Cours N°2 : 1ère	Des édifices organisés : les cristaux	Omri Rafik

A - Les cristaux dans l'environnement et leur formation

Dans la nature, on trouve des solides sous forme amorphe ou cristalline. La formation d'un cristal est appelée cristallisation.

1 - Les solides amorphes et cristallins

Dans la nature, on trouve des solides. Un solide est un corps qui possède une forme propre. On en distingue deux types : le solide amorphe et le solide cristallin.

Définition : **Solide amorphe**

Un **solide amorphe** est constitué d'entités chimiques dont l'arrangement n'est pas ordonné.

Exemple : le verre est un solide amorphe, les molécules qui le composent ne sont pas ordonnées de façon géométrique.

Définition : **Solide cristallin**

Un solide cristallin est constitué d'entités chimiques arrangées de manière ordonnée et régulière dans les trois directions de l'espace.

Exemple : Le cristal de chlorure de sodium (sel, NaCl) est un solide cristallin.

2 - La formation d'un cristal : la cristallisation

Lorsqu'un cristal se forme, on parle de cristallisation

Définition **: Cristallisation**

La cristallisation est le phénomène qui permet de faire passer une substance d'un état désordonné à un état ordonné. Après la cristallisation, les atomes de la substance s'organisent en une forme géométrique particulière.

La cristallisation dépend des conditions de pression et de température. Ainsi, un minéral de formule chimique donnée peut cristalliser sous différents types de structures qui ont des propriétés macroscopiques (visibles à l'œil nu) différentes, en fonction des conditions extérieures.

Exemple

L'eau peut cristalliser sous neuf sortes de cristaux différents en fonction des conditions de pression et de température.

La vitesse à laquelle se déroule la cristallisation influence la taille du cristal : une cristallisation lente favorise un arrangement organisé des entités chimiques et donc la formation d'un grand cristal alors qu'une cristallisation rapide génère un agglomérat de petits cristaux ou même un solide amorphe .

Exemple : Le verre que l'on peut trouver dans certaines roches volcaniques est dû à la solidification très rapide de la lave

B - La structure du cristal

La structure d'un cristal est composée d'un motif élémentaire qui se répète, sur l'appelle la maille. Cette dernière peut prendre diverses formes telles que la forme cubique simple ou cubique à faces centrées.

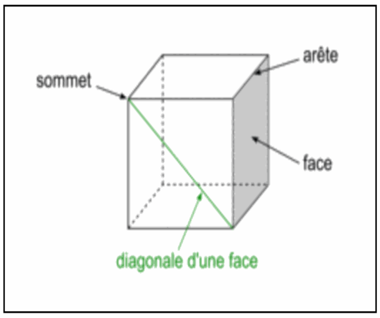
1 - Généralités sur la structure du cristal

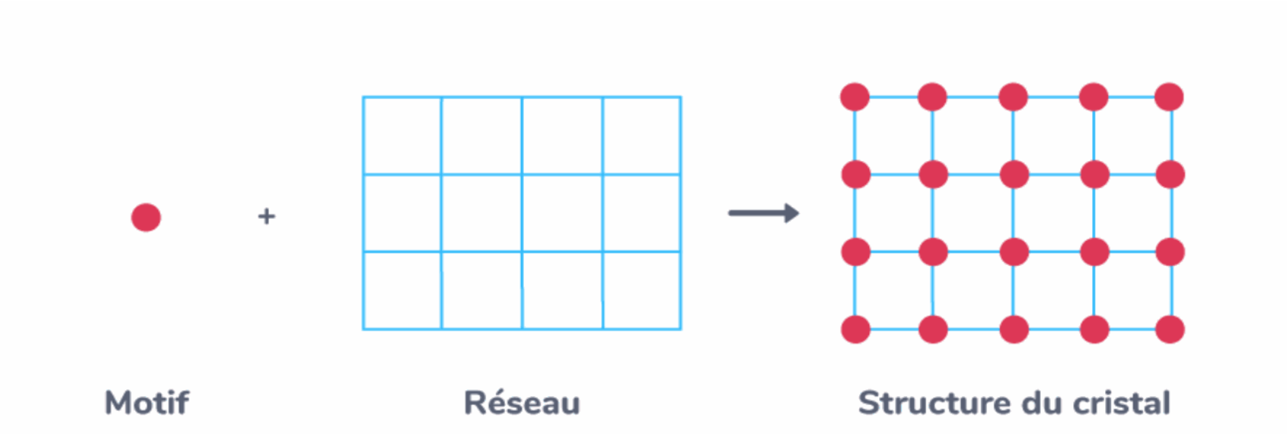
La structure d'un cristal est composée d'un motif élémentaire qui se répète (un atome ou un ion, un ensemble d'atomes ou d'ions) et d'un réseau :

II. Les réseaux cristallins cubiques

• Les cristaux les plus simples sont les réseaux cristallins cubiques, dont la maille peut être décrite à partir de la géométrie du cube.

