être considérés comme des cristaux covalents. En effet, ils en possèdent certaines caractéristiques, mais il apparaît aussi de nouvelles propriétés comme nous le verrons plus loin.

Structures métalliques

Le système est ici aussi constitué d'un assemblage périodique d'atomes (pas de molécules individualisées), mais la nature de la liaison est très différente de ce que l'on observe dans les systèmes covalents. On peut considérer qu'il s'agit d'une liaison covalente délocalisée sur l'ensemble des atomes.

Une façon possible de décrire le système est de considérer qu'aux nœuds du réseau sont disposés des ions positifs. Les électrons de valence sont délocalisés sur l'ensemble des motifs et forment ce que l'on baptise usuellement un *gaz d'électrons*. On trouve ce type de liaison dans les métaux vrais comme le sodium et dans les métaux de transition comme le cuivre ou le fer. Tant la nature de l'interaction que les caractéristiques géométriques du système sont responsables des propriétés particulières des métaux.

Structures ioniques

On trouve aux nœuds du réseau alternativement des ions positifs et des ions négatifs. Il n'est pas possible d'isoler une molécule individualisée, mais la répartition des ions est telle que l'ensemble du réseau est électriquement neutre. Le motif est alors un ensemble d'ions également électriquement neutre.

On trouve dans la nature :

- des systèmes 1/1 comme le chlorure de sodium NaCl, le chlorure de césium CsCl, le sulfure de zinc ZnS (deux variétés allotropiques) ,
- des systèmes 1/2 : TiO_2 , CaF_2 ,
- des systèmes 1/2/4 : ferrite Fe_3O_4 , spinelle MgAl_2O_4 .

La stabilité du système est assurée par la plus grande attraction entre ions de signes opposés par rapport aux répulsions entre ions de même signe. L'examen de cartes de densité électronique montre que l'on peut effectivement considérer la présence d'ions quasi sphériques, comme dans le chlorure de sodium.

Dans la suite de cette étude, nous nous limiterons à la description des structures de corps simples et de structures ioniques parmi les plus simples. Retenons néanmoins que rares sont les systèmes réels correspondant à des descriptions aussi simples.

3.2. Cristaux métalliques

Nature des éléments chimiques mis en jeu

Il s'agit bien entendu des métaux : métaux vrais de la première et de la seconde colonne du tableau périodique (respectivement alcalins et alcalino-terreux), métaux de transition de la première comme des autres séries. On trouve aussi un certain caractère métallique chez les éléments de la droite du tableau périodique, caractère qui va en s'accroissant quand on descend dans les colonnes.

L'état métallique est caractérisé par tout un ensemble de propriétés physiques parmi lesquelles une aptitude particulière à la conduction de la chaleur et de l'électricité, un éclat particulier, une densité élevée et quelques propriétés mécaniques remarquables. Certaines propriétés sont expliquées par la nature de l'arrangement des motifs, d'autres par la nature de la liaison qui assure la cohésion du système. Rappelons que nous pouvons décrire schématiquement le système de la façon suivante : aux nœuds du réseau se trouvent des cations M^{v+} , les électrons correspondants étant délocalisés sur l'ensemble du système.

L'expérience montre que les systèmes métalliques sont parmi les plus compacts. Nous décrivons la géométrie du système en faisant l'hypothèse que les motifs sont équivalents à des sphères non déformables, de rayon donné R, l'empilement des motifs étant compact. La configuration du système sera donc déterminée par des considérations purement géométriques, chaque atome ayant tendance à s'entourer du plus grand nombre possible de voisins, nombre qui sera limité par la taille des espèces.

Remarque : dans la réalité, des facteurs électroniques peuvent aussi intervenir. Les entités situées aux nœuds du réseau ne sont pas toujours assimilables à des sphères indéformables, notamment quand les atomes deviennent fortement polarisables. On observera donc des écarts par rapport aux modèles.

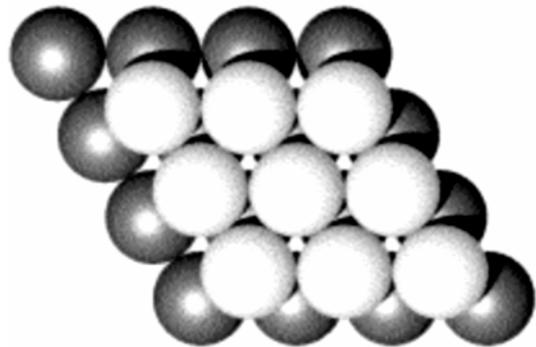
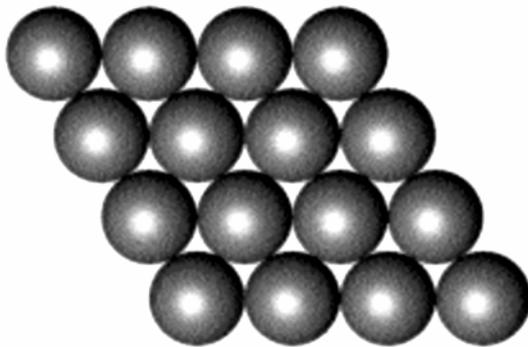
Empilements compacts : coordinence 12

Le système est décrit par une succession de plans :

Une première couche d'atomes est constituée en mettant en contact le maximum de sphères : on réalise ceci par un pavage régulier du plan, les sphères étant disposées aux sommets de losanges de côté $2R$. Nous obtenons alors un pavage de type hexagonal¹, chaque sommet et le centre de l'hexagone étant occupés par un atome.

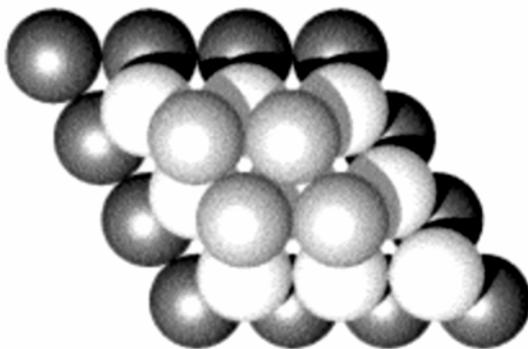
¹ La maille fondamentale d'un tel pavage bidimensionnel est bien un losange, l'hexagone, qui n'est pas un parallélogramme, ne pouvant être considéré comme une maille.

Les atomes de la seconde couche viennent se placer dans les creux laissés par les atomes de la première couche, réalisant ainsi un second pavage de losanges décalé par rapport au premier : les centres des sphères venant se projeter sur les centres des petits triangles équilatéraux en lesquels on peut découper chaque losange du plan de base.

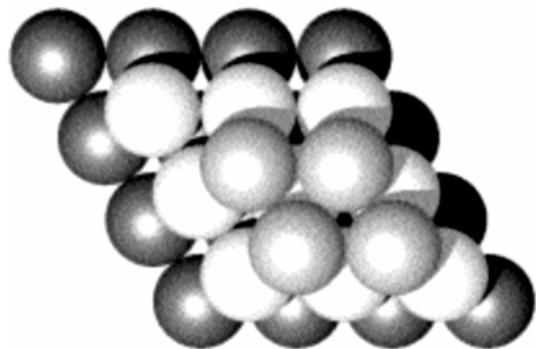


Pour les atomes de la troisième couche, deux possibilités sont envisageables, les atomes s'insérant encore une fois dans les creux laissés par ceux de la seconde couche :

- soit les centres des atomes se projettent sur ceux des atomes de la première couche et on obtient alors un pavage du type ABABAB... qui définit le système hexagonal compact HC.
- soit les centres des atomes se projettent sur les centres des petits triangles équilatéraux en lesquels on peut découper les losanges du plan formé par les atomes de la seconde couche et on obtient alors un pavage du type ABCABC... qui définit le système cubique faces centrées CFC (noté CF dans la classification de Bravais).



empilement ABABAB...
(système hexagonal compact)



empilement ABCABC...
(système cubique faces centrées)

Remarque : les deux systèmes HC et CFC sont donc issus de deux modes de remplissage tout à fait comparables. On ne s'étonnera donc pas de trouver, pour ces deux modes d'empilement, certaines propriétés géométriques analogues.

