

~ 4h

Les solides cristallins

Introduction

Un corps pur peut exister sous trois états :

- **solide** : de volume et de forme propre, incompressible
- **liquide** : pas de forme propre, peut s'écouler, incompressible
- **gazeux** : état désordonné, pas de forme propre, compressible

Un solide est obtenu **par refroidissement** d'un liquide. A l'état solide, les atomes occupent des **positions fixes** les unes par rapport aux autres. Cependant, sous l'effet de l'**agitation thermique**, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre, sans se déplacer en moyenne, par rapport aux autres.

On distingue deux principaux types de solides.

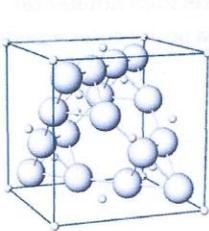
Solide cristallin : où les entités constitutives (atomes, molécules, ions) sont rangées de façon **régulière et périodique** les uns par rapport aux autres (de qq μm à cm). \Rightarrow il existe un ordre à longue distance.

Exemple : le diamant, le quartz, le graphite

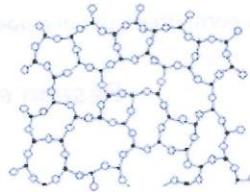
Solide amorphe : où il n'existe pas d'ordre à longue distance mais une distribution au hasard des entités constitutives. La structure d'un solide amorphe ressemble à celle d'un **liquide dont on aurait « figé » la structure**.

Exemples : le verre (constitué de silice SiO_2), caoutchouc

Structure cristalline quartz : SiO_2
cristallisé



Structure du verre : SiO_2 amorphe



I. L'état solide cristallin

1. Le modèle du cristal parfait

Pour étudier les solides cristallins, on se place dans le cadre d'un **MODELE** dit du **CRISTAL PARFAIT** qui consiste à considérer le cristal comme :

Un ensemble d'atomes/molécules/ions **empilés REGULIEREMENT** selon une structure **TRIDIMENSIONNELLE, SANS DEFAUT** et de **DIMENSION INFINIE**

Remarque : Il s'agit d'un modèle ! En réalité, il existe des défauts (lacunes dans le cristal, ou atomes étrangers dans la structure) et un cristal a toujours une dimension finie. Nous étudierons notamment cet aspect dans le cadre de l'approche documentaire « Les défauts ponctuels dans un cristal réel de chlorure de sodium ».

2. Les différents types de cristaux et origine de la cohésion

Il existe différents types de cristaux selon la **nature des éléments constitutifs** du cristal (ions, molécules, atomes) et la **nature de l'interaction** à l'origine de la cohésion du solide. Lors du processus de fusion, l'énergie thermique fournie au solide sert à **rompre des interactions attractives favorables entre les entités constitutives du cristal**. Nous allons voir que selon le type de cristal considéré, différents types d'interactions sont mises en jeu.

Tableau : Les 4 types de cristaux étudiés

Type de cristal	Exemples	Cohésion assurée par	Propriétés
cristal METALLIQUE	Fe(s), Na(s), Ni(s), Mg(s)	liaison métallique	Conduction électrique et thermique, densité élevée, ductile, malléable, T_{fusion} élevées
cristal IONIQUE	NaCl(s) et CsCl(s)	interactions attractives coulombiennes \oplus/\ominus	Isolants, cristaux durs et cassants, T_{fusion} élevées
cristal COVALENT	C_{diamant} , C_{graphite} , Si(s)	liaison covalente	Isolants ou semi-conducteur, cristaux très durs, T_{fusion} élevées
cristal MOLECULAIRE	$H_2O(s)$, $I_2(s)$	liaisons H ou int. de VdW entre molécule	Isolants, cristaux fragiles, T_{fusion} faibles

3. Définitions fondamentales de cristallographie

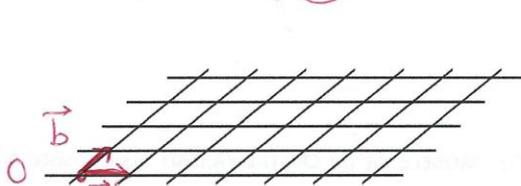
a. Réseau et nœud

Réseau (notion mathématique) : c'est une disposition périodique bidimensionnelle (resp. tridimensionnelle) dans le plan (resp. l'espace) de points appelés **nœuds**.

Pour générer un réseau 2D (resp. 3D), on a besoin de **2 vecteurs** (resp. 3 vecteurs) ayant des **directions différentes** et **non colinéaires**. Ces derniers permettent, par une **opération de translation**, de déterminer la position des nœuds suivant un réseau 3D ou 2D.

Réseau et nœud

Représentation en 2D

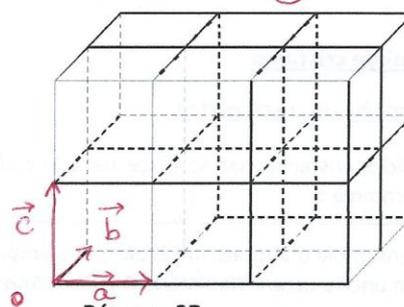


Réseau : 2D

Base : $(0, \vec{a}, \vec{b})$ $\vec{t} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b}$

Vecteur translation : avec u et v entiers non nuls

Représentation en 3D



Réseau : 3D

Base : $(0, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$

Vecteur translation : $\vec{t} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$
avec u, v, w entiers non nuls

Remarque: le choix de la base est arbitraire, un réseau peut être défini par une infinité de bases.

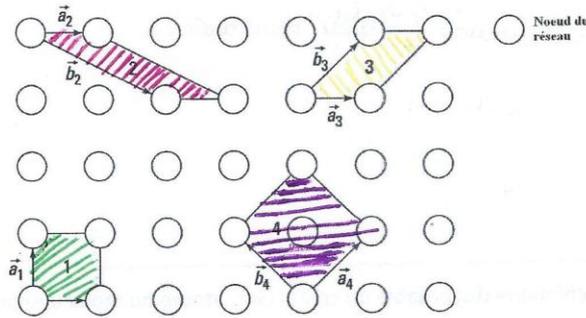
D'un point de vue géométrique, la construction d'un cristal correspond à un problème de pavage de l'espace à 3 dimensions. Pour générer un réseau, on peut aussi utiliser la notion de maille.

b. Maille

Maille (notion mathématique) : c'est l'unité de base à partir de laquelle on peut reconstituer tout le réseau par translation

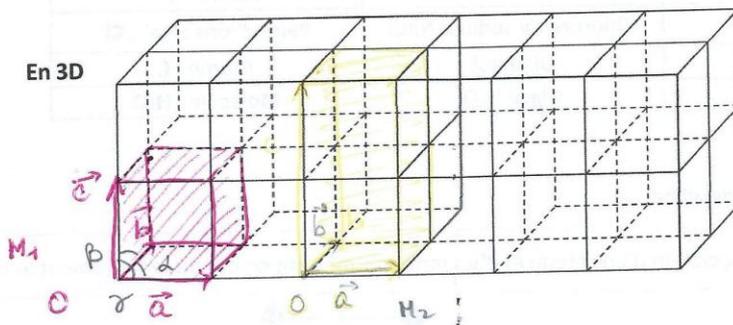
En 2D : la maille est un parallélogramme défini par deux vecteurs (\vec{a}, \vec{b})

Il existe une **infinité** de mailles possible pour paver le plan : exemple de M_1, M_2, M_3, M_4



Convention : pour décrire le réseau, le choix des mailles dans lesquelles les nœuds du réseau correspondent aux extrémités des vecteurs servant à la construction de la maille est privilégié. (M_4 ne sera pas retenue)

En 3D : la maille est un parallélépipède défini par trois vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ ou 6 scalaires soit 3 longueurs (a, b, c) et trois angles (α, β, γ) que l'on appelle **paramètres de maille**.