Géométrie du cube

 	Un cube est un solide dont toutes les faces sont carrées. Un cube comporte 6 faces, 12 arêtes et 8 sommets. Les faces opposées sont parallèles. Les faces adjacentes sont perpendiculaires. Les arêtes ont une même longueur notée a. Deux arêtes ayant une extrémité commune sont orthogonales. Les diagonales du cube sont concourantes en un point unique, appelé centre du cube. La diagonale d'une face vaut $a\sqrt{2}$. La grande diagonale du cube (qui passe par le centre du cube) vaut $a\sqrt{3}$. La surface de chaque face est égale à a^2. **Le volume du cube est égal à a^3.**

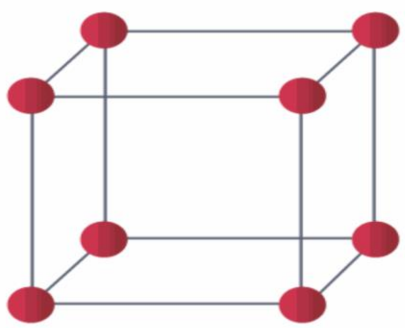


On représente la façon dont s'organise un cristal par une forme géométrique en trois dimensions. Le motif élémentaire peut y être placé à différents endroits (au sommet, au centre des bases, sur les faces, etc...) cela constitue la maille.

Définition **Maille**

La maille correspond à la plus petite structure permettant d'obtenir le cristal par répétition dans les trois directions de l'espace

EXEMPLE



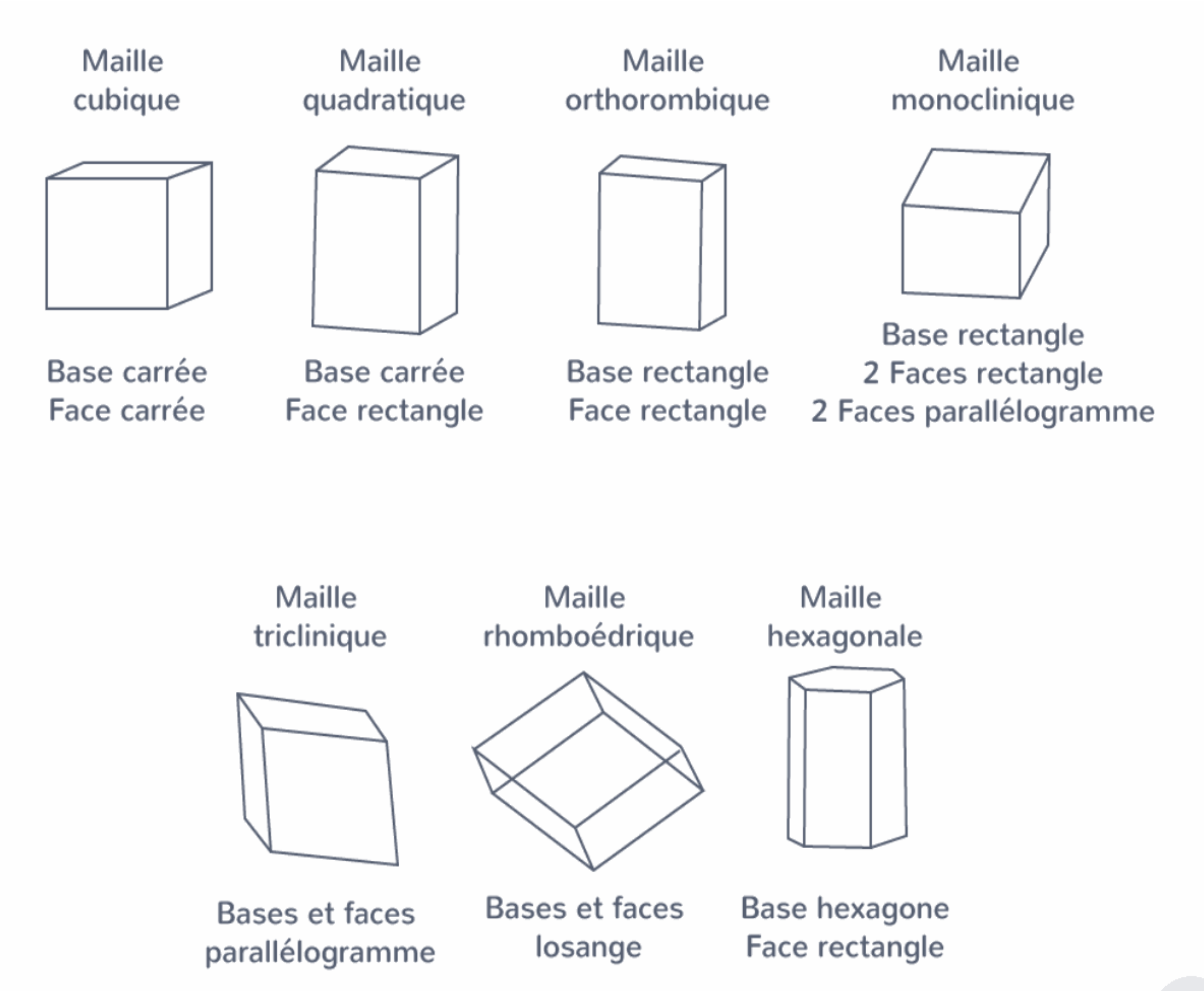
Exemple d'une maille de cristal

Ici, la maille est un cube dont les atomes occupent les sommets.

