

## Cours S2 E.2 : Les différents types de cristaux

### Les métaux

#### Propriétés physiques

Température de fusion assez élevée.  
 Malléable (ou ductile) et résistant à la fois.  
 Conducteur électrique et thermique.  
 Pouvoir réflecteur élevé.

#### Nature du motif

Le motif est constitué d'atomes métalliques décrits comme des sphères dures de rayon R, on parle de rayon métallique, pour lesquels une partie des électrons de valence sont mobiles dans le réseau.

#### Énergie de cohésion

La liaison métallique résulte de l'interaction coulombienne électrostatique entre les charges négatives des électrons libres et les charges positives des cations métalliques immobiles placés aux nœuds du réseau.

Ce type de liaison est relativement forte mais non dirigée (isotrope) ce qui explique les propriétés du solide.

La conduction électrique et thermique découle de la libre circulation d'une partie des électrons qui est aussi à l'origine du fameux éclat métallique.

#### Variétés allotropiques

Pour un même métal, il peut exister plusieurs structures cristallines différentes en fonction de la température, on parle des différentes variétés allotropiques.

Le passage entre deux structures cristallines se fait à pression constante et température constante.

#### Classification structurale des métaux

1	2											13	14	15	16
■ Li 157	○ Be 112											▨ Al 143			
■ Na 191	○ Mg 160	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12				
■ K 235	▨ Ca 197	○ Sc 164	○ Ti 147	■ V 135	■ Cr 129	■ Mn 137	■ Fe 126	▨ Co 125	▨ Ni 125	▨ Cu 128	○ Zn 137	▨ Ga 153	▨ Ge 139		
■ Rb 250	▨ Sr 215	○ Y 182	○ Zr 160	■ Nb 147	■ Mo 140	○ Tc 135	○ Ru 134	▨ Rh 134	▨ Pd 137	▨ Ag 144	○ Cd 152	▨ In 167	▨ Sn 158	▨ Sb 161	
■ Cs 272	■ Ba 224	○ La 188	○ Hf 159	■ Ta 147	■ W 141	○ Re 137	○ Os 135	▨ Ir 136	▨ Pt 139	▨ Au 144	○ Hg 155	▨ Tl 171	▨ Pb 175	▨ Bi 182	▨ Po

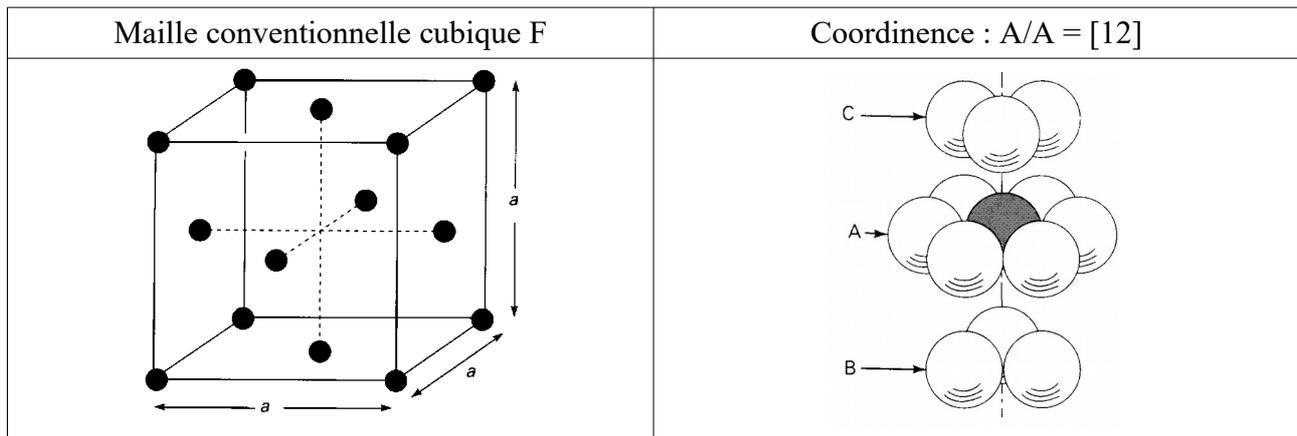
□ Hexagonal compact (h. c.) ▨ Cubique à faces centrées (c. f. c.)	■ Cubique centré (c. c.) ▨ Autre
--	-------------------------------------