Étant donné le mode de construction, on a obtenu les systèmes les plus compacts. On appelle *coordinnence d'un motif* le nombre de ses *plus proches voisins*. Ici, chaque motif est entouré de façon équidistante par douze premiers voisins, la coordinnence est égale à douze, la plus élevée connue. Nous allons étudier ces deux systèmes un par un, en montrant les analogies de structure. Nous commencerons par la structure la plus facile à étudier, la structure CFC.

Structure cubique faces centrées

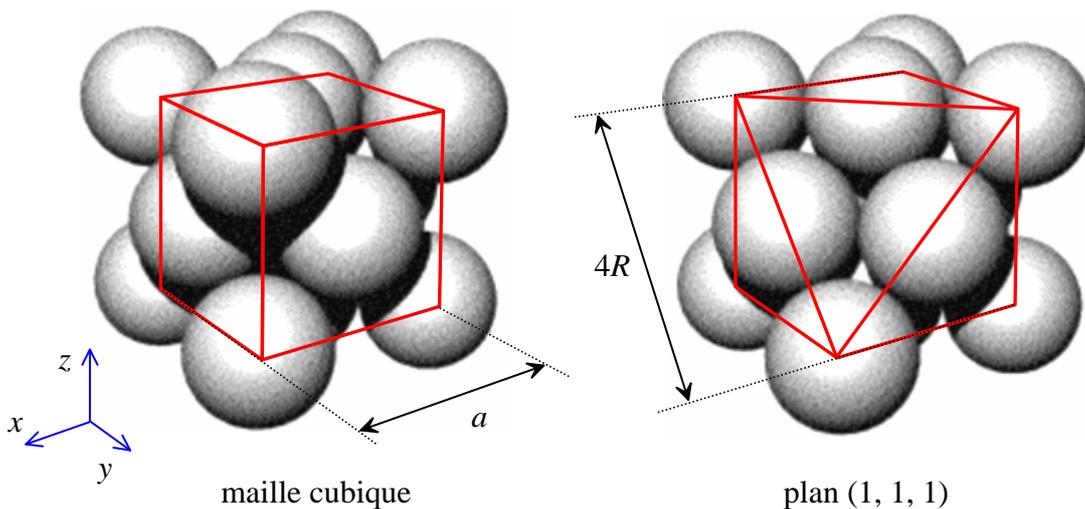
Le cuivre, l'argent, l'or, le plomb, l'aluminium, le fer γ cristallisent dans ce système.

Description de la structure CFC

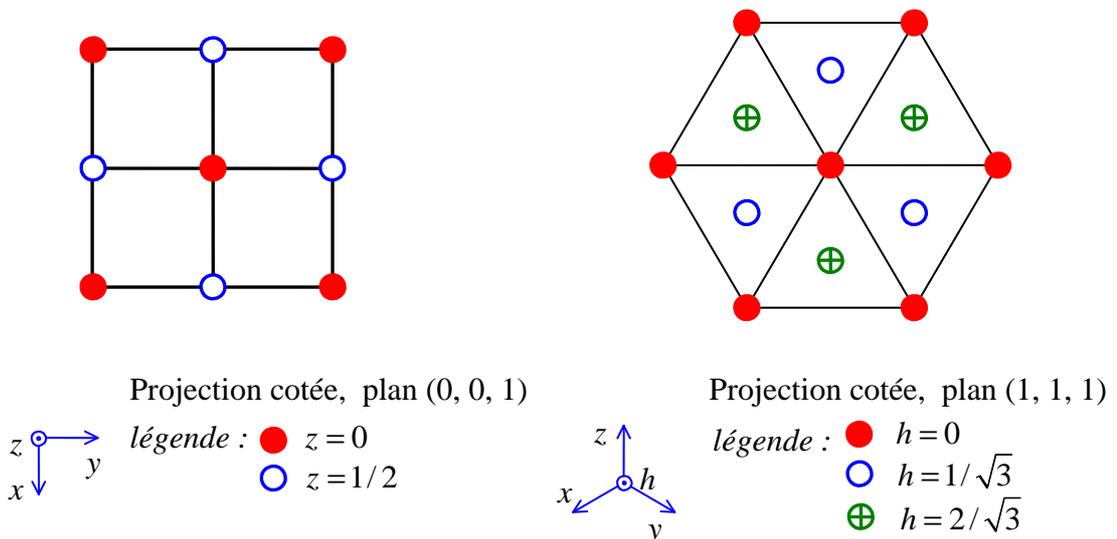
La maille de description ayant la plus grande symétrie est un cube de côté a qui est le paramètre de maille. La maille cubique compte quatre motifs. Ces motifs sont situés :

- aux sommets du cube : chaque sommet appartient à huit mailles, donc compte pour $1/8$ en propre. Il y a donc, en propre, dans la maille *un motif sommet*.
- aux centres des faces du cube : chaque face appartient à deux mailles, donc compte pour $1/2$ en propre. Il y a donc, en propre, *trois motifs face*.

Remarque : la maille élémentaire est une maille rhomboédrique de côté $a/2$, construite sur le polyèdre ayant pour sommets deux sommets opposés du cube et les centres des trois faces du cube ayant l'un des sommets.



Pour retrouver les pavages de plans, on se place dans la famille de plans $(1, 1, 1)$ orthogonaux à la grande diagonale du cube. Les motifs sont tangents le long d'une diagonale de face du cube. Divers modes de représentation peuvent être utilisés, dont la représentation perspective [ci-dessus]. Mais il est souvent intéressant de faire une projection cotée, projection sur un plan bien choisi des motifs du système. Nous obtenons ainsi les représentations suivantes, selon les plans $(0, 0, 1)$ ou $(1, 1, 1)$:



Compacité, masse volumique

Le mode de construction implique la cotangence des sphères le long d'une diagonale de face donc $4R = a\sqrt{2}$, soit $R = \frac{a}{2\sqrt{2}}$.

La compacité est le rapport du volume du motif (c'est-à-dire le volume de l'ensemble des atomes) inclus dans la maille au volume de celle-ci. Le volume de la maille est égal à a^3 et le motif est constitué de quatre sphères de rayon R . Nous en déduisons :

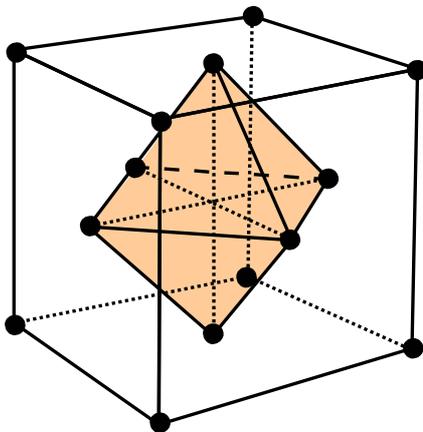
$$C = \frac{V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = 4 \times \frac{4}{3} \pi R^3 \times \frac{1}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$$

La masse volumique μ est calculée dans la maille cubique en divisant la masse du motif, soit $4M_m / N_A$ par le volume a^3 de la maille, M_m étant la masse molaire atomique du métal et N_A la constante d'Avogadro :