Il existe 7 formes de mailles que l'on peut représenter grâce à la perspective cavalière

Définition **Perspective cavalière**

La perspective cavalière est un outil qui permet de représenter sur une feuille de papier (en deux dimensions) des objets qui existent en volume (trois dimensions)



Les différentes formes de mailles cristallines représentées en perspective cavalière

On va se concentrer sur la maille cubique, et sur deux types de réseaux cristallins qu'elle peut donner :

- le réseau cubique simple
- le réseau cubique à faces centrées.

2 - le réseau cubique simple

Le réseau de la maille cubique peut s'organiser en réseau cubique simple

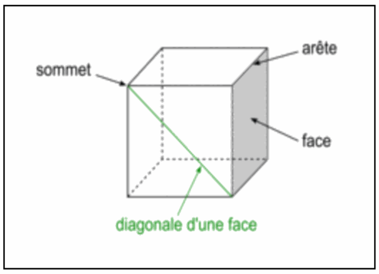
Définition **Cristal de type cubique simple**

Un cristal est de type cubique simple lorsque les entités chimiques qui le composent sont contenues uniquement aux sommets d'une maille cubique

II. Les réseaux cristallins cubiques

• Les cristaux les plus simples sont les réseaux cristallins cubiques, dont la maille peut être décrite à partir de la géométrie du cube.

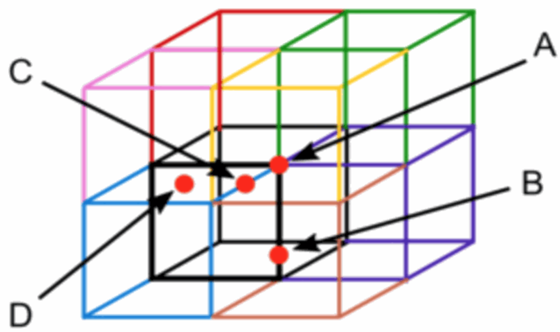
Géométrie du cube

	Un cube est un solide dont toutes les faces sont carrées. Un cube comporte 6 faces, 12 arêtes et 8 sommets. Les faces opposées sont parallèles. Les faces adjacentes sont perpendiculaires. Les arêtes ont une même longueur notée a. Deux arêtes ayant une extrémité commune sont orthogonales. Les diagonales du cube sont concourantes en un point unique, appelé centre du cube. La diagonale d'une face vaut $a\sqrt{2}$. La grande diagonale du cube (qui passe par le centre du cube) vaut $a\sqrt{3}$. La surface de chaque face est égale à a^2. **Le volume du cube est égal à a^3.**

• On distingue différents réseaux cubiques selon la position des entités dans la maille, en particulier :

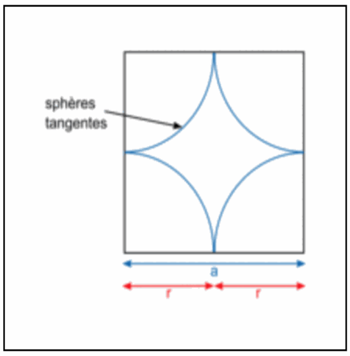
- le réseau cubique **simple** ;
- le réseau cubique **à faces centrées**.

Représentation d'un réseau cubique



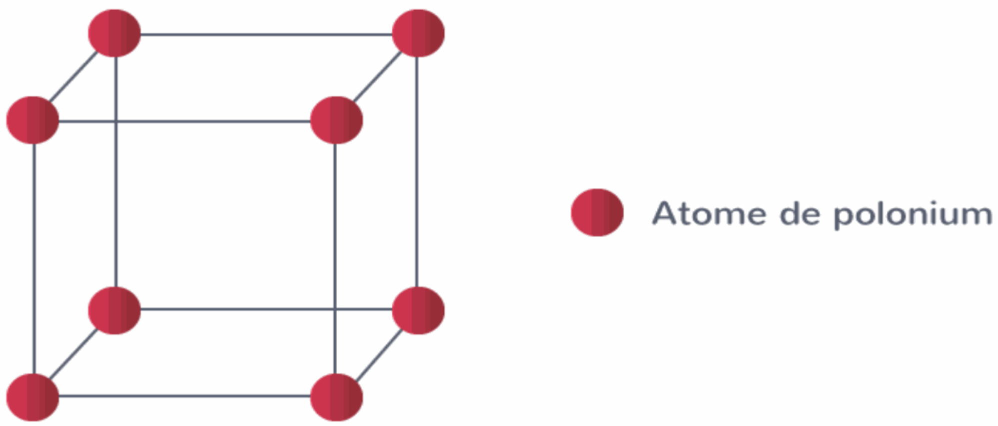
au sein d'un réseau cubique supposé infini
un élément A placé au sommet d'une maille est commun à 8 mailles
un élément B placé au centre d'une maille n'appartient qu'à cette maille
un élément C placé au centre d'une arête est commun à 4 mailles
un élément D placé au centre d'une face est commun à 2 mailles

Nombre d'entités chimiques A par maille	1 entité chimique A à chaque sommet, soit 8 entités chimiques A par maille (car 8 sommets) ; or une entité chimique A située au sommet du cube est commune à 8 mailles. → 1 entité chimique A par maille.
Formule stœchiométrique	$A_1 = A$.
Masse volumique $\varphi_{cristal}$	$\varphi_{cristal} = \frac{masse\ (maille)}{volume\ (maille)}$. Or $masse(maille) = \frac{nombre\ d'entité\ chimiques\ A\ par\ maille}{Na} \times M(A)$ avec $M(A)$: masse molaire de l'entité chimique A ($g.mol^{-1}$) et N_a : nombre d'Avogadro ($N_a = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$) et volume (maille) a^3 Donc $\varphi_{cristal} = \frac{M(A)}{N_a \times a^3}$.

