

Architecture de la matière
AM3 Cristaux. Cristaux métalliques

I Notion de cristal

1.) Définitions

a) le solide cristallisé

Un solide est un assemblage de molécules, atomes ou ions ne pouvant pas se déplacer les uns par rapport aux autres.

Si l'assemblage est désordonné, le solide est dit amorphe.

Si l'assemblage est ordonné, le solide est dit cristallisé.

ex: verre

ex: glace H₂O

Un solide cristallisé est la juxtaposition de domaines dans lesquels l'ordre est parfait. Un tel domaine s'appelle un cristal.

b) le cristal

Un cristal est la répétition régulière dans l'espace d'un motif.

Ce motif peut être

- un atome

ex: carbone ⇒ cristal de diamant ou graphite

- une molécule

ex: I₂ diode ⇒ cristal de diode (solide)

- un ensemble d'entités élémentaires

ex: NaCl = [Na⁺, Cl⁻]

Chlorure de sodium

Le motif est placé aux nœuds d'un réseau périodique selon trois dimensions de l'espace.

Nœud : position d'un motif

Réseau : arrangement tridimensionnel des nœuds.

L'ensemble {réseau, motif} constitue la structure cristalline.

Le réseau est décrit par trois vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} appelés vecteurs fondamentaux du réseau.

Une maille est une portion finie du réseau tel que ce dernier puisse être obtenu par translation de la maille de vecteur $\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$, m, n et p appartenant à \mathbb{Z} .

Une maille est dite élémentaire si elle ne contient qu'un seul nœud. Elle est multiple sinon.

2.) Les différents types de cristaux

a.) La liaison chimique

La liaison entre les motifs du cristal est d'origine électrostatique. On classe les cristaux suivant l'intensité de cette liaison :

- liaison forte : des électrons peuvent quitter leur noyau d'origine :

- pour être partagés entre deux ou plusieurs noyaux : cristal covalent : C, Si.

- pour aller sur un autre noyau :

forme d'atomes
cristal ionique : NaCl, CaF₂.

- pour être délocalisés sur l'ensemble du cristal :

forme d'ions Na⁺, Cl⁻
cristal métallique : Na, Fe.

- liaison faible : les électrons restent autour de leur noyau d'origine.

Le cristal est moléculaire : I₂, H₂O.

b.) Comparaison des différentes propriétés

- Les températures de fusion sont élevées dans le cas d'une liaison forte, faibles dans le cas d'une liaison faible.

Ex : T_f(NaCl) = 801 °C, T_f(H₂O) = 0°C.

- Conductivité électrique : les métaux sont conducteurs, les cristaux ioniques isolants à l'état solide (bien qu'ils soient conducteurs à l'état liquide), et les cristaux moléculaires sont des isolants.

Conduction si les e⁻, ou les ions peuvent se déplacer

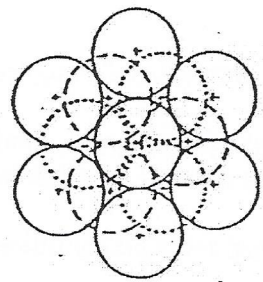
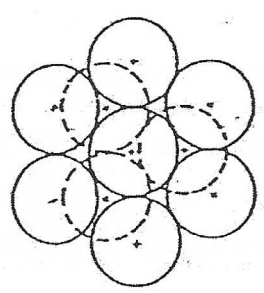
Ces différences s'expliquent à la fois par la structure cristalline et par la nature des liaisons chimiques.

Les assemblages compacts de sphères identiques

Structure hexagonale compacte

Structure cubique faces centrées

Figure 1
Représentation compacte



— A
- - - B
· · · C

Empilement ABAB...

Empilement ABCABC...