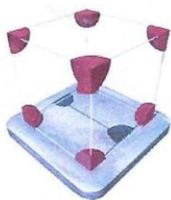


$M_1: a=b=c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Convention : on choisit une maille dont les nœuds sont situés aux extrémités des vecteurs.

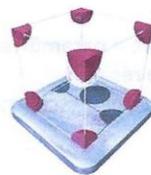
- **Multiplicité d'une maille** : Cela revient à compter le nombre de nœuds dans une maille.

Comment compte-t-on le nombre de nœuds contenus dans une maille 3D ?



Un nœud placé **au sommet** d'une maille appartient à **8** mailles différentes.

\Rightarrow compte pour $\frac{1}{8}$ nœud



Un nœud placé **au centre** d'une maille appartient à **1** maille différente.

\Rightarrow compte pour **1** nœud



Un nœud placé **sur la face** d'une maille appartient à **2** mailles différentes.

\Rightarrow compte pour $\frac{1}{2}$ nœud



Un nœud placé **sur l'arête** d'une maille appartient à **4** mailles différentes.

\Rightarrow compte pour $\frac{1}{4}$ nœud³

Multiplicité maille :

$$(M) = n_{\text{centre}} + \frac{n_{\text{face}}}{2} + \frac{n_{\text{arête}}}{4} + \frac{n_{\text{sommet}}}{8}$$

Exemples :

$$M_1 : 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ nœud (maille simple)}$$

$$M_2 : 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} = 2 \text{ nœuds (maille multiple).}$$

c. Motif

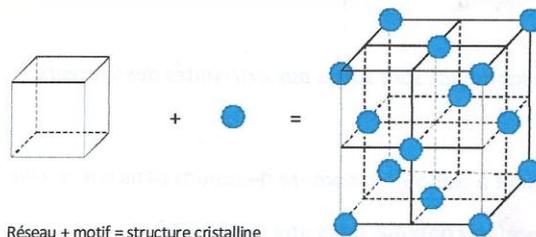
Motif : c'est la plus petite entité chimique discernable du cristal (ion, atome ou molécule) qui permet d'engendrer le cristal par translation de réseau

Dans le cas des cristaux métalliques, ioniques et covalents, les motifs seront **le plus souvent placés sur les nœuds** du réseau.

Type de cristal	Exemple	Motif
Métallique	Fer	Atome : Fe
Ionique	Chlorure de sodium NaCl	Paire d'ions : Na^+ , Cl^-
Covalent	Diamant	Atome : C
Moléculaire	Glace H_2O	Molécule : H_2O

d. Structure cristalline

Structure cristalline : c'est l'association d'un réseau et d'un motif permettant de décrire entièrement le cristal.



Pour décrire un cristal parfait, il faut donner :

- les caractéristiques géométriques de la maille = **paramètres de maille** (a, b, c et α , β , γ)
- les **motifs à placer aux différents nœuds** du réseau

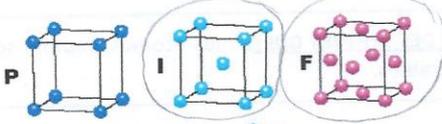
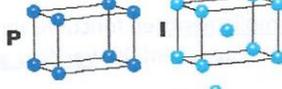
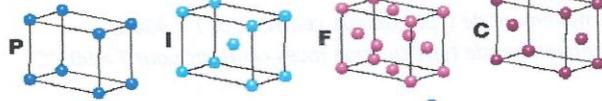
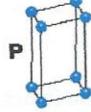
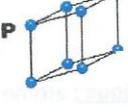
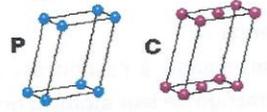
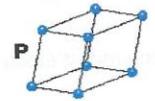
L'ensemble de ces données constitue la **MAILLE DE DESCRIPTION DU CRISTAL**.

Pour lecture

Dans l'espace, suivant les valeurs des paramètres de maille (a, b, c et α, β, γ), on peut définir 7 systèmes cristallins. Suivant le mode de répartition des motifs dans le réseau, on dénombre 14 modes de réseaux de Bravais (pas à apprendre !)

14 réseaux de Bravais

systr cristallin

<p>Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	
<p>Quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	
<p>Orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	
<p>Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$</p>	
<p>Trigonal $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$</p>	
<p>Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$</p>	
<p>Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$</p>	

4 types de réseau : - P primitif
 - I centré
 - F faces centrées
 - C base centrée

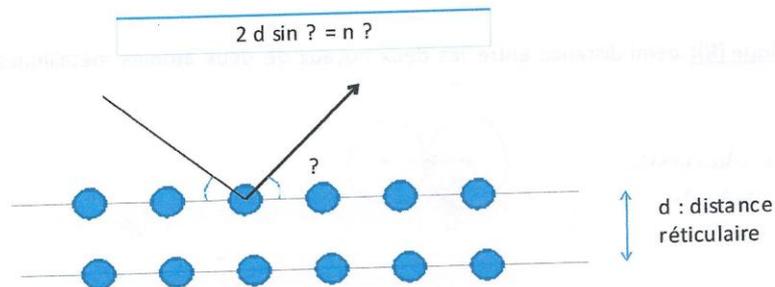
7 systèmes cristallins

Comment peut-on expérimentalement déterminer les paramètres de maille (a, b, c et α, β, γ) ?

Diffraction des rayons X

Pour étudier les solides cristallins, on utilise une technique expérimentale appelée diffraction des rayons X (Laue, Bragg 1903).

Les motifs sont arrangés selon des plans réticulaires et séparés par une distance d dite distance réticulaire. Ces plans réticulaires diffractent les rayons X de longueur d'onde λ pour certains angles θ selon la loi de Bragg.



II. Les cristaux métalliques

Il existe deux types de cristaux métalliques :

- **métaux purs** : constitués d'un seul type d'atome. *Exemple : fer, cuivre, sodium*
- **alliages** : constitué de plusieurs types d'atomes *Exemple : laiton (cuivre + zinc), acier (fer + carbone)*

On se placera dans le cadre du **MODELE DES SPHERES DURES** : les atomes (motifs) sont assimilés à des sphères de rayon R **indéformables et non interpénétrables**.