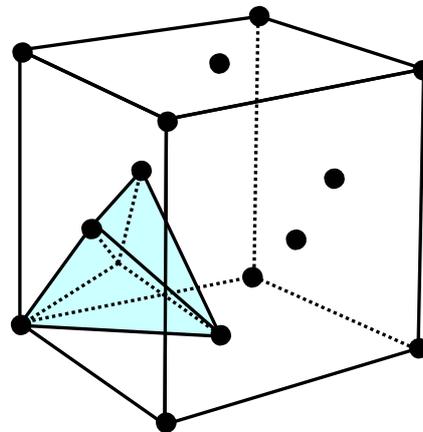
$$\mu = \frac{4M_m}{N_A a^3}$$

Interstices du système CFC

Compte tenu de la valeur de la compacité, il existe de la place dans le réseau, entre les motifs. Il y a donc des *sites* ou *interstices* particuliers qui peuvent éventuellement être occupés. On se limitera aux sites de symétrie importante, soit les sites à symétrie octaédrique et à symétrie tétraédrique.



site octaédrique



site tétraédrique

• Interstices octaédriques

Ils sont situés au milieu des arêtes et au centre du cube. Ce dernier appartient en propre à la maille. Les milieux des arêtes, au nombre de douze, appartiennent chacun à quatre mailles, ce qui fait, en propre, quatre sites octaédriques par maille cubique.

Il est important de connaître l'habitabilité du site, autrement dit la taille maximale d'une particule sphérique qui viendrait s'insérer entre les motifs, sans déformation du réseau. Considérons, par exemple, le milieu d'une arête : si la particule sphérique de rayon R_{octa} , insérée dans le site, est tangente aux atomes sommets et à l'atome centre de la face, nous pouvons écrire la relation $2R_{\text{octa}} = a - 2R$, soit :

$$R_{\text{octa}} = R(\sqrt{2} - 1) \approx 0,414 R$$

Exemple : pour le fer, avec $R = 124 \text{ pm}$, un rayon $R_{\text{octa}} = 51,4 \text{ pm}$. Des atomes d'hydrogène (rayon 37 pm) peuvent s'insérer dans le réseau, sans pratiquement le déformer. En revanche, l'insertion d'atomes d'azote (rayon 70 pm) ou de carbone (rayon 77 pm) entraîne une déformation importante du réseau. On obtient alors du fer nitruré ou carburé (fonte), plus fragile que le fer pur.

• Interstices tétraédriques

Les sites tétraédriques sont situés aux centres des huit petits cubes en lesquels on peut découper le grand cube de base [figure page précédente]. On les retrouve aussi en considérant le mode d'empilement compact : ils sont aux centres des tétraèdres engendrés par trois atomes d'une couche et un atome de la couche supérieure. Il y a donc huit sites tétraédriques par maille cubique, soit le double du nombre de sites octaédriques.

Pour déterminer l'habitabilité du site, calculons d'abord la distance entre le centre d'un des tétraèdres et les sommets de celui-ci.

Pour cela, le plus simple est de remarquer que ce tétraèdre est inscrit dans un cube de côté $a/2$, et que le centre du tétraèdre est le centre du petit cube en question. La longueur de la grande diagonale d'un cube de côté $a/2$ vaut $a\sqrt{3}/2$ donc la distance d'un sommet au centre d'un tétraèdre vaut :

$$d(\text{sommet, centre}) = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

On peut alors déterminer l'habitabilité du site, en écrivant que le rayon maximal $R_{\text{tétra}}$ d'une particule insérée dans le site est défini par l'expression $R_{\text{tétra}} + R = a\sqrt{3}/4$. Nous en déduisons :

$$R_{\text{tétra}} = R \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) \approx 0,225 R$$

Les sites tétraédriques sont donc plus petits que les sites octaédriques, et les particules viendront s'insérer plutôt dans les seconds que dans les premiers dès que leur taille sera notable.

Exemple : dans le cas du fer, $R_{\text{tétra}}$ vaut $0,28 \text{ pm}$, valeur trop petite pour permettre l'insertion d'atomes d'hydrogène sans déformation du réseau.

Structure hexagonale compacte

Description de la structure HC

La maille élémentaire est un prisme droit à base losange de hauteur c dont la base, d'angle égal à $\pi/3$, a pour côté a .

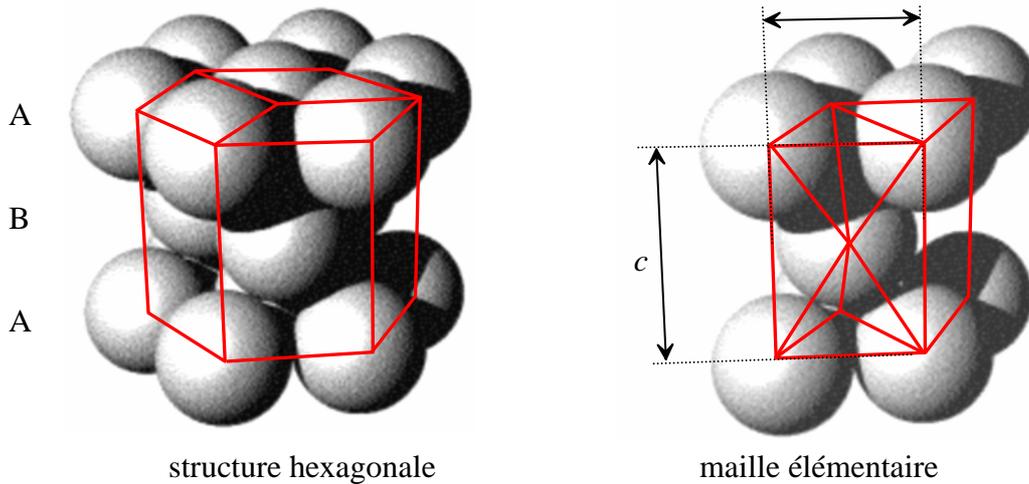
En reproduisant trois fois la maille élémentaire par des rotations d'angle $2\pi/3$, nous obtenons une *structure hexagonale* qui donne son nom au système.



Attention ! La structure hexagonale est obtenue en reproduisant trois fois la maille élémentaire, mais uniquement par rotation et non par translation. **Il ne s'agit pas d'une maille**, car la base du prisme n'est pas un parallélogramme.

La maille élémentaire compte deux motifs :

- 8 motifs sommets (4 par plan A), appartenant chacun à 8 mailles (4 vers le haut, 4 vers le bas), soit 1 motif en propre.
- 1 motif de la couche B dans le prisme, appartenant en propre à la maille.



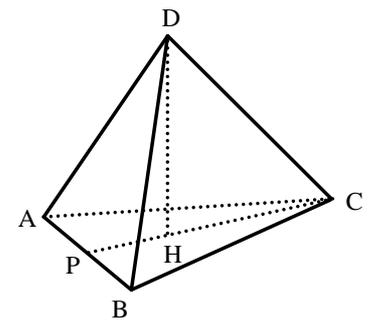
Paramètres géométriques

Par construction, il y a cotangence des sphères sur la base de l'hexagone, le long des arêtes donc $a = 2R$. De plus, il y a cotangence des sphères disposées sur deux plans successifs, ce qui impose une condition entre a et c . Nous utilisons les propriétés géométriques du tétraèdre.

Dans le triangle de base, la hauteur du triangle équilatéral ABC de côté a vaut $PC = a\sqrt{3}/2$. Le centre du triangle est situé aux $2/3$ de la hauteur soit à la distance du sommet $CH = a/\sqrt{3}$. En écrivant que le triangle DCH est rectangle nous trouvons la relation :

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \approx 1,633$$

Ce résultat représente la valeur du rapport qui nous intéresse, dans le cas idéal où les sphères sont indéformables et tangentes.