Compacité	Calcul des rayons des sphères des entités chimiques A dans le cas de sphères tangentes : $r + r = a$ donc $r = \frac{1}{2}a$. 
	$C = \frac{volume\ total\ des\ sphères\ des\ entités\ chimiques\ A d'une\ maille}{volume\ (maille)}$ $C = \frac{nombre\ d'entités\ chimiques\ A\ par\ maille \times Volume\ (A)}{a^3}$ or $Volume(A) = \frac{4}{3}\pi r^3$ avec r = rayon de la sphère de l'entité chimique A $r = \frac{1}{2}a$ et le nombre d'entités chimiques A par maille est 1, on a donc $C = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{1}{2}a\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} = 0,52$. La structure cubique simple, très rare, présente une faible compacité.

EXEMPLE

Le polonium est un métal qui peut cristalliser selon un réseau cubique simple.



Réseau cubique simple d'un cristal de polonium

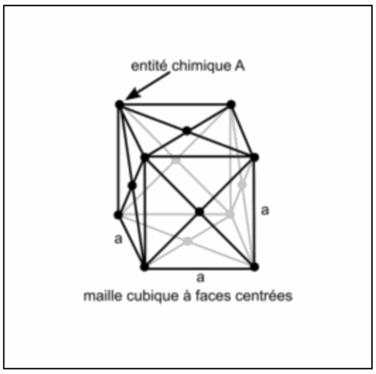
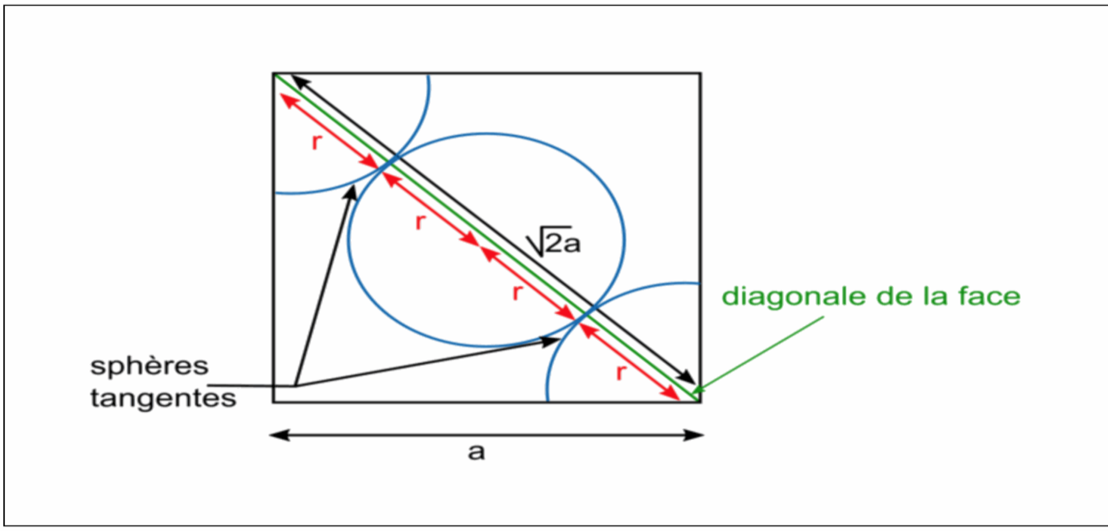
Remarque : Sur cette image, l'échelle n'est pas respectée : en réalité, les atomes se touchent les uns aux autres.

3 - Le réseau cubique à face centrées

Le réseau de la maille cubique peut s'organiser en réseau cubique à faces centrées

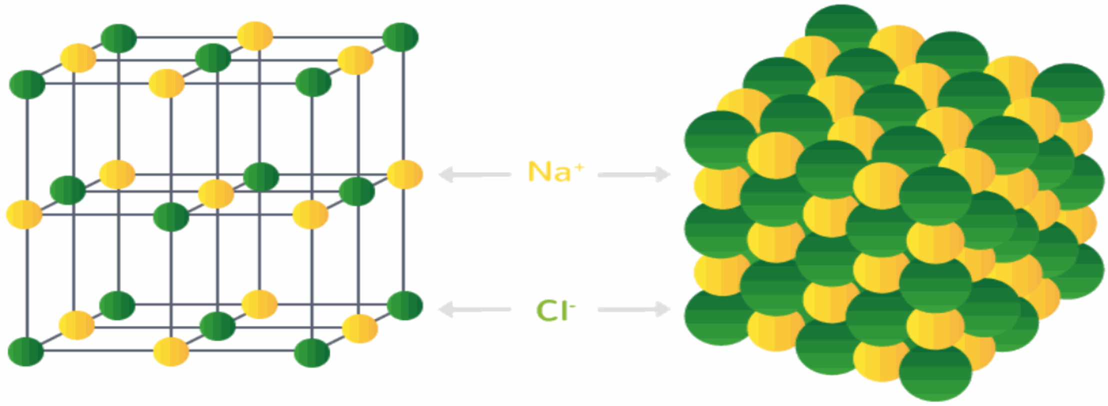
Définition **Cristal de type cubique à faces centrées**

Un cristal est dit cubique à face centrées lorsque les entités chimiques qui le composent sont situées aux sommets de la maille cubique et aussi au centre de ses faces.