#### Empilements compacts de sphères identiques

En considérant des sphères identiques de rayon R (modèle atomique sphères dures), il existe deux arrangements tels que le volume occupé soit minimal, ceux sont les deux structures compactes. Elles sont basées sur un empilement de 4 sphères tangentes pour former un tétraèdre régulier.

## Structure cristalline compacte cubique faces centrées (cfc)

Les paramètres de maille sont  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  et  $a = b = c$



Paramètre de la maille :  $a = 2\sqrt{2}R$  car les atomes sont tangents le long de la diagonale d'une face.

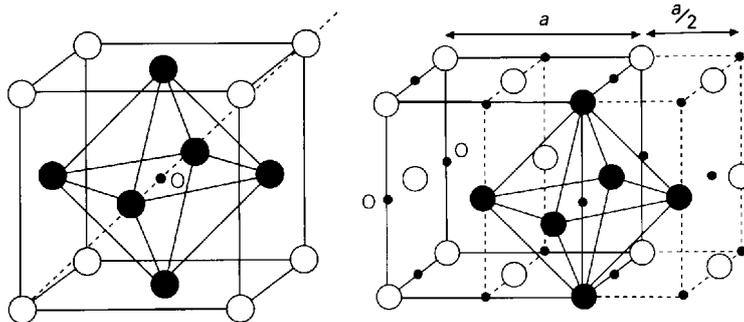
Volume de la maille :  $V_{\text{maille}} = a^3$

Nombre de motifs par maille :  $Z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$

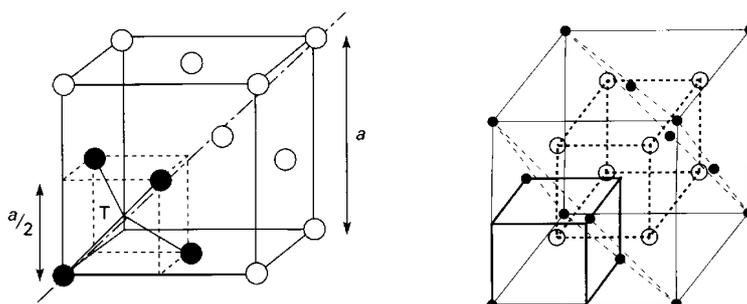
Compacité :  $C = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{(2\sqrt{2}R)^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$

Sites octaédriques, 4 au total : au centre de la maille  $\Rightarrow 1$ ,

au milieu de chaque arête  $\Rightarrow \left(12 \times \frac{1}{4}\right) = 3$



Sites tétraédriques, 8 au total, au centre des petits cubes d'arête  $\frac{a}{2}$



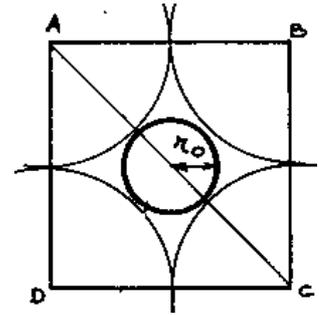
## Calculs du rayon pour les sites octaédriques et tétraédriques

### Rayon site octaédrique

Les 4 atomes ABCD forment un carré de côté  $2R$  base de l'octaèdre donc de diagonale (AC) mesure  $2\sqrt{2}R$