Exemples : on a mesuré le rapport c/a pour les composés suivants, qui adoptent la structure HC.

Pour le magnésium ($c/a = 1,623$) la valeur est très proche de la valeur idéale.

En revanche pour le titane ($c/a = 1,586$) et pour le cadmium ($c/a = 1,886$) les écarts sont importants. Dans le cadre d'une description de la structure par empilement, les motifs ne sont plus des sphères mais des ellipsoïdes, aplatis dans le cas du cadmium, étirés dans le cas du titane.

Compacité, masse volumique

Calculons la compacité du système dans la maille fondamentale. La surface de base est celle du losange de côté a , donc l'aire de la surface de base vaut $a^2 \sin \frac{\pi}{3} = \frac{a^2 \sqrt{3}}{2}$.

Le volume de la maille prismatique à base losange a donc pour valeur : $V = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$.

Nous en déduisons la valeur de la compacité en divisant le volume des deux motifs appartenant à la maille par le volume de cette maille. Compte tenu des résultats précédents, nous obtenons :

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$$

Il est clair que l'on devait retrouver la même valeur de compacité que dans le système CFC en tenant compte de la similitude des modes d'empilement. Nous pouvons aussi calculer la masse volumique comme nous l'avons fait précédemment.

Interstices du système HC

Le système HC possède des sites tétraédriques et des sites octaédriques analogues à ceux mis en évidence dans le système CFC. Compte tenu de l'analogie structurale qui existe entre les deux systèmes, nous admettrons que l'habitabilité des sites du système HC prend la même valeur que pour les sites correspondants du système CFC. Pareillement nous admettrons que le nombre de sites octaédriques est le même que le nombre de motifs présents dans la maille, soit deux. Il y a aussi deux fois plus de sites tétraédriques, soit quatre, que de motifs dans la maille.

Structure cubique centrée

Il s'agit d'une structure moins compacte que les précédentes, que l'on peut aussi engendrer à l'aide de plans :

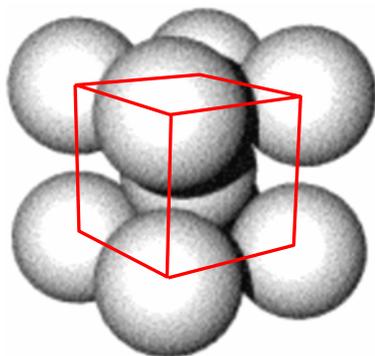
- On réalise dans un premier temps un pavage du plan A en plaçant les motifs (sphères indéformables de rayon R) aux sommets de carrés de côté a , avec $a > 2R$. Les sphères ne sont donc pas en contact.
- On place alors dans les interstices laissés par les sphères du plan A, d'autres sphères (plan B) : leurs centres se projettent sur les centres des carrés du plan initial.
- Le troisième plan est obtenu en plaçant les sphères dans les creux laissés par les sphères du plan B, donc au-dessus des sphères du plan A.

On obtient ainsi un empilement moins compact que le précédent, où les sphères sont tangentes le long de la grande diagonale du cube ayant pour arête le côté du carré de base. Chaque sphère est donc entourée par huit autres sphères en contact : la coordinence est de 8.

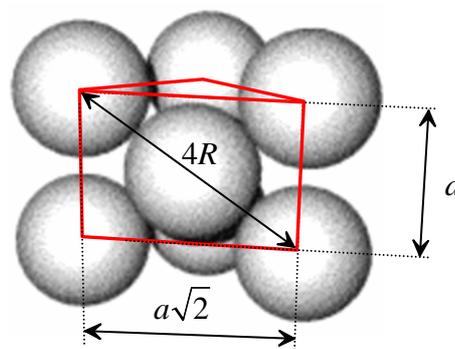
Les métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que quelques métaux de transition comme le fer α cristallisent dans ce type de système. Il est à signaler que, ces structures étant moins compactes, les métaux correspondants (comme le sodium) sont plus fragiles et plus malléables.

Description de la structure CC

La maille est un cube de côté a . Les motifs sont situés au centre du cube et aux sommets. Chaque motif-sommet appartient à huit mailles, donc la maille contient *deux* motifs en propre, un motif-sommet et le motif-centre (multiplicité 2). Les sphères sont tangentes le long de la grande diagonale du cube. On en déduit la condition de compacité maximale $4R = a\sqrt{3}$.



maille élémentaire cubique



plan (0, 1, 1)

Compacité, masse volumique

La compacité se calcule de la même façon que précédemment. Compte tenu de la condition de tangence des sphères, nous obtenons :

$$C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$$

Cette valeur est inférieure à celle des systèmes compacts CFC et HC. Rappelons que la coordinence vaut huit (les plus proches voisins sont à la distance $2R = a\sqrt{3}/4$).

Interstices du système CC

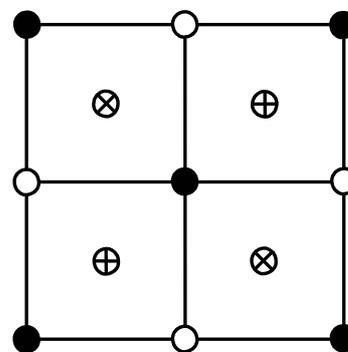
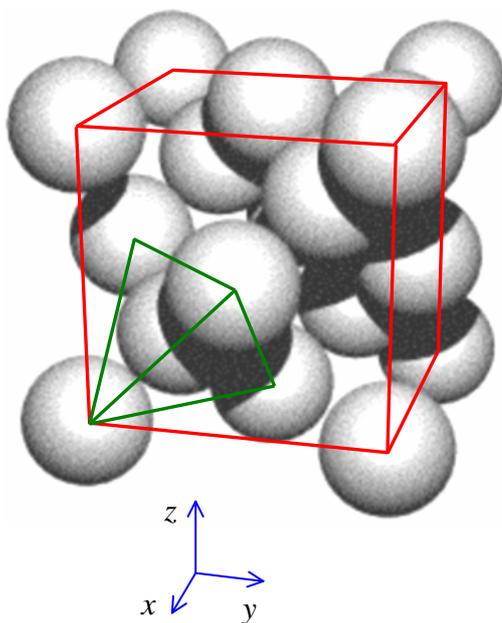
Il n’y a pas dans ce système de sites de symétrie parfaite. On distingue néanmoins des sites octaédriques et tétraédriques déformés.

3.3. Exemples de cristaux covalents

Le diamant

Le diamant est une des formes allotropiques du carbone, thermodynamiquement instable, mais métastable pour des raisons cinétiques — les transformations à l’état solide sont souvent très lentes, compte tenu de la très grande réorganisation structurale qu’elles impliquent.

Dans cette structure, des atomes de carbone sont situés aux nœuds du réseau. Chaque atome est entouré de manière tétraédrique par quatre autres atomes de carbone, qui engagent avec l’atome de référence quatre liaisons de covalence.



Projection cotée, plan (0, 0, 1)

- légende :
- cotes $z = 0$ et $z = 1$
 - ⊕ cote $z = 1/4$
 - cote $z = 1/2$
 - ⊗ cote $z = 3/4$

On peut considérer que la structure diamant résulte de l’imbrication de deux systèmes CFC décalés d’un quart de grande diagonale. On peut aussi décrire la structure en disant que des atomes de carbone sont aux nœuds d’un système CFC et que la moitié des sites tétraédriques — un centre de huitième de cube sur deux — est occupé par d’autres atomes de carbone. La structure diamant est analogue à la structure blende où tous les motifs seraient identiques (ZnS : voir plus loin les exemples de structures ioniques).