➔ Un même métal peut cristalliser selon différents types d'empilements en fonctions des conditions de température et de pression extérieures : ces différents modes d'assemblage s'appellent des **variétés allotropiques**.

Exemple : **Fer α** → empilement de type cubique centré pour $T < 906^\circ\text{C}$
Fer β → empilement de type cubique faces centrées pour $T > 906^\circ\text{C}$

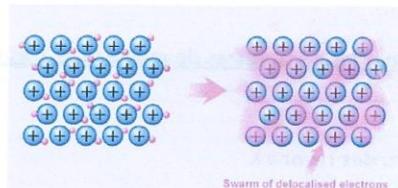
1. La liaison métallique

▪ **Entité constitutive d'un cristal métallique** : atome d'un élément métallique (blocs : s, d, bas du p, f)

▪ **Modèle structural du gaz d'électrons** (ou de Drude-Lorentz)

Les électrons de la couche de valence de l'atome sont soumis à l'action des atomes voisins : les électrons acquièrent une énergie suffisante pour échapper à l'attraction de leur atome d'origine et ont la possibilité de se déplacer au sein du cristal.

La structure est composée par un empilement de cation au sein d'une mer d'électrons.

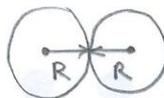


▪ **Cohésion** : assurée par la **liaison METALLIQUE** \Rightarrow liaison forte, non directionnelle (pas d'orientation privilégiée), $100-800 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Ce modèle permet d'expliquer les propriétés de conduction électrique et thermique des métaux dues à la mobilité des électrons libres de circuler, leur capacité à être malléable car les plan d'atomes peuvent glisser les uns sur les autres.

▪ **Rayon métallique (R)**: demi-distance entre les deux noyaux de deux atomes métalliques au contact dans le réseau.

atomes adjacents
métalliques

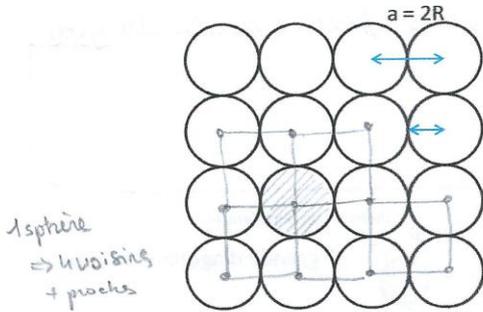


2. Les assemblages compacts et caractéristiques
 a. Description

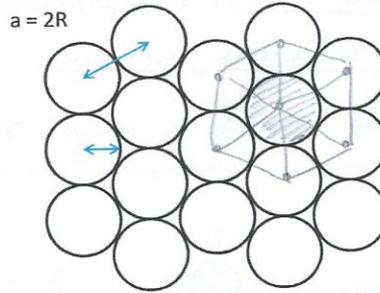
Modèles moléculaires

Comment peut-on générer un assemblage compact avec des sphères ?

Dans un plan, on peut envisager l'occupation de l'espace de plusieurs façon, 2 exemples:



Sphères aux nœuds d'un réseau carré



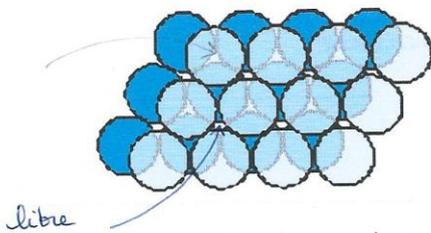
Sphères aux nœuds d'un réseau hexagonal

Pour obtenir une **occupation optimale** du plan (2D), la **plus compacte possible**, quelle est la situation la plus favorable ?

Pour obtenir une occupation optimale de l'espace (3D), on prend :

- un ensemble de sphères aux nœuds d'un réseau hexagonal = **plan A**
- un **plan B** de sphères identique au plan A et on le place de façon à laisser le moins d'espace inoccupé. Chaque sphère du plan B se place au creux laissé par 3 sphères du plan A.

Occupation optimale de l'espace 3D

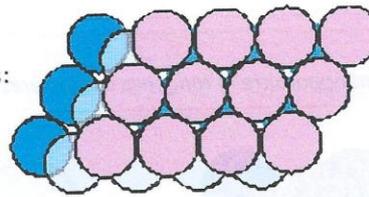


Pour placer un 3^{ème} plan on a deux possibilités:

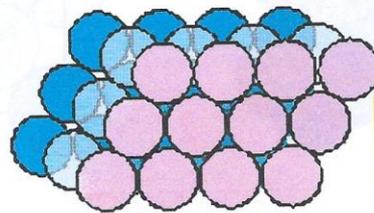
Les sphères du 3^{ème} plan sont à la verticale du plan A:

Les sphères du 3^{ème} plan sont au-dessus des cavités inoccupées de A par B:

Plan A } ne sont pas superposés!
 Plan B }



Empilement de type AB
 Structure HC
 Hexagonale compacte



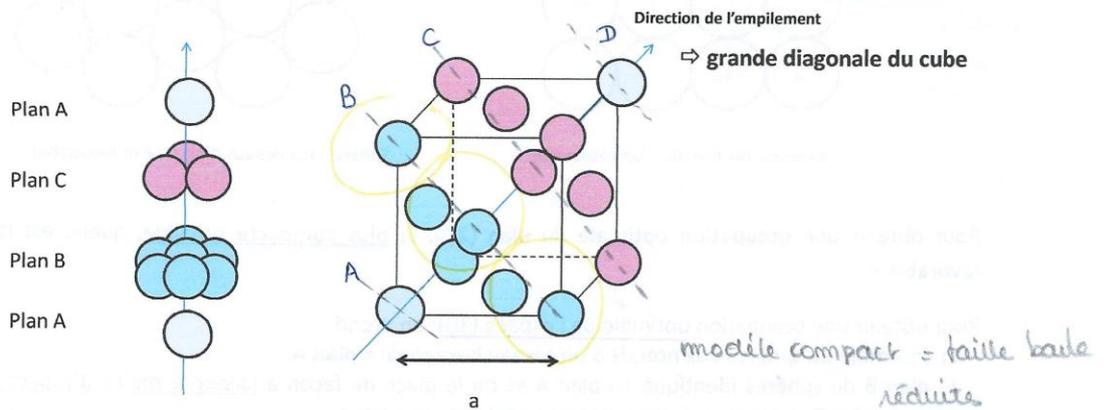
Empilement de type ABC
 Structure CFC
 Cubique faces centrées

b. Arrangement ABC : structure cubique faces centrées CFC

Description : Dans la structure CFC, la maille est un cube d'arête a. Les sphères sont aux sommets du cube et au centre de chaque face. L'empilement compact s'effectue selon la grande diagonale du cube.

