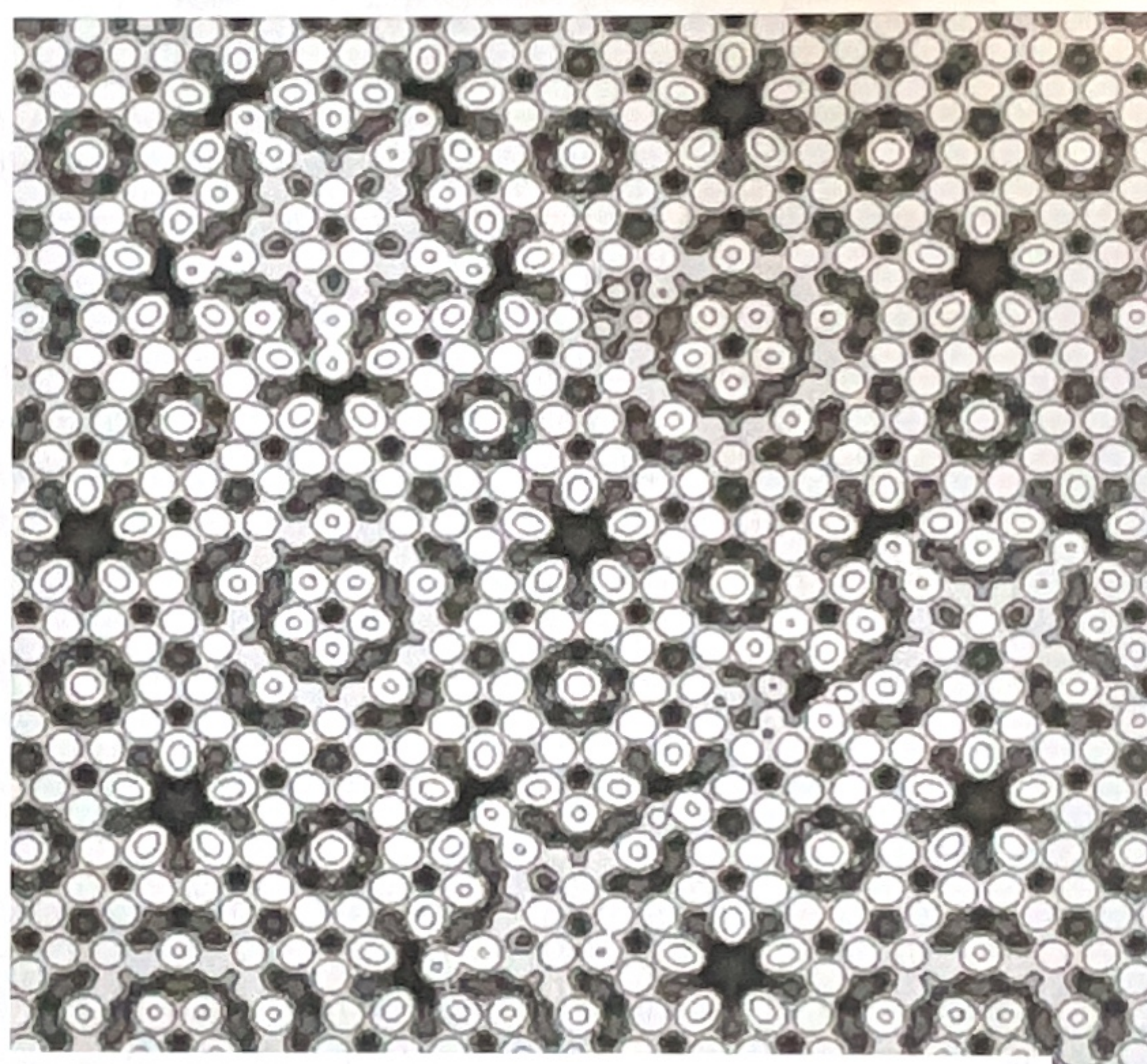


I Notion de cristal	3
1.) Définitions	3
2.) Les différents types de cristaux	3
II Cristaux métalliques	4
1.) La liaison métallique	5
2.) Principe des assemblages compacts	5
3.) La structure cubique faces centrées.	6
4.) La structure hexagonale compact	7
5.) Exemple d'assemblage pseudo-compact : la structure cubique centrée.	9
6.) Sites interstitiels des réseaux compacts (ou lacunes)	10