Le diamant eut la plus grande dureté connue pendant de très nombreuses années : il n'y a qu'une autre variété de carbone récemment découverte, le fullérène, qui puisse le rayer. Il présente par ailleurs un éclat exceptionnel dû à la valeur élevée de son indice de réfraction. Néanmoins, le diamant est relativement fragile. Il est par ailleurs un isolant électrique absolu. En revanche, le silicium, qui cristallise dans une structure analogue, est un semi-conducteur.

Remarque : il convient de noter la grande analogie structurale qui existe entre le diamant et les molécules hydrocarbonées. En effet, on retrouve dans l'enchaînement des atomes de carbone des motifs de type cyclohexane en conformation chaise.

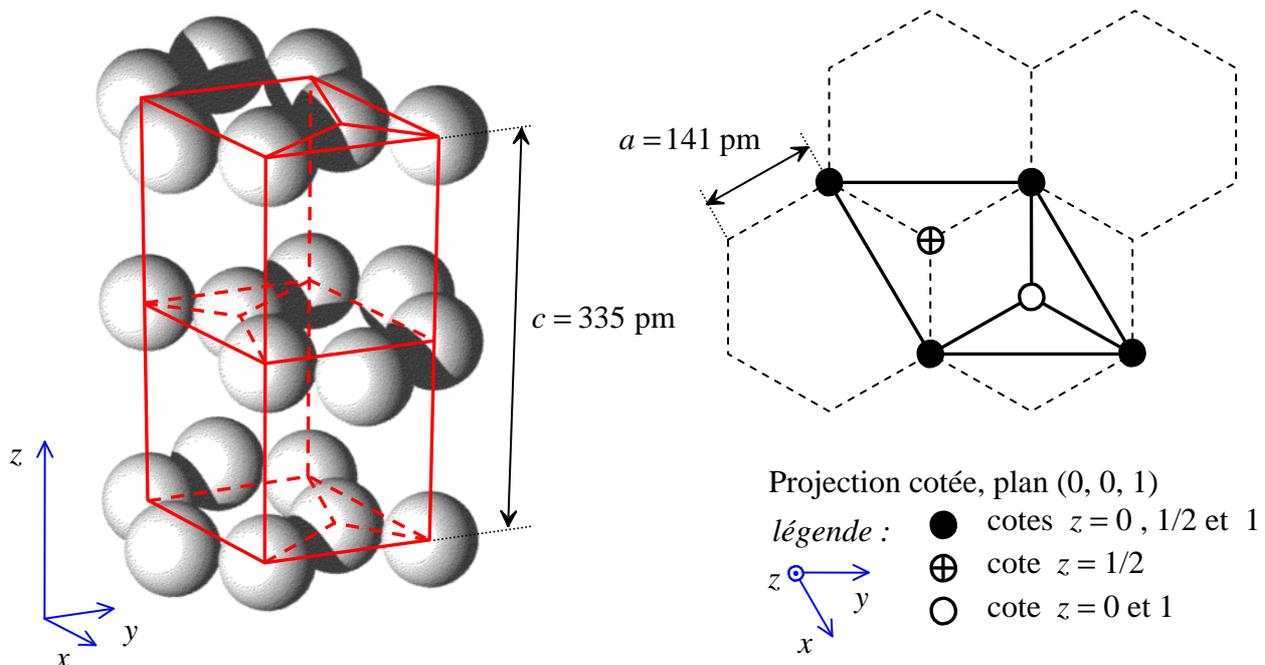
Le graphite hexagonal

Le graphite hexagonal est constitué de feuillets parallèles d'atomes de carbone :

- Au sein de chaque feuillet, les atomes sont liés par des liaisons de covalence délocalisées, analogues à celles que l'on rencontre dans le benzène C_6H_6 . On peut donc considérer que chaque feuillet est une macromolécule bidimensionnelle formée de cycles aromatiques condensés. Les distances $d(C-C)$ au sein d'un feuillet sont identiques et égales à 141 pm.
- Les différents feuillets interagissent par des forces de *Van der Waals*, faisant intervenir l'interaction des électrons délocalisés d'un feuillet avec les noyaux des atomes de carbone des feuillets les plus proches. Les distances entre feuillets sont nettement plus élevées, de l'ordre de 335 pm.

On peut donc classer le graphite aussi bien dans la famille des cristaux covalents que des cristaux macromoléculaires. Les propriétés physiques et chimiques du graphite sont en accord avec la description précédente :

- les cristaux sont clivables, on observe des glissements entre les différents feuillets.
- le graphite est un cristal anisotrope, la conduction électrique est 200 fois plus forte dans une direction parallèle à un feuillet que dans la direction orthogonale.



3.4. Exemples de cristaux ioniques

Généralités

Dans une structure ionique, chaque ion s'entoure du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé, afin de rendre les interactions attractives les plus fortes possibles. L'ion cherche donc à acquérir la coordinence maximale, qui est égale à huit dans les systèmes ioniques. La coordinence maximale de douze n'est observée que dans les structures métalliques ou dans les cristaux atomiques. Cette condition est évidemment contrariée par des critères géométriques. Aussi le facteur décisif est-il le rapport entre les rayons des ions, noté x .

Dans un premier temps, nous assimilerons les ions à des sphères indéformables de rayon donné. C'est le modèle du système ionique parfait, justifié par la connaissance de cartes de densité électronique. La confrontation à la réalité sera envisagée par la suite.

Les systèmes ioniques binaires seront décrits en considérant que les anions, en général plus volumineux que les cations, constituent un *réseau hôte*. Les cations s'insèrent dans les sites du réseau hôte en respectant des contraintes géométriques et éventuellement des contraintes électroniques, facteurs que nous n'aborderons pas dans cette étude. Les ions de signes opposés sont en contact, de sorte que l'interaction attractive soit la plus forte possible. Les anions constituant le réseau hôte ne sont alors pas tangents. La proportion anions-cations dans le système est bien entendu régie par la règle de neutralité électrique.

Quand le rapport x du rayon du cation au rayon de l'anion diminue au delà d'une valeur critique correspondant à la structure limite, les anions s'interpénètrent et l'énergie du système augmente considérablement. La structure géométrique change et la coordinence diminue, de façon à laisser plus de place aux anions autour d'un cation donné. On constate ainsi que plus le rapport x est grand, plus la coordinence est élevée.

Note : la définition et la mesure du rayon ionique posent de très gros problèmes à la fois théoriques et expérimentaux. La méthode moderne de détermination utilise les cartes de densité électronique, le rayon d'un ion étant défini comme la distance entre la position de cet ion et le minimum de la densité électronique le long de la droite joignant l'ion et son plus proche voisin de signe opposé.

Signalons aussi que la modification de la coordinence d'un ion peut notablement modifier son rayon : plus le nombre de voisins de l'ion sera important, plus le nuage électronique de celui-ci sera perturbé par rapport à l'ion libre.

Les structures ioniques portent un nom générique, celui d'un composé chimique qui cristallise dans la structure correspondante. C'est pourquoi on parle de structure NaCl ou ZnS. Nous allons nous intéresser à la description géométrique des systèmes ioniques les plus courants obtenus par remplissage des sites d'un réseau hôte d'anions :

- remplissage des sites cubiques d'un système cubique simple : structure CsCl,
- remplissage des sites octaédriques d'un système CFC : structure NaCl,
- remplissage de la moitié des sites tétraédriques d'un système CFC : structure ZnS (blende),
- remplissage d'un site cubique sur deux d'un système cubique simple : structure CaF₂.

Il faut savoir que de nombreuses autres structures binaires existent. On rencontre aussi des structures ternaires comme les spinelles MgAl₂O₄.

Remarque : une autre description des systèmes ioniques est envisageable. Elle consiste à considérer que l'on dispose de deux réseaux imbriqués, l'un formé de cations et l'autre d'anions.