Paramètres de maille : $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Modèle moléculaire (balle)

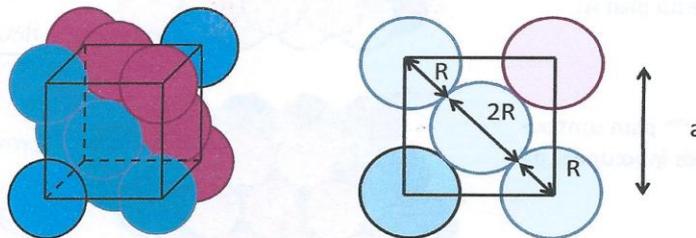


Relation de tangence :

Les sphères sont tangentes selon la diagonale d'une face du cube d'où la relation géométrique fondamentale :

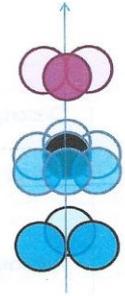
$$4R = a\sqrt{2}$$

Structure CFC faisant apparaître la tangence des sphères



L'or, le nickel et le calcium sont des métaux qui cristallisent selon cette structure CFC.

Coordination: Nombre de sphères (atomes) à la plus courte distance de la sphère considérée. Notée [x].

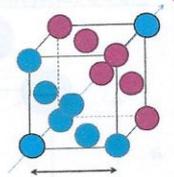


* CFC: [12]

Un atome est touché à : 6 atomes dans le m^e plan
3 atomes dans le plan sup
3 " " " " inf.

Population: c'est le nombre Z de motifs par maille

$$Z = n_{\text{centre}} + \frac{n_{\text{face}}}{2} + \frac{n_{\text{arête}}}{4} + \frac{n_{\text{sommet}}}{8}$$



* CFC: $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ motifs par maille

Compacité:

C'est la fraction de volume de l'espace réellement occupé par la matière dans une maille.

$$C = \frac{V_{\text{occupé par sphères}}}{V_{\text{maille}}}$$

* CFC: $C = \frac{Z \cdot V_{\text{sphère}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$ OR $a = 4R/\sqrt{2}$ (relation tangente)

$$C = \frac{\frac{8}{3} \pi R^3}{(4R/\sqrt{2})^3} = \frac{\frac{8}{3} \pi R^3}{4^3 R^3 \frac{\sqrt{2}}{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74 \Leftrightarrow 74\% \text{ de l'espace est occupé dans une maille}$$

Masse volumique: c'est le rapport de la masse des atomes contenus dans la maille par le volume de la maille

$$\rho = \frac{Z \cdot M_{\text{métal}} \rightarrow \text{kg.mol}^{-1}}{N_A \cdot V_{\text{maille}} \rightarrow \text{m}^3} \rightarrow \text{kg.m}^{-3}$$

Exemple: Calculer la masse volumique du calcium.

Données: $M(\text{Ca}) = 40,08 \text{ g.mol}^{-1}$; $a = 5,55 \cdot 10^{-10} \text{ m}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$M = 40,08 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$V_{\text{maille}} = a^3$$

$$\rho = \frac{Z_{\text{Ca}} \cdot M_{\text{Ca}}}{N_A \cdot a^3}$$

AN: $\rho = \frac{4 \times 40,08 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23} \times (5,55 \cdot 10^{-10})^3}$ $\rho(\text{Ca}) = 1550 \text{ kg.m}^{-3}$

→ on peut comparer à ρ_{exp} pour valider le modèle

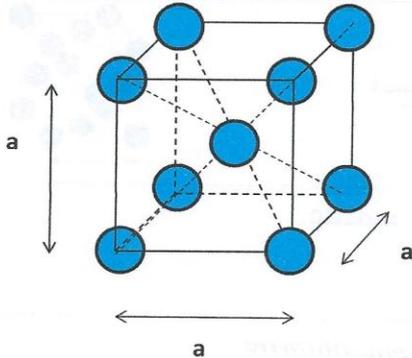
3. Assemblage non compact : exemple de la structure cubique centrée CC

Description : La maille conventionnelle est un cube dont les sommets et le centre sont occupés par un atome d'où le nom cubique centrée.

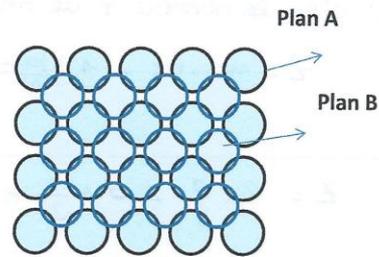
Paramètres de maille : $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

maille
moléculaire

Maille conventionnelle cubique centrée :



Empilement correspondant à la structure CC :



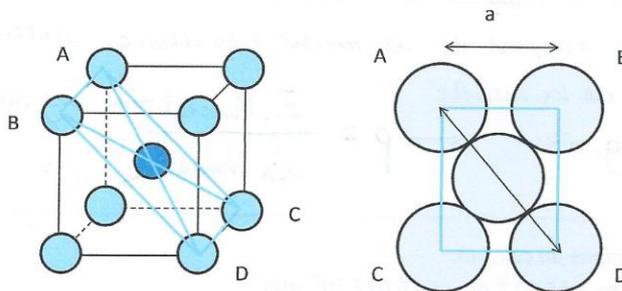
Attention : L'empilement correspondant à cette structure **N'EST PAS COMPACT**.

Les sphères d'un même plan **NE SONT PAS TANGENTES !**

Relation de tangence : Les sphères sont tangentes selon la grande diagonale du cube.

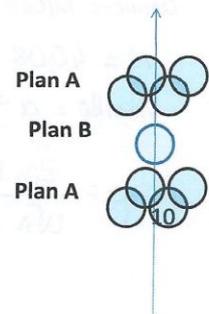
$$a\sqrt{3} = 4R$$

Plan ABCD selon lequel les sphères sont tangentes :

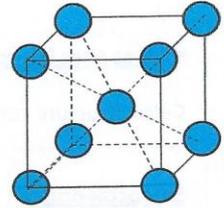


Coordinance : CC : [8]

Un atome donné est tangent / est entouré par
8 plus proches voisins : - 4 dans le plan sup :
- 4 " " " inf.