Représentation de la maille en perspective cavalière	
Nombre entités chimiques A par maille	• 1 entité chimique A à chaque sommet soit 8 entités chimiques A par maille (car 8 sommets) ; or une entité chimique située au sommet d'une maille est commune à 8 mailles → 8 × 1/8 = 1 soit 1 entité chimique A par maille. • 1 entité chimique A au centre de chaque face soit 6 entités chimiques A par maille (car 6 faces) ; or une entité chimique située au centre d'une face est commune à 2 mailles → 6 × 1/2 = 3 soit 3 entités chimiques A par maille. → au total : 4 entités chimiques A par maille.
Compacité	Calcul des rayons des sphères des entités chimiques A dans le cas de sphères tangentes : $r2r + r = 4r = \sqrt{2}a$ donc $r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$ 
Masse volumique	$\varphi_{cristal} = \frac{masse\ (maille)}{volume\ (maille)} = \frac{nombre\ d'entités\ chimiques\ A\ par\ maille \times M(A)}{N_a \times a^3}$ avec $M(A)$: masse molaire de l'entité chimique A ($g.mol^{-1}$) et N_a : nombre d'Avogadro ($N_a = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$) et $volume\ (maille) = a^3$ $\varphi_{cristal} = \frac{4M(A)}{N_a \times a^3}$.
	$C = \frac{volume\ total\ des\ ,spheresdesentitéschimiquesAd'unemaille}{volume(maille)}$ or $C = \frac{nombred'entitéschimiquesAparmaille \times Volume(A)}{a^3}$ avec $Volume(A) = \frac{4}{3}\pi r^3$ avec $r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$ et le nombre d'entités chimiques A par maille est de 4. On a donc $C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{2}}{6}\pi = \mathbf{0{,}74}$. La compacité de réseau cubique à face centrée est maximale parmi les réseaux cristallins.

EXEMPLE

Le chlorure de sodium est un solide ionique dont les deux constituants (les ions Na^{+} et Cl^{-}) cristallisent selon un réseau cubique à faces centrées.



Réseau cubique à faces centrées d'un cristal de chlorure de sodium

Les deux réseaux cubiques à faces centrées sont enchevêtrés pour constituer le solide ionique.

C Les propriétés des cristaux

Les cristaux ont des propriétés comme la multiplicité de leur maille, leur masse volumique et leur compacité. Pour les étudier, il convient de se placer dans le modèle des sphères dures, dans lequel les entités chimiques (les atomes notamment) sont réduites comme des sphères non déformables.

1 - La multiplicité

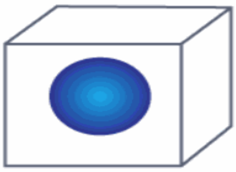
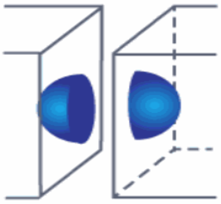
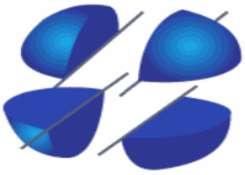
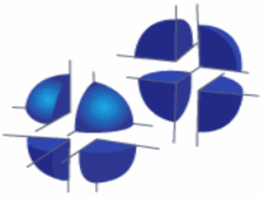
Selon leur emplacement, les sphères qui représentent les entités chimiques sont partagées par plusieurs mailles. La multiplicité donne le nombre total d'entités par maille.

Définition **Multiplicité d'une maille**

la multiplicité d'une maille, notée N, est égale au nombre total d'entités chimiques contenues dans une maille, compte tenu de leur emplacement.

propriété

En fonction de son emplacement, une sphère ne contribue pas de la même façon **à la maille**

Emplacement de la sphère dans la maille	Nombre de mailles partageant la sphère	Contribution de la sphère à la maille
Au centre 	1	1
Sur une face 	2	$\frac{1}{2}$
Sur une arête 	4	$\frac{1}{4}$
Sur un sommet 	8	$\frac{1}{8}$

PROPRIÉTÉ

Dans un réseau cubique simple, la multiplicité du réseau est $N_{\text{Cubique simple}} = 1$.

DÉMONSTRATION

Dans un réseau cubique simple, il y a 8 sphères situées sur les sommets du cube.

Leur contribution, donnée par le tableau précédent, est $\dfrac{1}{8}$.

La multiplicité de ce réseau est donc :

$$N_{\text{Cubique simple}} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

PROPRIÉTÉ

Dans un réseau cubique à faces centrées, la multiplicité est

$N_{\text{Cubique à faces centrées}} = 4$.