Structure CsCl : coordinence 8/8

Très peu de composés ioniques cristallisent dans cette structure. Aucun oxyde ne présente cette structure. Seuls les halogénures de césium — fluorure excepté — cristallisent dans ce système, dans les conditions ordinaires de température et de pression. L'exemple qui donne son nom à la structure géométrique est le chlorure de césium CsCl.

Le réseau hôte est un système cubique simple de côté a . Les cations sont situés aux centres des cubes, dans un site de symétrie cubique.

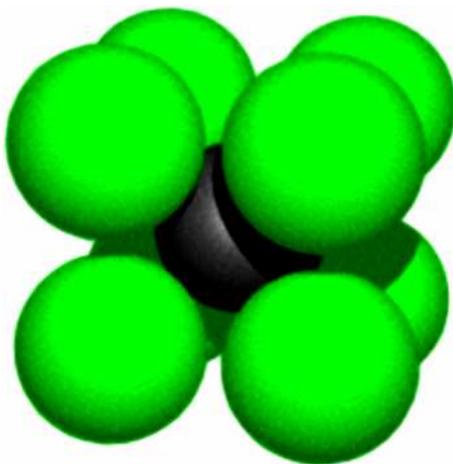
Remarque : on peut considérer que les deux systèmes sont cubiques simples imbriqués, le réseau des cations étant décalé de celui des anions dans la direction diagonale du cube formé par les anions, d'une longueur égale à celle de la demi-diagonale.

La maille cubique (réseau des anions) contient en propre un anion (8 fois) et un cation, soit un motif CsCl. La neutralité électrique et la stœchiométrie sont bien respectées.

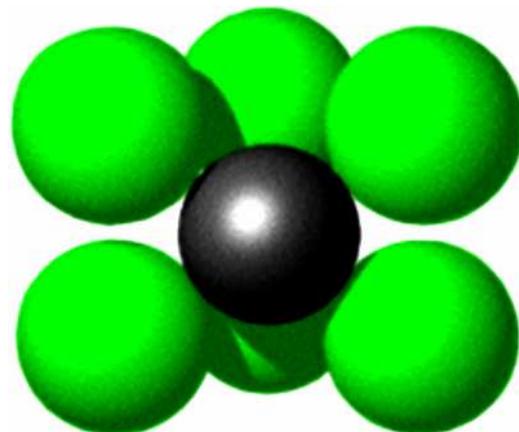
Chaque cation est alors entouré par huit anions à la distance $a\sqrt{3}/2$. Chaque anion est lui-même entouré par huit cations à la distance $a\sqrt{3}/2$. La coordinence est bien égale à 8/8.

La figure suivante représente une section du cube de côté a selon le plan réticulaire $(0, 1, 1)$. Le cation est tangent aux anions le long de la grande diagonale du cube. Nous avons alors la relation :

$$2(r_+ + r_-) = a\sqrt{3}$$



Maille cubique CsCl



plan réticulaire $(0, 1, 1)$

Remarque : condition limite de stabilité de la structure CsCl

Dans la situation critique, les anions sont tangents le long de l'arête du cube, et on a alors la condition limite supplémentaire $2r_- = a$. Nous en déduisons la valeur critique du rapport x des rayons ioniques :

$$x = \sqrt{3} - 1 \approx 0,732$$

La condition de stabilité du système (non interpénétration des anions, avec tangence anion-cation) est donc : $x > \sqrt{3} - 1$. Si le rapport devient plus petit, pour que le contact anion-cation persiste, les gros ions doivent se rapprocher et s'interpénètrent. L'énergie du système augmente considérablement et on change de structure. Pour CsCl le rapport x vaut 0,92. La structure est donc stable : les cations sont suffisamment gros pour interdire le contact des anions.

Structure NaCl : coordinence 6/6

Les anions occupent les nœuds d'un système cubique faces centrées de côté a (paramètre de maille) et les cations occupent les interstices octaédriques du système, au centre du cube et milieu des arêtes.

Remarque : nous pouvons aussi bien considérer que les anions occupent les nœuds d'un système cubique faces centrées et que les cations occupent aussi les nœuds d'un système CFC, décalé par rapport au premier d'une demi-arête.

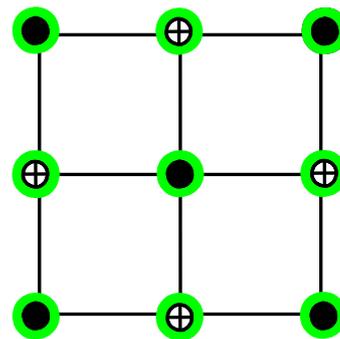
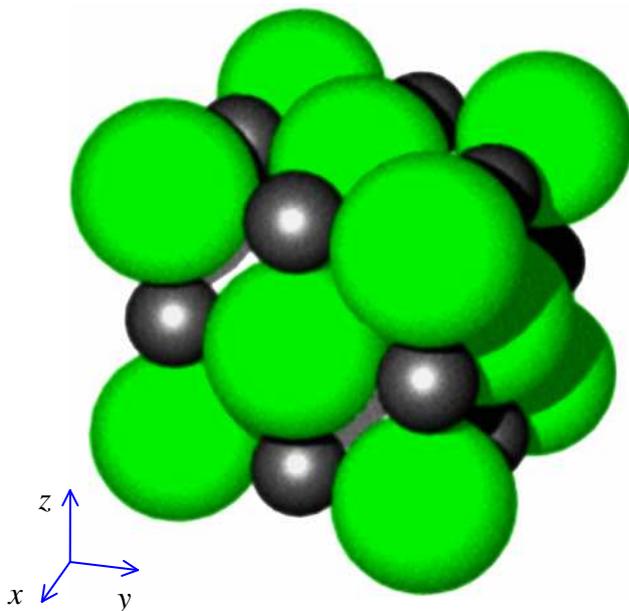
La maille cubique contient :

- quatre anions : huit anions-sommets, chacun appartenant à huit mailles soit un anion-sommet en propre, et six anions-centre de face, chacun appartenant à deux mailles soit trois ions-face en propre,
- quatre cations dans les quatre sites octaédriques, douze aux milieux des arêtes, comptant chacun pour un quart et un au centre du cube.

La stœchiométrie est bien respectée, il y a quatre motifs par maille. Chaque cation est alors, par construction, entouré de manière octaédrique par six anions de signe opposé, à la distance $a/2$.

Comme les réseaux des anions et des cations sont équivalents, on a bien une coordinence 6-6.

Les cations sont tangents aux anions, le long d'une arête, la relation $r_+ + r_- = a/2$ est donc toujours vérifiée.



Projection cotée, plan $(0, 0, 1)$

légende :

- anion, cotes $z = 0$ et 1
- ⊕ cation, cotes $z = 0$ et 1
- anion, cote $z = 1/2$
- cation, cote $z = 1/2$

De nombreux oxydes MO cristallisent dans cette structure, l'ion oxyde O^{2-} étant relativement petit ($r_- = 140$ pm). La compacité maximale du système est importante, les impuretés pourront très difficilement s'insérer entre les ions.

Si les cations sont vraiment trop petits par rapport aux anions, la coordinence 6,6 ne pourra pas être assurée et la seule structure stable est la structure blende de coordinence 4,4.

Structure ZnS (blende) : coordinence 4/4

Le sulfure de zinc ZnS cristallise sous deux variétés allotropiques : la blende et la würtzite. La structure blende dérive de la structure CFC, la structure würtzite de la structure HC par remplissage de la moitié des sites tétraédriques des réseaux hôtes correspondants.