Population : $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$
 \Rightarrow 2 motifs par maille



Compacité : $C = \frac{V_{\text{occupé par les sphères}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \cdot V_{\text{sphère}}}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$

or : $a\sqrt{3} = 4R \Rightarrow C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\frac{4^3 \cdot R^3}{(\sqrt{3})^3}} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$

\Rightarrow 68% de l'espace est occupé dans la maille CC (< 74%). ce n'est pas une structure compacte

Remarque : les métaux possèdent souvent plusieurs **variétés allotropiques** selon les conditions de température et de pression. Le tableau ci-dessus permet de récapituler le mode d'empilement des éléments métalliques de la classification périodique. **Légende :** CFC \rightarrow cubique faces centrées, CC \rightarrow Cubique centrée, HC \rightarrow hexagonale compacte (hors programme).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Li	Be												B
cc	hc												
Na	Mg												Al
cc	hc												cfc
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	
cc	cfc	hc	hc	cc	cc	-	cc	hc	cfc	cfc	hc	-	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	
cc	cfc	hc	hc	cc	cc	hc	hc	cfc	cfc	cfc	hc	-	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	
cc	cc	-	hc	cc	cc	hc	hc	cfc	cfc	cfc	-	hc	

Alcalins : cubique centrée

colonne 3 à 8 : hc ou cc

Alcalino-terreux : cfc ou hc

colonne 9 à 12 : cfc

4. Les sites interstitiels

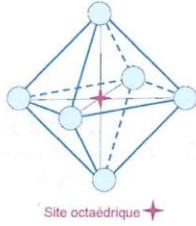
Les espaces vacants entre les atomes sont des **sites interstitiels ou cristallographiques** : ils permettent d'accueillir des atomes étrangers dans le cristal alors appelé **réseau hôte**. Ceci modifie les propriétés physico-chimiques des cristaux en particuliers dans le cas des **alliages**.

▪ **Les sites interstitiels de la structure CFC**

Cette structure comporte deux types de sites : les sites **octaédriques** et les sites **tétraédriques**

Site octaédrique :

modèle



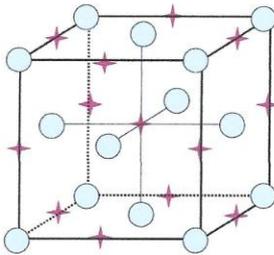
site O

⇒ correspond au volume disponible entre 6 atomes formant un octaèdre.

Positions des sites octaédriques dans la structure CFC :

→ un site au centre de la maille

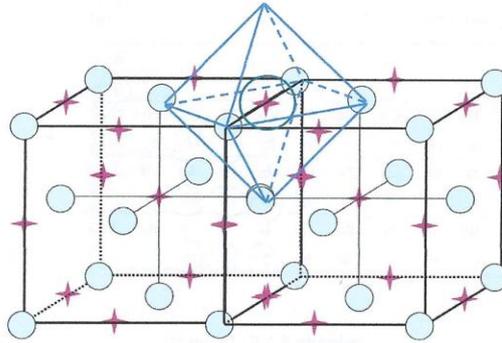
→ un site au milieu de chaque arête.



Population en sites O :

$$Z(O) = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ sites O par maille CFC}$$

Pour retrouver les sites O situés au milieu des arêtes de la maille CFC, on dessine une seconde maille :

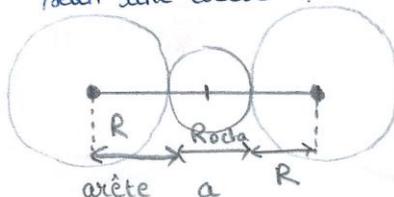


Rayon d'un site interstitiel ou rayon d'habitabilité : c'est le rayon maximal d'un atome (assimilé à une sphère dure) qui peut se loger dans le site interstitiel sans déformer la structure.

Calcul du rayon d'habitabilité d'un site O : dans l'hypothèse où un atome vient se loger dans un site octaédrique, le rayon maximum R_{octa} que celui-ci peut avoir vérifie :

Au maximum l'atome se logeant dans un site O est tangent aux atomes :

selon une arête :



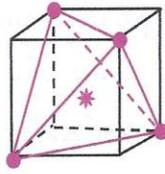
$$2R_{\text{octa}} + 2R = a \Leftrightarrow R_{\text{octa}} = \frac{a}{2} - R$$

$$\text{or } a\sqrt{2} = 4R \Leftrightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{2}} : R_{\text{octa}} = \frac{1}{2} \frac{4R}{\sqrt{2}} - R$$

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

Site tétraédrique :

modèle moléculaire

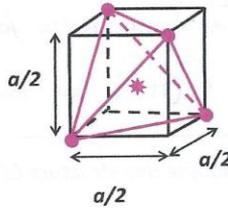
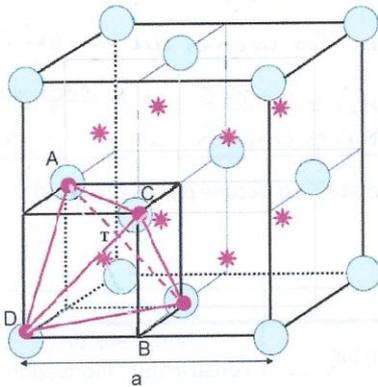


* Site tétraédrique

Site (T)

Correspond au volume disponible entre 4 atomes formant un tétraèdre

Positions des sites tétraédriques dans la structure CFC :



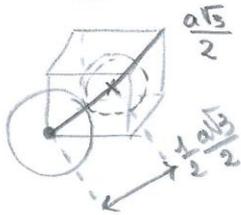
Chaque site T est placé au centre d'un tétraèdre défini par un sommet de la maille et 3 atomes contigus placés aux centres des faces passant par ce sommet.

Population en sites T : $Z = 8 \times 1 = 8$ sites T par maille CFC

⇒ les positions de ces sites T correspondent aux centres de 8 cubes d'arête $a/2$

Calcul du rayon d'habitabilité d'un site T : dans l'hypothèse où un atome vient se loger dans un site tétraédrique, le rayon maximum R_{tet} que celui-ci peut avoir vérifie :

⇒ Au maximum, l'atome qui se loge dans le site T est tangent à l'atome hôte selon la diagonale du cube d'arête $a/2$.



$$\frac{1}{2} \frac{a\sqrt{3}}{2} = R + R_{tet} \Leftrightarrow \frac{1}{4} \left(\frac{4R}{\sqrt{2}} \right) \sqrt{3} - R = R_{tet} \Leftrightarrow$$

$$\text{or } a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$$

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

5. Les alliages métalliques

Alliage métallique : correspond à l'association d'un métal à un autre élément métallique ou non.

Ex : Bronze (Cu et Sn), laiton (Cu et Zn), acier (Fe et C), NiMH (nickel hydrure métallique, à base de Ni et d'hydrure métallique)

Les alliages métalliques sont intéressants de par leurs propriétés physico-chimiques qui peuvent être mises à profit dans de nombreux domaines comme l'élaboration d'accumulateurs (NiMH), de matériau de construction aéronautique (alliage $Al_xNi_yTi_z$) ou de matériel électrique (bobine en Nichrome). Nous étudierons 2 grands types d'alliages.

Alliage de substitution : Les atomes d'un métal (M_2) viennent se substituer à certains atomes du réseau formé par le métal M_1
 \Rightarrow cela impose : $r(M_2) \approx r(M_1)$ et $X_0(M_2) \approx X_0(M_1)$

Exemple : bronze, laiton, Cu_3Au \rightarrow Structure de type CFC où les atomes d'or occupent les sommets de la maille et les atomes de cuivre le centre de chaque face.