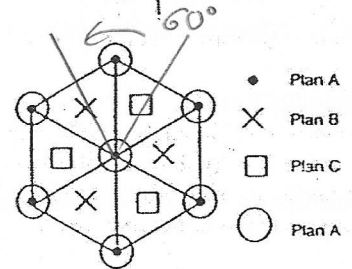
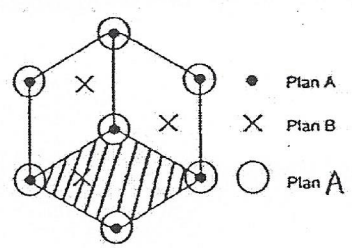
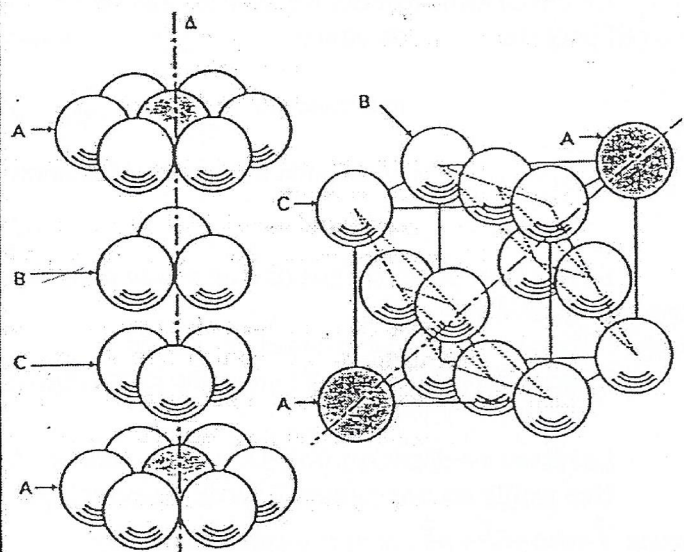
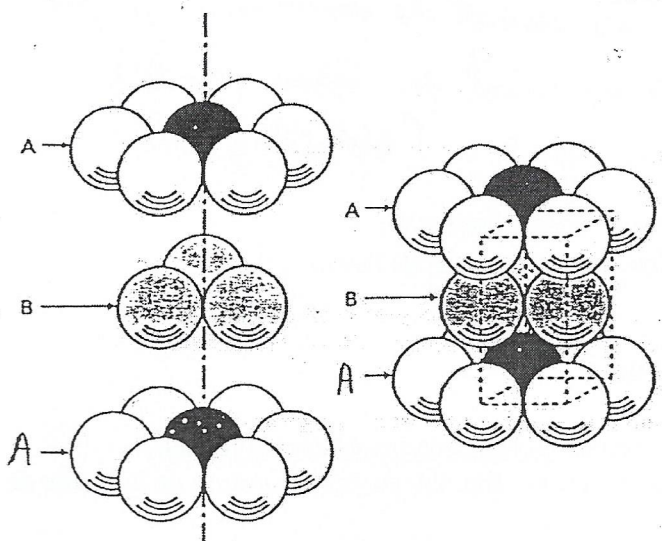
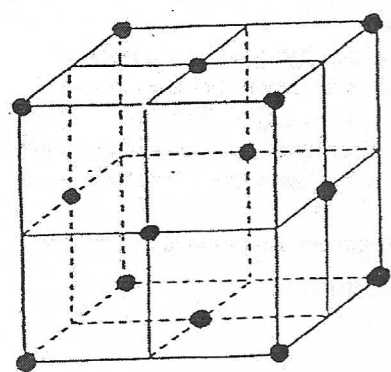
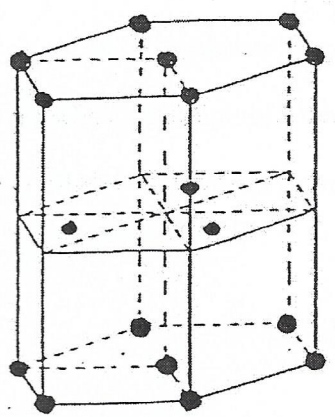


Figure 2
Représentation écartée



II Cristaux métalliques

1.) La liaison métallique

Les atomes du cristal perdent facilement des électrons et s'ionisent en cations (métaux). Les électrons libérés peuvent se déplacer dans tout le cristal. Ils sont délocalisés sur l'ensemble du réseau et permettent la conduction électrique (électrons de conduction).

La liaison métallique résulte de l'interaction électrostatique entre les charges négatives des électrons et les charges positives des cations métalliques.

2.) Principe des assemblages compacts

a) Structure tridimensionnelle (Voir page ci-contre)

cristal métallique: Tous les atomes sont identiques, assimilables à des sphères dures de rayon R.

Problème : on veut assembler ces sphères de la façon la plus dense possible (assemblage compact) .

Principe :

- Dans un plan, chaque sphère est tangente à six sphères dont les centres sont au sommet d'un hexagone régulier = plan [A]
- Ces plans de sphère se superposent de façon à ce que chaque sphère du plan [A] soit en contact avec trois sphères du plan supérieur ou inférieur.
- Les centres des espaces libres entre la sphère centrale du plan [A] et les six autres sphères du plan [A] tangentes se divisent entre deux classes : les centres B et les centres C.

On peut obtenir deux types d'assemblages :

- l'assemblage hexagonal compact (hc) [A][B][A]...
 - 1er plan : [A] plan hexagonal d'origine
 - 2ème plan [B] plan superposé, formé par les sphères de centre B
 - 3ème plan : [A] superposé à [B].
- l'assemblage cubique faces centrées (cfc) [A][B][C][A][B][C]...
 - 1er plan : [A] plan hexagonal d'origine
 - 2ème plan [B] plan superposé, formé par les sphères de centre B
 - 3ème plan : [C] plan formé par les sphères de centre C.