Les anions — ici les ions sulfure S^{2-} — occupent les nœuds d'un système CFC et les cations — ici les ions zinc(II) Zn^{2+} — occupent la moitié des sites tétraédriques du système CFC, soit alternativement quatre des centres des huit petits cubes en lesquels on peut découper le cube de base du réseau hôte des anions.

Remarque : l'autre mode de description consiste à indiquer que les anions occupent les nœuds d'un système CFC. De même les cations occupent les nœuds d'un autre système CFC décalé d'un quart de diagonale du premier cube.

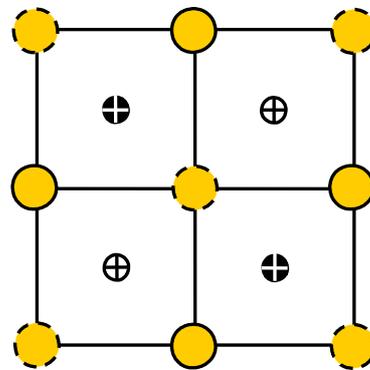
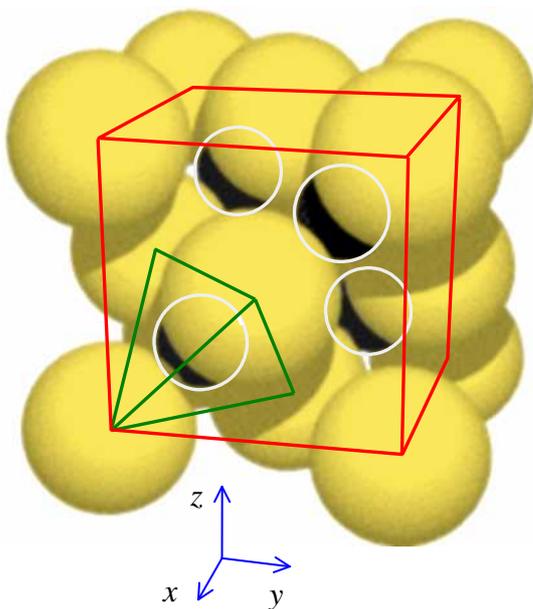
La maille cubique CFC du réseau des anions contient alors quatre motifs ZnS . Chaque ion est entouré de manière tétraédrique par quatre ions de signes opposés. Nous avons donc bien une coordinence égale à quatre pour chaque ion.

Les anions sont tangents aux cations le long de la diagonale du cube. La relation $r_+ + r_- = a\sqrt{3}/4$ est donc satisfaite.

Le remplissage critique est déterminé par le contact anion-anion (anions tangents le long d'une diagonale de face). La condition $4r_- = a\sqrt{2}$ est alors satisfaite. Nous en déduisons la valeur critique du rapport x des rayons ioniques :

$$x = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,225$$

La condition $x > 0,225$ est satisfaite pour tous les couples anion-cation et la structure blende est une structure toujours possible. Étant donnée la faible coordinence, cette structure ne sera adoptée pour une stœchiométrie (1, 1) que dans le cas où ni la structure NaCl, ni *a fortiori* la structure CsCl ne sont acceptables pour cause d'un trop gros rayon du cation.



Projection cotée, plan (0, 0, 1)

légende :

- anion, cotes $z = 0$ et 1
- cation, cote $z = 1/4$
- anion, cote $z = 1/2$
- cation, cote $z = 3/4$

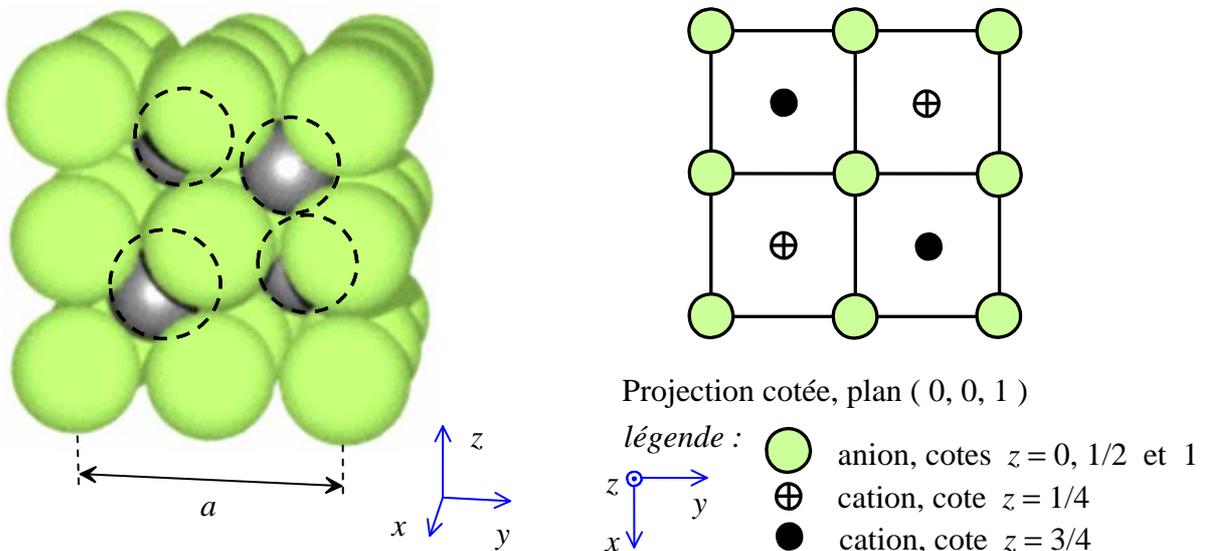
Remarque : Le squelette de la structure blende est le même que le squelette de la structure diamant étudiée comme exemple de cristal covalent.

La structure CaF_2 (fluorine), exemple de structure 1.2

La structure fluorine est adoptée par le fluorure de calcium ou fluorine CaF_2 . On la rencontre aussi pour des fluorures métalliques comme BaF_2 , CdF_2 , ou des oxydes comme l'oxyde de thorium ThO_2 .

Si l'on tient à décrire la structure à partir du réseau des anions, pour respecter la méthode précédente, on envisagera le modèle suivant : le réseau des anions est un système cubique simple de côté $a/2$ et les cations occupent les centres de 4 cubes diagonaux alternés (sites cubiques). Il faut donc un ensemble de huit mailles cubiques d'anions pour obtenir une maille de description du système.

Remarque : il est plus simple ici de considérer le réseau des cations comme réseau hôte, où viendront s'insérer les anions. Le réseau des cations est un système CFC de côté a et les anions occupent l'ensemble des sites tétraédriques du système, c'est-à-dire les centres des huit petits cubes en lesquels on peut découper le cube précédent.



Chaque anion est donc entouré de manière tétraédrique par quatre cations. Chaque cation est entouré « cubiquement » par huit anions. La coordinence est donc $8/4$. Chaque maille CFC de cations contient quatre motifs CaF_2 . Une maille cubique simple d'anions contient en propre $8/8$, soit un motif-sommet anionique et statistiquement un demi-motif cationique — un centre de cube sur deux est occupé par un cation. Une maille d'anions contient donc un seul motif CaF_2 . Le contact anion-cation se réalise le long d'une diagonale de cube anionique, ce qui donne la condition suivante : $r_+ + r_- = a\sqrt{3}/4$.