Alliage d'insertion : Les atomes d'un métal (ou d'un non métal) se logent dans les sites interstitiels du réseau hôte formé par les atomes du métal M_1 .
 \Rightarrow cela impose : $r(M_2) \ll r(M_1)$ au max $r(M_2) \approx 0,225 R \rightarrow$ si logé dans site T
 $r(M_1) \approx 0,441 R \rightarrow$ " " dans site O.

Exemple : Acier, hydrure de zirconium ZrH_2 (Zr adopte une structure CFC, chaque site T est occupé par un atome H)

Composition et propriétés d'alliages courants :

Alliage	Composition	Propriétés	Usages
Acier	Fer – carbone (moins de 2% en masse)	Dureté et résistance mécanique importante	Matériaux de construction, fabrication d'outils
Bronze	Cuivre-Etain (3 à 35 % en masse)	L'étain augmente la dureté de l'alliage et diminue sa tendance à s'oxyder	Fabrication des cloches et engrenages
Laiton	Cuivre-Zinc (environ 10 % en masse)	L'ajout de zinc abaisse T_{fusion} et la conductivité électrique mais augmente la dureté et la résistance mécanique du matériau	Pièces d'horlogerie, robinetterie
Alliage d'aluminium	Aluminium – Cobalt, Nickel, Tantale	Dureté importante, matériau léger, résistant aux hautes température	Matériau destiné à la fabrication de pièces dans l'aérospatiale

sh !

III. Les cristaux ioniques

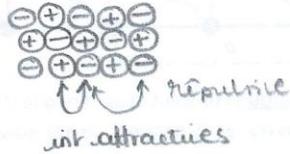
Les cristaux ioniques sont les plus abondants à l'état naturel car issus de l'association d'un **métal OXYDE** et d'un **HALOGENURE** ou autre anion.

L'intérêt des cristaux ioniques provient de leurs nombreuses propriétés : conduction ionique (Agl), supraconduction (cuprates de baryum et d'yttrium de formule générale $YBa_2Cu_3O_{7-x}$), piézoélectricité (ex : titanate de baryum $BaTiO_3$), magnétisme (oxyde de métaux de transition).

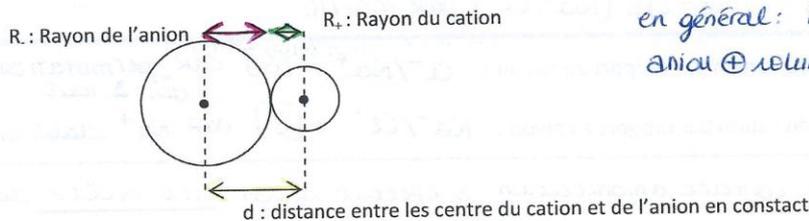
1. Le modèle ionique

- **Entité constitutive d'un cristal ionique** : paire d'ions (Na^+ , Cl^-), (Cs^+ , Cl^-)
- **Modèle structural électrostatique**

Un cristal ionique est **ELECTRIQUEMENT NEUTRE**, il est constitué d'un assemblage périodique et régulier d'**anions** dans les sites interstitiels duquel se logent des cations. La structure est stable si les **ions de charges opposées sont tangents** et les **ions de même signe de le sont pas**.



- **Cohésion** : assurée par **interactions électrostatiques attractives** entre ions de charges opposées \Rightarrow liaison forte, $100-600 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
La forte cohésion des cristaux ioniques explique leurs températures de fusion élevées. Ce sont des isolants car les électrons sont localisés et ne peuvent se déplacer dans le cristal sous l'effet d'un champ électrique.
- **Rayon ionique (R_+ ou R_-)**: la distance entre deux ions en contact (cation/anion) est égale à la somme des rayons ioniques : $d = R_+ + R_-$.



en général : $R_- > R_+$
anion \oplus volumineux que cation.

Expérimentalement, par diffraction des rayons X, on détermine la distance d entre les noyaux des deux ions qui est égale à la somme de leurs rayons ioniques $R_+ + R_-$. Si l'un des rayons est connu, l'autre le devient. Pour mesurer les rayons ioniques, on a défini une référence unique, l'ion oxyde O^{2-} , dont le rayon ionique est pris égal à 140 pm .

Quelques valeurs de rayons ioniques

Ion	Ag^+	Br^-	Ca^{2+}	Cl^-	Cs^+	F^-	I^-	Na^+	K^+	S^{2-}	Zn^{2+}
Rayon(pm)	126	195	99	181	169	136	216	95	133	184	74

2. Exemple : structure ionique de type chlorure de sodium NaCl

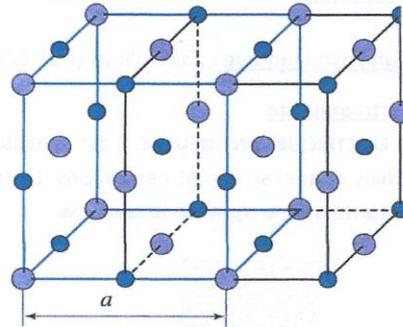
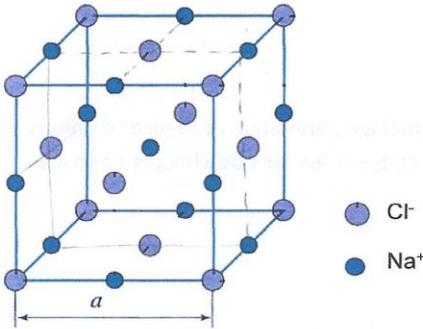
Description : Empilement CFC d'anions chlorure Cl⁻ dont tous les sites octaédriques sont occupés par un cation sodium Na⁺.

Paramètres de maille : $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

modèle compact



modèle moléculaire



Remarque : on peut aussi dire que c'est une imbrication de 2 structures CFC d'ions Na⁺ et Cl⁻ décalées de $a/2$ suivant un côté du cube.

▪ **Caractéristiques**

Motif :	paire d'ion (Na ⁺ , Cl ⁻)
Population :	$Z(\text{Cl}^-) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions Cl ⁻ par maille $Z(\text{Na}^+) = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ ions Na ⁺ par maille $\Rightarrow 4$ motifs (Na ⁺ , Cl ⁻) par maille } maille électriquement neutre
Coordinnence :	<ul style="list-style-type: none"> de l'anion par rapport au cation : Cl⁻/Na⁺ = [6] car permutation des rôles des 2 ions. du cation par rapport à l'anion : Na⁺/Cl⁻ = [6] car Na⁺ dans site O
Relation de tangence :	Le contact anion-cation s'effectue selon <u>une arête</u> du cube : $a = 2R_+ + 2R_-$

▪ **Condition de stabilité de la structure**

Contact anion/cation :

(A) $a = 2R_+ + 2R_-$ (selon une arête)

Impossibilité de contact entre deux anions :

(B) selon la diagonale d'une face
 $a\sqrt{2} \geq 4R_-$

(A) dans (B) $\sqrt{2}(2R_+ + 2R_-) \geq 4R_-$

$\Leftrightarrow \sqrt{2}R_+ + \sqrt{2}R_- \geq 2R_-$

$\Leftrightarrow \sqrt{2}R_+ \geq R_- \frac{2 - \sqrt{2}}{\sqrt{2}} \Leftrightarrow \frac{R_+}{R_-} \geq \frac{\sqrt{2}-1}{\sqrt{2}} \approx 0.414$

⇒ la structure est stable si $\frac{R^+}{R^-} \geq 0,414$.