DÉMONSTRATION

Dans un réseau cubique à faces centrées, il y a 8 sphères situées sur les sommets du cube, dont la contribution est $\frac{1}{8}$, et 6 sphères situées aux centres de ses faces dont la contribution est $\frac{1}{2}$.

La multiplicité de ce réseau est donc :

$$N_{\text{Cubique à faces centrées}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

2 - La masse volumique

La connaissance de la multiplicité des entités dans une maille permet de déterminer la masse volumique du cristal correspondant

Formule masse volumique

La masse volumique d'un cristal notée rhô, est le rapport entre sa masse et son volume

$$\rho = \frac{m_{\text{cristal}}}{V_{\text{cristal}}}$$

En particulier, on peut dire que dans une maille cubique :

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}}$$

Dans le cas d'un réseau composé d'entités chimiques de masse molaire M , caractérisé par sa multiplicité N et par la longueur a d'un côté de la maille cubique, on a :

$$m_{\text{maille}} = N \times \frac{M}{N_A} \text{ et } V_{\text{maille}} = a^3$$

Avec N_A la constante d'Avogadro :

$$N_A = 6{,}02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Donc dans une maille cubique, on a :

$$\rho = \frac{N \times \frac{M}{N_A}}{a^3}$$

Remarque : Avec les unités usuelles (M en g.mol-1, a en m) la masse volumique est obtenue en gm-3

• Pour chaque type de réseau, deux grandeurs caractéristiques du cristal peuvent être calculées : la **masse volumique** et la **compacité**. **La masse volumique d'un cristal est le rapport de la masse du cristal par son volume**. Au niveau d'une maille, la masse volumique est le rapport de la masse des entités chimiques d'une maille par le volume de cette maille. L'unité couramment utilisée de la masse volumique est le g.cm^{-3}. La masse volumique dépend du nombre d'entités chimiques par maille, de la masse molaire des entités chimiques et des dimensions de la maille.

$$\varphi_{cristal} = \frac{\text{masse des entités chimiques dans une maille}}{\text{volume d'une maille}}$$

• **La compacité d'un cristal est le rapport du volume total des sphères des entités chimiques d'une maille par le volume de cette maille.** Il s'agit d'une grandeur sans unité. La compacité représente le taux de remplissage de la maille par les sphères des entités chimiques.

$$C = \frac{\text{volume total des sphères des entités chimiques d'une maille}}{\text{volume de la maille}}$$

• La **structure cubique simple** se caractérise par la présence d'une entité chimique (atomes ou ions) située à chaque sommet du cube : il s'agit de la structure la plus simple existante, mais elle est très peu présente dans la nature.

Un petit sous-titre

Choisissez une image percutante et écrivez un paragraphe inspirant à son sujet. Cela ne doit pas être nécessairement long, mais cela doit renforcer votre image.

EXEMPLE

Le cristal de polonium est un réseau cubique simple (donc de multiplicité $N = 1$, dont le côté a une longueur $a = 0{,}336\ \text{nm}$) et composé d'atomes de polonium de masse molaire $M_{Po} = 209{,}0\ \text{g.mol}^{-1}$.

Sa masse volumique est donc :

$$\rho_{Po} = \frac{N \times \dfrac{M_{Po}}{N_A}}{a_{Po}^3}$$

$$\rho_{Po} = \frac{1 \times \dfrac{209{,}0}{6{,}02 \times 10^{23}}}{(0{,}336 \times 10^{-9})^3}$$

$$\rho_{Po} = 9{,}15 \times 10^6\ \text{g.m}^{-3}$$

Soit :

$$\rho_{Po} = 9{,}15 \times 10^3\ \text{kg.m}^{-3}$$

3 - La compacité

Les sphères correspondantes aux entités chimiques comportent plus ou moins le volume de la maille disponible, selon le réseau de leur arrangement. Il est possible de calculer le taux d'occupation des sphères dans l'espace disponible

Définition **Compacité d'un cristal**

La compacité d'un cristal, notée C, est le taux d'occupation de l'espace disponible dans la maille par les entités chimiques qu'elle contient. C'est une grandeur sans unité qui peut aussi être exprimée par un pourcentage

formule compacité

La compacité C celui d'un cristal est le rapport du volume total des sphères d'une maille à de la maille qui les contient :