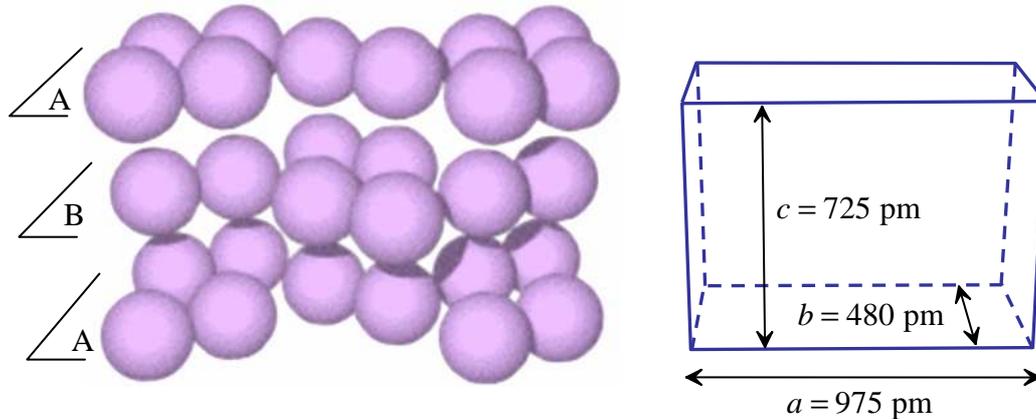
3.5. Exemples de cristaux moléculaires

Le diiode I_2 : liaisons intermoléculaires de Van der Waals

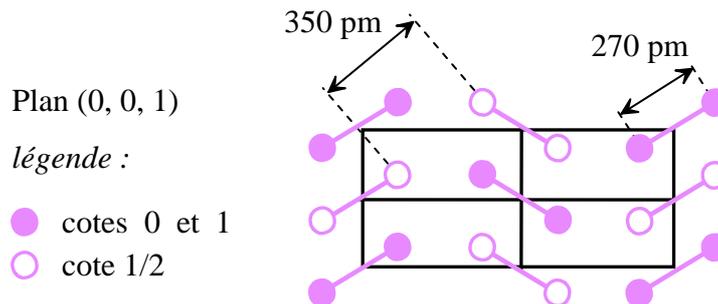
Le diiode cristallise dans un système de type orthorhombique — prisme droit à base rectangle —, les molécules de diiode étant situées aux sommets et aux centres des faces du prisme. La figure suivante montre la position relative des molécules dans l'espace.

La distance entre deux atomes d'iode, voisins immédiats au sein de la même molécule, est de l'ordre de 270 pm. Nous constatons que la longueur de liaison est pratiquement la même à l'état solide qu'à l'état vapeur, ce qui confirme l'hypothèse que le cristal est bien constitué de molécules individualisées. La plus courte distance entre deux atomes appartenant à deux molécules voisines est de l'ordre de 350 pm.

Les atomes de diiode se polarisent et se lient entre molécules voisines par des liaisons électrostatiques dipôle-dipôle que l'on nomme *liaisons de Van der Waals*. L'énergie de ces liaisons est de l'ordre de grandeur de 0,10 eV par liaison, soit $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Rappelons que les liaisons covalentes ont une énergie de quelques électrons-volts par liaison, soit quelques centaines de kilojoules par mole : les liaisons de Van der Waals sont des liaisons de faible énergie.



En raison de l'orientation des molécules dans l'espace, nous ne pouvons pas considérer que le système est du type F, puisque la molécule de diiode située au centre de la face de base n'est pas orientée parallèlement aux molécules situées aux sommets de cette face.



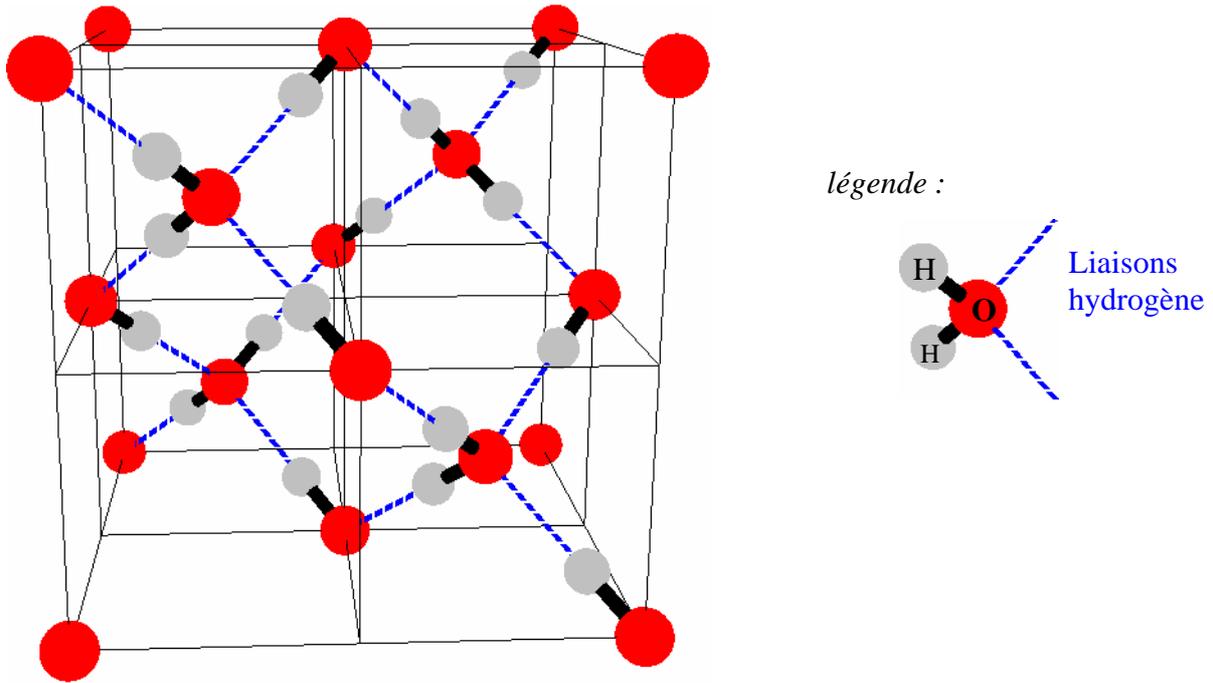
La glace H₂O : liaisons hydrogène

L'eau liquide est un fluide macromoléculaire dans lequel les molécules d'eau sont associées en chaîne de quelques molécules liées par des interactions électrostatiques que l'on nomme *liaisons hydrogène*. Ces liaisons ont une énergie de 0,25 eV par liaison, soit $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dans l'eau solide, ou *glace*, les liaisons hydrogène sont généralisées : chaque molécule H₂O est liée à quatre autres molécules dans des directions tétraogonales.

Les atomes d'oxygène forment un réseau dont la structure est identique à celle du diamant : deux réseaux CFC décalés d'un quart de diagonale du cube. Le schéma suivant représente une telle maille que l'on peut décrire aussi bien comme une maille CFC (maille quadruple) recevant des atomes O dans un site tétraédrique sur deux, quatre atomes comptant chacun à part entière. Cela fait qu'une telle maille est une maille octuple.

Sur le schéma, pour des raisons de lisibilité, seuls sont représentés les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la maille cubique octuple. De plus, il s'agit d'une représentation « éclatée » : les longueurs des liaisons sont doublées par rapport aux rayons des atomes.



Nous connaissons la masse volumique de la glace sous une pression de 1 bar à 0°C, $\mu = 920 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, et nous pouvons en déduire la longueur a de l'arête de la maille octuple.

$$\mu = \frac{8M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_A a^3} \quad \text{soit} \quad a = 2 \left(\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_A \mu} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Avec $M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, nous trouvons : $a = 638 \text{ pm}$. La distance entre deux atomes d'oxygène est égale à un quart de diagonale du cube, soit : $d(\text{O}-\text{O}) = a \frac{\sqrt{3}}{4} = 276 \text{ pm}$.

Cette distance O-H - - O se répartit en 96 pm pour la liaison covalente O-H et 180 pm pour la liaison hydrogène H - - O.