Limite de stabilité d'un cristal type NaCl :

Compacité : $C = \frac{V_{\text{occupé par les sphères}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z_{\text{Cl}^-} \times \frac{4}{3} \pi R_{\text{Cl}^-}^3 + Z_{\text{Na}^+} \times \frac{4}{3} \pi R_{\text{Na}^+}^3}{a^3}$

Exemples de solides ioniques possédant la structure NaCl :

Cristal	KF	CaO	KCl	KBr	LiF	NaCl	NaI	LiBr
R^+/R^-	1,00	0,80	0,73	0,68	0,59	0,54	0,45	0,40
a (pm)	533	480	628	659	402	563	646	549

3. Liaisons partiellement covalente

Une liaison purement ionique ne peut pas exister. Cela peut être mis en évidence lorsqu'on compare le paramètre de maille expérimental (a_{exp} déterminé par DRX) et le paramètre de maille théorique (a_{th}) que l'on calcule dans le cadre du modèle des sphères dures.

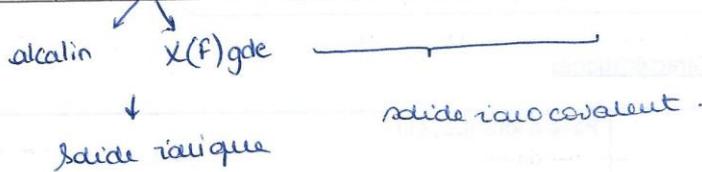
⇒ Si $a_{\text{th}} > a_{\text{exp}}$ alors la liaison n'est pas purement ionique ⇒ *iono-covalente*

En réalité, la liaison ionique possède un caractère covalent plus ou moins marqué.

Si la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre M et X est grande ⇒ *liaison possède un fort caractère ionique*
 A l'inverse, si $\Delta\chi$ est faible, la liaison acquiert un caractère covalent partiel plus marqué.

Augmentation du caractère covalent →

% ionique de la liaison	92	62	50
cristal	LiF	AsGa	AgI



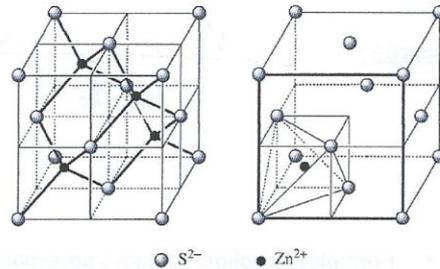
Pour lecture

➤ **Structure de type ZnS (blende)**

▪ Description

La **blende** est constitué d'un empilement CFC d'ions **sulfure S²⁻** (R=184pm) dont un site tétraédrique sur deux est occupé par un **cation Zn²⁺** (R_i=74 pm) de sorte que les sites occupés alternent avec les sites vacants.

Paramètres de maille : a = b = c et α = β = γ = 90°



▪ Caractéristiques

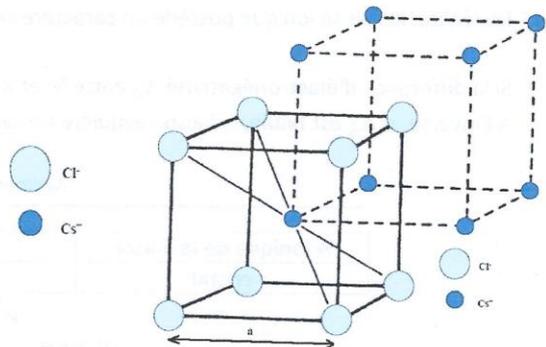
Motif :	Paire d'ions (Zn ²⁺ , S ²⁻)
Population :	Z(S ²⁻)= 4 et Z(Zn ²⁺)=4 La maille est électriquement neutre et comporte 4 motifs
Coordinance :	<ul style="list-style-type: none"> ▪ de l'anion par rapport au cation : [4] (on peut permuter les rôle de Zn²⁺, S²⁻) ▪ du cation par rapport à l'anion : [4] car les ions Zn²⁺ sont dans un site T
Relation de tangence :	Le contact anion/cation s'effectue selon la demi-diagonale du cube d'arête a/2. $R_+ + R_- = \frac{1}{2} \frac{a\sqrt{3}}{2}$

➤ **Structure de type CsCl (chlorure de césium)**

▪ Description

Les ions chlourures Cl⁻ constituent un **système cubique hôte** dont le **site cubique** (au centre du cube) est occupé par un ion césium Cs⁺.

Paramètres de maille : a = b = c et α = β = γ = 90°



▪ Caractéristiques

Motif :	Paire d'ions (Cs ⁺ , Cl ⁻)
Population :	Z(Cs ⁺)= 1 et Z(Cl ⁻)=1 La maille est électriquement neutre et comporte 1 motif
Coordinance :	<ul style="list-style-type: none"> ▪ de l'anion par rapport au cation : [8] (on peut permuter les rôle de Cs⁺, Cl⁻) ▪ du cation par rapport à l'anion : [8] car les ions Cs⁺ sont dans un site cubique
Relation de tangence :	Le contact anion/cation s'effectue selon la grandediagonale du cube d'arête a. $2R_+ + 2R_- = a\sqrt{3}$

IV. Les cristaux macrocovalents et moléculaires

1. Les cristaux macrocovalents

a. Cohésion des cristaux, modèle covalent

- Entité constitutive d'un cristal covalent : atome non métallique du bloc p (carbone, silicium)
- Cohésion : assurée par des liaisons covalentes entre atomes \Rightarrow liaison forte et dirigée, 100-800 kJ.mol⁻¹.

La forte cohésion des cristaux covalents explique leurs températures de fusion élevées, ce sont des isolants (sauf le C graphite) car les électrons sont localisés et ne peuvent se déplacer dans le cristal sous l'effet d'un champ électrique. Les cristaux covalents peuvent présenter une structure tridimensionnelle (macromolécule se développant dans les 3 directions de l'espace, bidimensionnelle (groupements de plans d'atomes) ou linéaire.

Exemple : C diamant ($T_{fus} = 3546 \text{ }^\circ\text{C}$), C graphite ($T_{sub} > 3400 \text{ }^\circ\text{C}$), le silicium ($T_{fus} = 1414 \text{ }^\circ\text{C}$)

b. Le carbone diamant : exemple de structure tridimensionnelle

Description

C diamant : variété allotropique du carbone constituée d'un empilement CFC d'atomes de carbone dont un site T sur deux est occupé par un atome de carbone.