$$C = \frac{V_{\text{toutes les sphères de la maille}}}{V_{\text{maille}}}$$

$$C = \frac{N \times V_{\text{sphère}}}{V_{\text{maille}}}$$

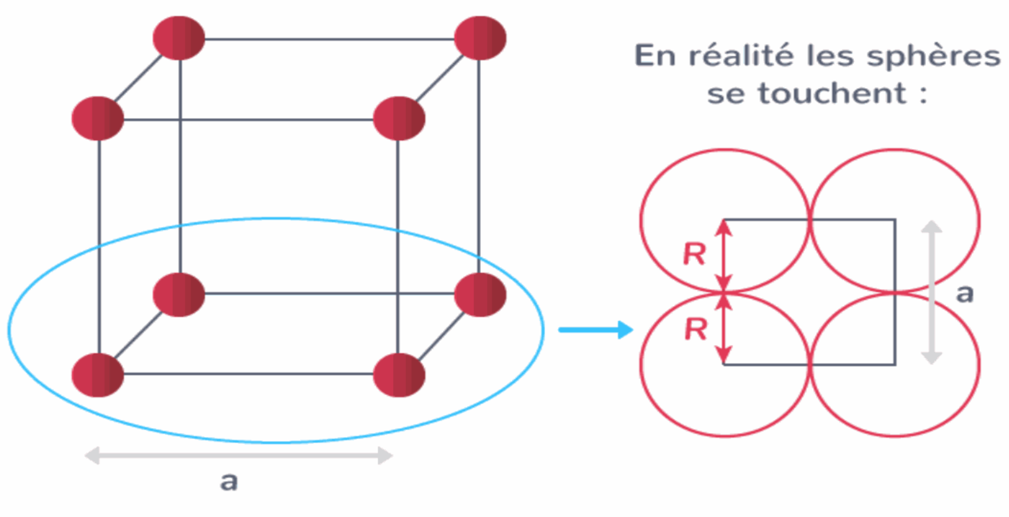
Avec :

- $V_{\text{toutes les sphères de la maille}}$, le volume occupé par toutes les sphères de la maille ;
- N , la multiplicité du réseau ;
- $V_{\text{sphère}}$, le volume d'une seule sphère de rayon R $V_{\text{sphère}} = \frac{4}{3} \times \pi \times R^3$;
- V_{maille} , le volume disponible dans la maille qui est, dans le cas d'une maille cubique de côté a : $V_{\text{maille}} = a^3$.

propriété

Dans un réseau cubique simple, 2 x R = a où a est le coté de la maille cubique et R le rayon d'une sphère

Taille des sphères et longueur d'un réseau cubique simple



propriété

Dans un réseau cubique simple, 2 x R = a où a est le coté de la maille cubique et R le rayon d'une sphère

DÉMONSTRATION

La multiplicité d'un réseau cubique simple est de 1.

Pour ce réseau on a $2 \times R = a$, donc sa compacité est :

$$C_{CS} = \frac{V_{1 \text{ sphère}}}{V_{\text{maille}}}$$

$$C_{CS} = \frac{1 \times \frac{4}{3} \times \pi \times R^3}{a^3}$$

$$C_{CS} = \frac{\frac{4}{3} \times \pi \times R^3}{(2 \times R)^3}$$

$$C_{CS} = \frac{\frac{4}{3} \times \pi}{2^3}$$

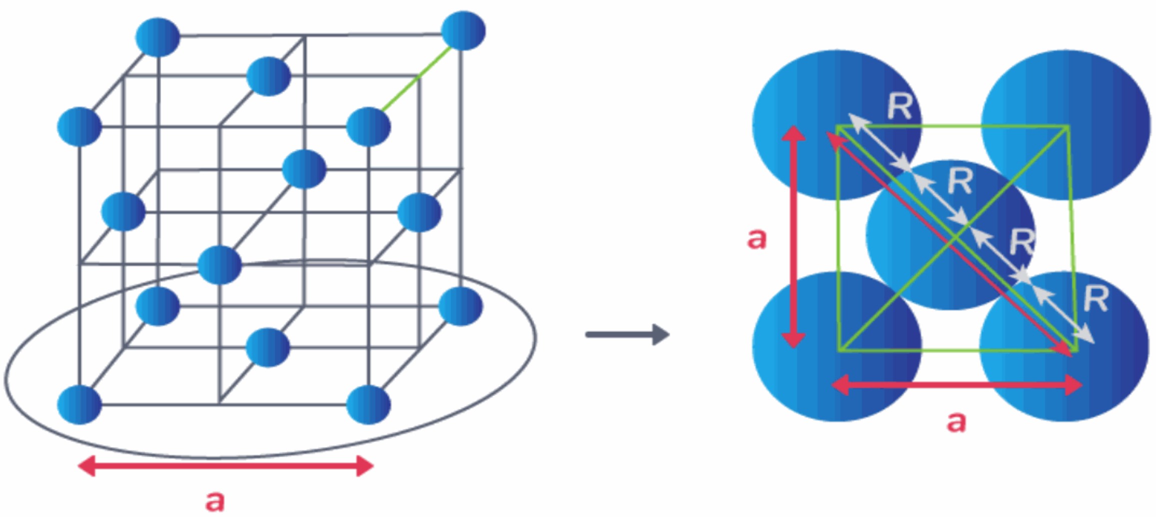
$$C_{CS} = 0{,}52$$

propriété

Dans un réseau cubique à faces centrées, 4 x R = ax V2 où a est le coté de la maille cubique et R le rayon d'une sphère.

PROPRIÉTÉ

Dans un réseau cubique à faces centrées, $4 \times R = a \times \sqrt{2}$ où a est le côté de la maille cubique et R est le rayon d'une sphère.



Taille des sphères et longueur d'un réseau cubique à faces centrées

DÉMONSTRATION

D'après le schéma d'une maille d'un réseau cubique à faces centrées, on peut appliquer le théorème de Pythagore qui donne :

$$(4 \times R)^2 = a^2 + a^2$$

$$(4 \times R)^2 = 2 \times a^2$$

Soit :

$$4 \times R = \sqrt{2} \times a$$

PROPRIÉTÉ

La compacité d'un réseau cubique à faces centrées est $C_{CFC} = 0{,}74$.