Rotation de 60° entre B et C

b) Caractéristiques

- Nombre d'atomes par maille : nombre d'atomes appartenant en propre à la maille;

- Coordinance (ou indice de coordination) : Nombre de plus proches voisins, ou nombre de sphères tangentes à une sphère donnée, dans l'espace.

Ici la coordinnce est 12 : Pour chaque sphère, on a 6 sphères tangentes dans le m plan, 3 dans le plan supérieur, 3 dans le plan inférieur.

- Compacité : rapport entre le volume occupé par les atomes de la maille et le volume de la maille

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}}$$

- Masse volumique : rapport entre la masse des atomes de la maille et le volume de la maille

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

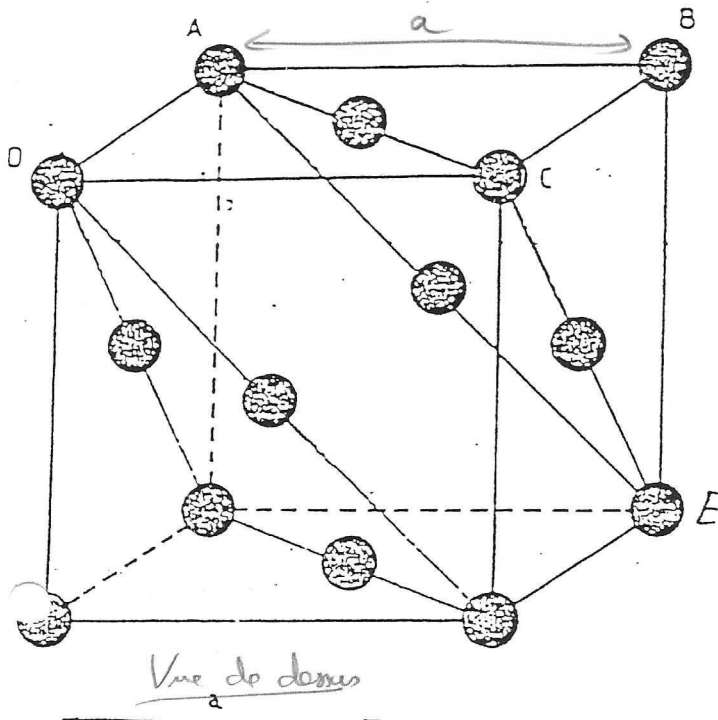
- Variété allotropique : Lorsqu'un corps pur peut exister sous plusieurs variétés cristallines, on dit qu'il présente le phénomène d'allotropie. Par exemple, le calcium peut cristalliser sous forme cubique faces centrées (noté Ca_{α}) ou hexagonale compacte (Ca_{γ}). Les variétés α et γ sont dites variétés allotropiques.

autre ex. : la glace $H_2O(s)$

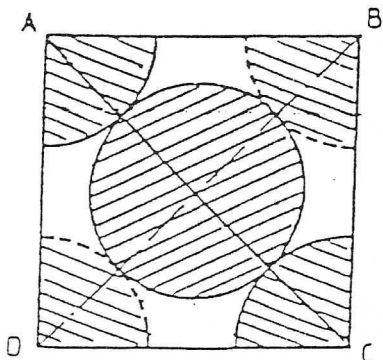
3.) La structure cubique faces centrées.

Exemples : Cu, Ag, Fe_γ, Al, Ca_α.

Maille cubique définie par l'arête a



a) Nombre d'atomes par maille ^(si on coupe le long des arêtes)
 2 types d'atomes.
 - 8 atomes au sommet du cube, qui sont communs à 8 cubes (4 de la face inf, 4 de la face sup pour A) ⇒ donc comptent pour 1/8
 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ (1 atome complet).
 - 6 atomes au centre des faces qui comptent pour 1/2 (communs à 2 cubes)
 $6 \times \frac{1}{2} = 3$
4 atomes par maille



b) Relation entre a et R
 Les plans de densité maximale sont du type ACE (Plan B)
 (de ces plans, tous les atomes sont tangents).
 ⇒ les atomes sont tangents suivant la diagonale du carré AC ⇒

Pythagore : $AC^2 = AB^2 + BC^2 = a^2 + a^2 \Rightarrow AC = a\sqrt{2}$

$4R = a\sqrt{2} \Rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2} R \approx 2,83R$

c) Compacité

$C = \frac{V_{atomes}}{V_{maille}}$

$V_{atomes} = 4 \times \frac{4}{3} \pi R^3$
 nb d'atomes / maille

valeur d'un atome de rayon R

$V_{maille} = a^3 = \frac{4^3 R^3}{\sqrt{2}}$

$C = \frac{4^2 \pi R^3 \times \sqrt{2}}{4^3 R^3}$

$C = \frac{\pi}{\sqrt{2}} = 0,74$

74% de l'espace est effectivement occupé par les atomes
 Il y a 26% de vide, liés à des espaces entre atomes appelés lacunes.

autres ex : Tous les métaux de gaz rares à part He