Sur cette diagonale, on trouve :  $2R_o + 2R = 2\sqrt{2}R$

$$\Rightarrow R_o = R(\sqrt{2} - 1)$$



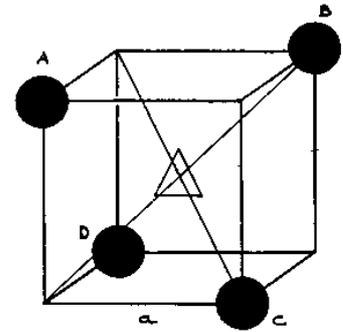
### Rayon site tétraédrique

Les 4 atomes ABCD forment un tétraèdre de côté  $2R$  inscrit dans un cube

d'arête  $a' = \frac{2R}{\sqrt{2}}$  tel que l'on vérifie sur la demi-diagonale du cube :

$$R_T + R = a' \frac{\sqrt{3}}{2} = R \sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$\Rightarrow R_T = R \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right)$$



### Conditions d'occupation

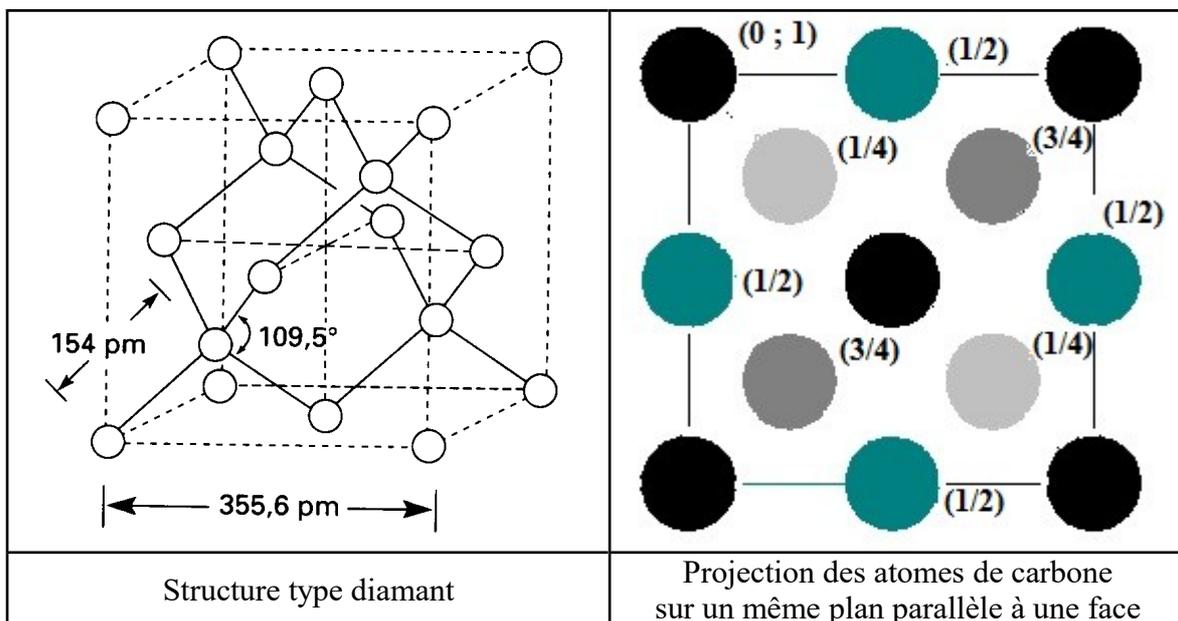
Si on veut occuper des sites interstitiels, il existe deux cas de figure :

- le réseau hôte ne doit pas être déformé et alors le rayon de l'atome inséré, appelé atome interstitiel, doit être inférieur au rayon du site interstitiel occupé ; on peut alors considérer que l'énergie de cohésion du métal n'est pas modifiée.
- le réseau hôte est déformé, car le rayon de l'atome inséré est supérieur au rayon du site interstitiel occupé ; l'énergie de cohésion du métal est donc modifiée, il faut alors que les nouvelles interactions permettent de stabiliser le nouvel édifice (exemple : formation d'alliage métallique entre différents métaux.)