DÉMONSTRATION

La multiplicité d'un réseau cubique à faces centrées est de 4.

Pour ce réseau on a $4 \times R = a \times \sqrt{2}$, donc sa compacité est :

$$C_{CFC} = \frac{V_{\text{4 sphères}}}{V_{\text{maille}}}$$

$$C_{CFC} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times R^3}{a^3}$$

$$C_{CFC} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times R^3}{(\frac{4 \times R}{\sqrt{2}})^3}$$

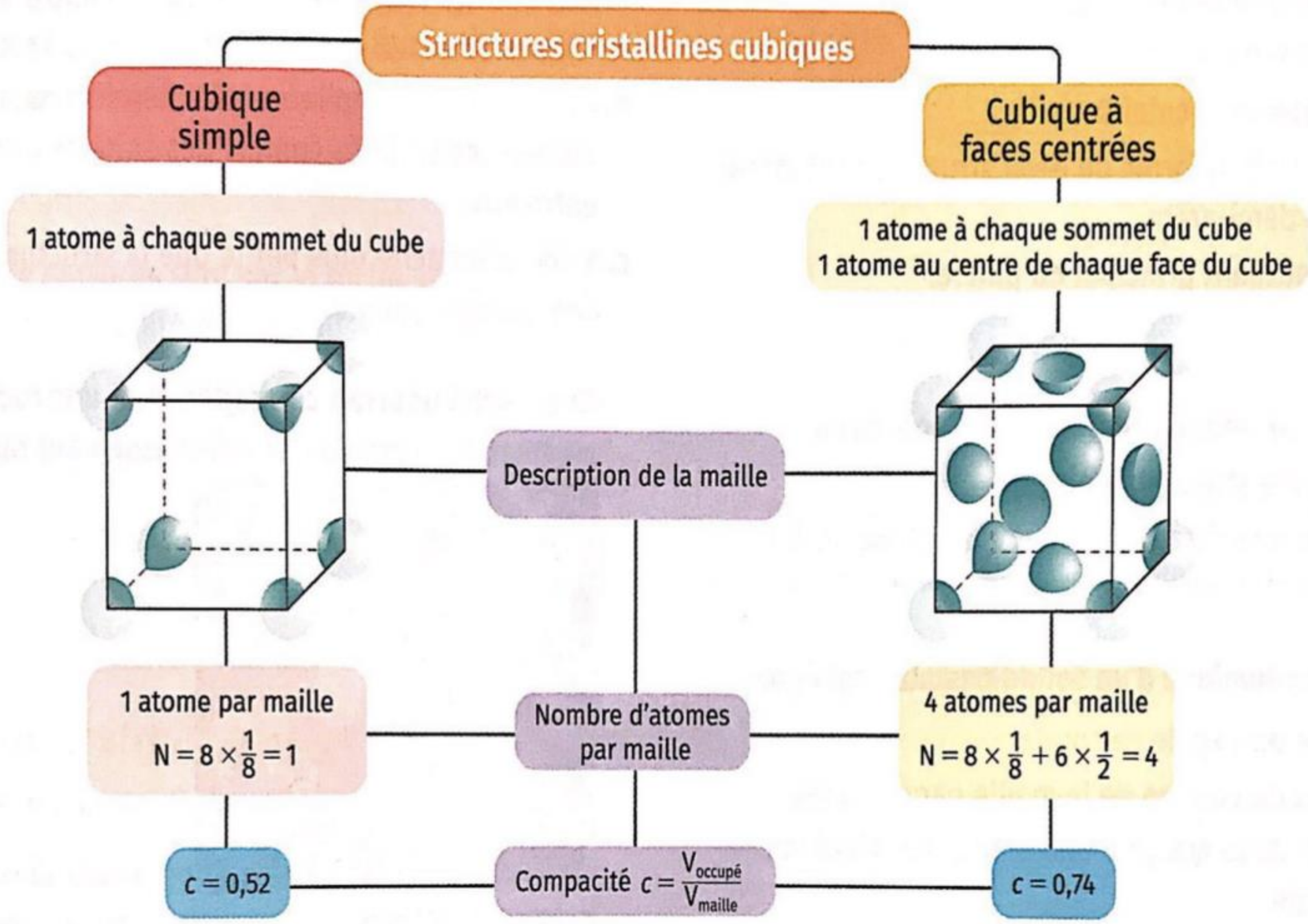
$$C_{CFC} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi}{(\frac{4}{\sqrt{2}})^3}$$

$$C_{CFC} = 0{,}74$$

Remarque :

La compacité du réseau cubique à faces centrées est la compacité maximale, que seul le réseau hexagonal atteint aussi.

Résumé :



Structures cristallines cubiques
Cubique simple
Cubique à faces centrées
1 atome à chaque sommet du cube
1 atome à chaque sommet du cube
1 atome au centre de chaque face du cube
Description de la maille
1 atome par maille
$N = 8 \times \frac{1}{8} = 1$
Nombre d'atomes par maille
4 atomes par maille
$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$
$c = 0,52$
Compacité $c = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}}$
$c = 0,74$