Données :

Distance entre 2 atomes de carbone : $l_{C-C} = 154 \text{ pm}$
 Angle formé entre 3 atomes de carbone : $109^\circ 28'$

b) Caractéristiques

Population : $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ atomes par maille

Coordinance : [4]

Chaque atome de carbone a 4 plus proches voisins : lié à 4 atomes de C définissant un tétraèdre.

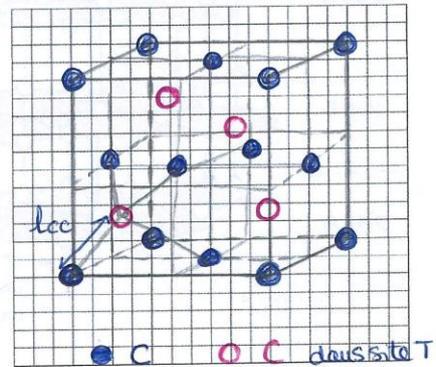
Rayon atomique : $r_C = \frac{l_{C-C}}{2} = 77 \text{ pm}$ (il ne s'agit pas d'un assemblage compact car si c'était le cas : $r_{tét} = 0,225 r_C \Rightarrow$ ne permet pas l'insertion d'un at. de C sans déformer la structure.)

Relation de tangence : selon la demi-diagonale d'un cube d'arête $\frac{a}{2}$.

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = 2 r_C$$

Autres structures covalentes type diamant : silicium (Si), Carborundum (SiC), germanium (Ge), étain gris (Sn)

> Schéma de la maille conventionnelle



▪ **Propriétés du C diamant :**

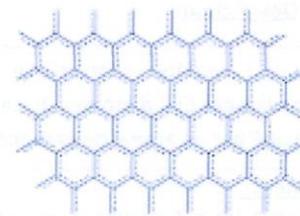
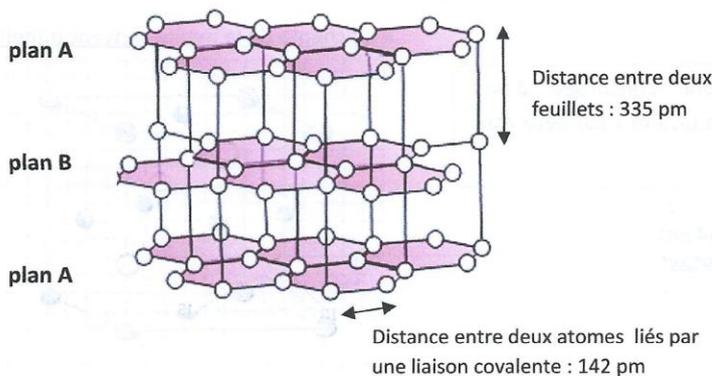
- **ISOLANT électrique** : les électrons sont localisés dans les liaisons covalentes (dites dirigées) et ne peuvent se déplacer dans la structure.
- **Très grande dureté** due au fait que chaque atome de C établit 4 liaisons covalentes avec ses voisins.

2. Le graphite, molécule bidimensionnelle
a) Structure

C_{graphite} : variété allotropique du carbone constitué d'un empilement de feuillets d'atome de carbone.

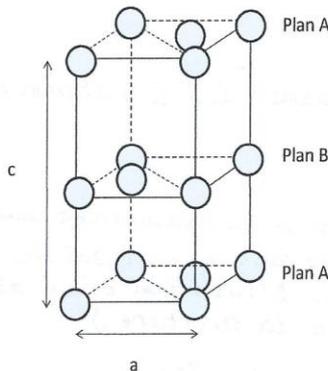
Dans un feuillet, les atomes sont liés par des liaisons covalentes. La cohésion entre feuillets est assurée par des interactions de Van der Waals = liaisons faibles.

Alternance de plans A et B avec B identique à A et ayant subi une translation (horizontale)



Dans un feuillet, les atomes de carbone forment des hexagones réguliers.

▪ **Maille prismatique à base losange (conventionnelle)**



Paramètres de maille :
a = 245 pm, c = 670 pm
 $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$

▪ **Propriétés du C graphite :**

- **CONDUCTEUR électrique** dans un feuillet car les électrons sont **délocalisés**.
Pas de conduction possible perpendiculairement à ces feuillets \Rightarrow **anisotropie des propriétés de conduction**.
- Les feuillets sont liés par des liaisons faibles (de Van der Waals) et peuvent facilement glisser les unes par rapport aux autres : le graphite est **facilement clivable**.

2. Les cristaux moléculaires

- **Entité constitutive d'un cristal moléculaire:** molécule (exemple : H_2O , I_2 , CO_2 ...)
- **Cohésion :** les cristaux moléculaires sont constitués d'un empilement périodique et régulier de **molécules** liées entre elles par des **interaction de Van der Waals ou des liaisons hydrogène**. Les molécules conservent leur individualité dans le réseau cristallin.

Energie de liaison (faible) : 10 kJ.mol^{-1} → liaison faible

La faible cohésion des cristaux moléculaires explique leur fragilité mécanique, leur faible dureté et leur bas point de fusion.

Exemples : glace ($T_{fus} = 0^\circ C$), diiode ($T_{fus} = 113,7^\circ C$), carboglace (CO_2 solide) ($T_{sub} = -78^\circ C$)

a) Exemple du diiode : cristal moléculaire de Van der Waals

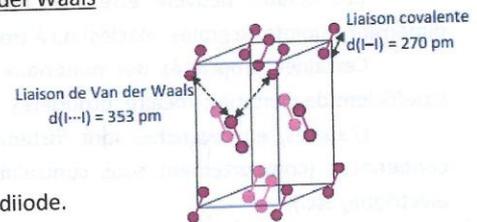
• **Motif :** molécule de diiode I_2

• **Cohésion assurée par :**

• **Maille orthorhombique :** prisme droit à base rectangle où $a \neq b \neq c$. Les sommets et les centre des faces sont occupées par une molécule de diiode.

• **Rayon covalent :** c'est la demi-distance la plus petite qui sépare deux atomes d'iode dans une molécule de I_2 .

• **Rayon de Van der Waals :** c'est la demi-distance la plus petite entre deux atomes d'iode dans deux molécules de I_2 différentes.



b) Exemple de la glace type diamant : cristal moléculaire

Dans la glace, il s'établit en plus des interactions de Van der Waals, des **liaisons hydrogène** qui assurent la cohésion du cristal. La glace possède 11 variétés allotropiques qui ont en commun **l'environnement tétraédrique de chaque molécule d'eau**.

Dans la suite, nous étudierons la **glace type "diamant"** (glace Ic, obtenue sous des pressions supérieures à 3 kbar, à température proche de $0^\circ C$). Elle **dérive de la structure du carbone diamant** : les atomes d'oxygène occupent la même place que les atomes de carbone dans le carbone diamant.

Chaque sphère représente l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau ; les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour ne pas surcharger la maille. Chaque atome d'hydrogène se place entre deux atomes d'oxygène. (Seuls les atomes d'oxygène sont représentés).