### Les cristaux covalents :

#### Le diamant (structure cubique F + 1/2 sites T)

Motif : atome de carbone tétraédrique ( $109,5^\circ$ ) et tétravalent faisant 4 liaisons covalentes simples C-C ( $d = 154 \text{ pm}$  et énergie de liaison C-C de l'ordre de  $350 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

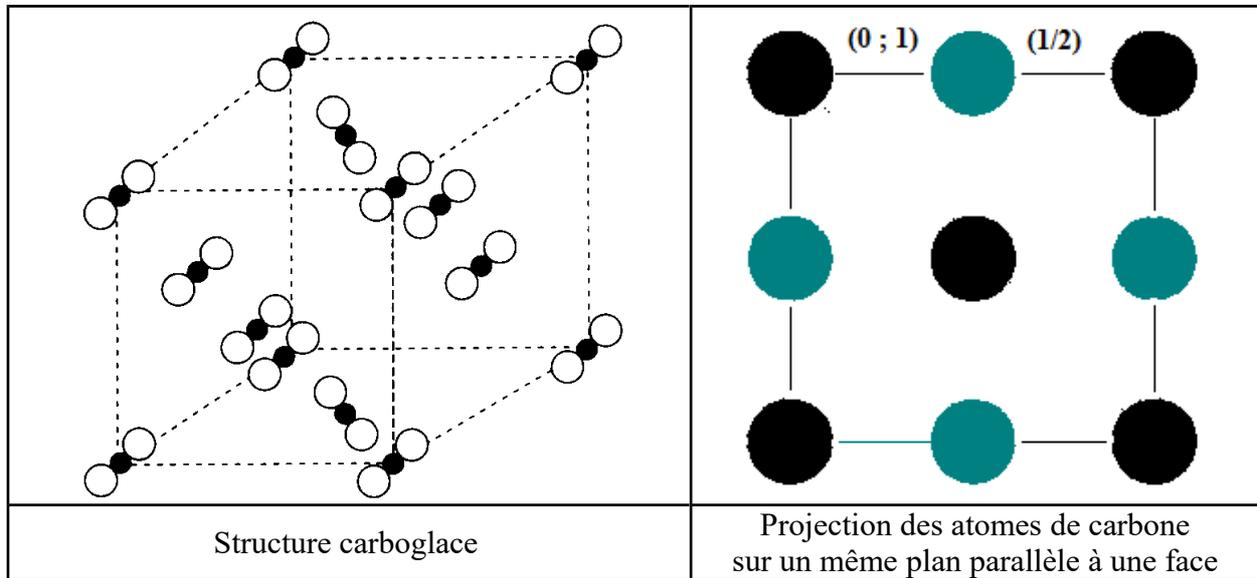


## Cristaux moléculaires

### La carboglace : dioxyde de carbone solide (structure cubique)

Motif : molécule de dioxyde de carbone linéaire centrée sur les nœuds du réseau avec le centre des faces occupée 2 par 2 par des molécules dioxyde de carbone dans des directions différentes.

Les interactions entre molécules sont de type Van der Waals ( $d(\text{CC})$  d'environ 400 pm et énergie de cohésion de inférieure à  $10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).



## Les cristaux ioniques

### Structure du type CsCl : chlorure de césium

Motif : 1 ion chlorure  $\text{Cl}^-$  + 1 ion césium  $\text{Cs}^+$  de rayons :  $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$  et  $R(\text{Cs}^+) = 169 \text{ pm}$

Position occupée dans la maille : les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  sont centrés sur les nœuds du réseau et les ions césium  $\text{Cs}^+$  sont au centre des mailles cubiques.

Les liaisons entre les ions sont des attractions coulombiennes fortes entre les ions de charges opposées (liaisons ionique)  $d(\text{Cl}^-\text{Cs}^+) = a \frac{\sqrt{3}}{2} = R(\text{Cl}^-) + R(\text{Cs}^+)$  à moins de 5 % près.

Mais il existe des répulsions coulombiennes entre les ions de même charge qui imposent que les distances entre ces ions respectent des conditions particulières pour que le solide soit stable :

Ici on aura :  $d(\text{Cl}^-\text{Cl}^-) = a > 2 R(\text{Cl}^-)$  et  $d(\text{Cs}^+\text{Cs}^+) = a > 2 R(\text{Cs}^+)$