<https://toutestquantique.fr/crystallography/>

Le prix Nobel de chimie a été décerné en 2011 au chercheur israélien Daniel Shechtman pour sa découverte d'un nouveau type de matériau, un "quasi-cristal". Cette découverte, effectuée le 8 avril 1982, n'a pas été accueillie très chaleureusement par les scientifiques de l'époque. "Une telle chose ne peut pas exister!", s'était écrié Shechtman au moment de sa découverte.

Au laboratoire américain pour lequel il travaillait Shechtman a subi la réprobation de ses pairs. On lui a même demandé de quitter son unité de recherche. Le directeur du laboratoire ira même jusqu'à lui tendre un manuel de cristallographie en lui suggérant de s'y plonger. "J'ai répondu: je n'ai pas besoin de le lire, je sais que c'est impossible, mais c'est bien là, devant moi", expliquait le chercheur, "ridiculisé et traité plus bas que terre" par ses collègues.



Un matériau qui défie les connaissances scientifiques

La structures des atomes qu'il avait sous les yeux contredisaient toute logique : des cercles concentriques, composés chacun de points brillants espacés exactement de même distance. Alors que jusque là on n'admettait que des symétries d'ordre 2, 3, 4 ou 6, la découverte de Shechtman atteignait l'ordre 10. Plus étonnant encore, le matériau découvert par Shechtman présentait un ordonnancement régulier, suivant des règles mathématiques comme celles des cristaux classiques, sa structure ne se répétait jamais à l'identique. "Les mosaïques du monde arabe reproduites au niveau des atomes: une forme régulière qui ne se répète jamais", résume le Comité Nobel.

<http://www.ladepeche.fr/article/2011/10/05/1184614-le-nobel-de-chimie-a-shechtman-pour-des-quasi-cristaux.html>

Exemples :

- Alliage fer-carbone = Acier Fe cfc C lacune octaédrique.

Le fer est un élément chimique de symbole Fe. C'est un métal courant, blanc, dur et malléable.

Le fer, élément chimique abondant :

Le fer constitue une grande part du noyau terrestre et, de fait, de la masse de notre planète. Dans la croûte terrestre, on le trouve essentiellement sous forme d'oxydes comme l'hématite (Fe_2O_3) ou encore la magnétite (Fe_3O_4). Les Hommes ont appris à le travailler autour du XII^e siècle av. J.-C., marquant justement le début de l'âge du fer.

La fonte, un alliage du fer riche en carbone :

Dans l'industrie, le fer est rarement utilisé à l'état pur. Il entre dans la composition de plusieurs alliages, l'un des principaux étant la fonte. Cet alliage est composé de fer et de carbone à hauteur de 2 % à 6,67 %. Lorsque, dans la fonte, le carbone se présente sous forme de lamelles de graphite, on parle de fonte grise.

Contrairement aux idées reçues, la fonte n'est pas plus lourde que le fer.

Elle présente une masse volumique comprise entre 6.800 et 7.400 kilogrammes par mètre cube alors que le fer se situe à 7.860 kilogrammes par mètre cube. La fonte n'est pas plus lourde que l'acier non plus -- dont elle peut être un précurseur -- à la masse volumique très proche de celle du fer.

L'acier, un alliage fer-carbone :

L'acier est l'autre alliage principal du fer. Il intègre lui aussi une part de carbone : entre 0,02 % et 2 % de la masse totale du morceau d'acier. Une fois trempé, l'acier devient encore plus dur que le fer. Il tient l'essentiel de ses propriétés de sa teneur en carbone. Lorsque celle-ci augmente, la dureté de l'alliage s'améliore et son allongement à la rupture diminue. L'ajout d'autres éléments, tels le chrome ou le nickel, permet aussi de modifier les propriétés physiques de l'acier.

<https://www.futura-sciences.com/sciences/questions-reponses/physique-difference-fer-fonte-acier-6983>

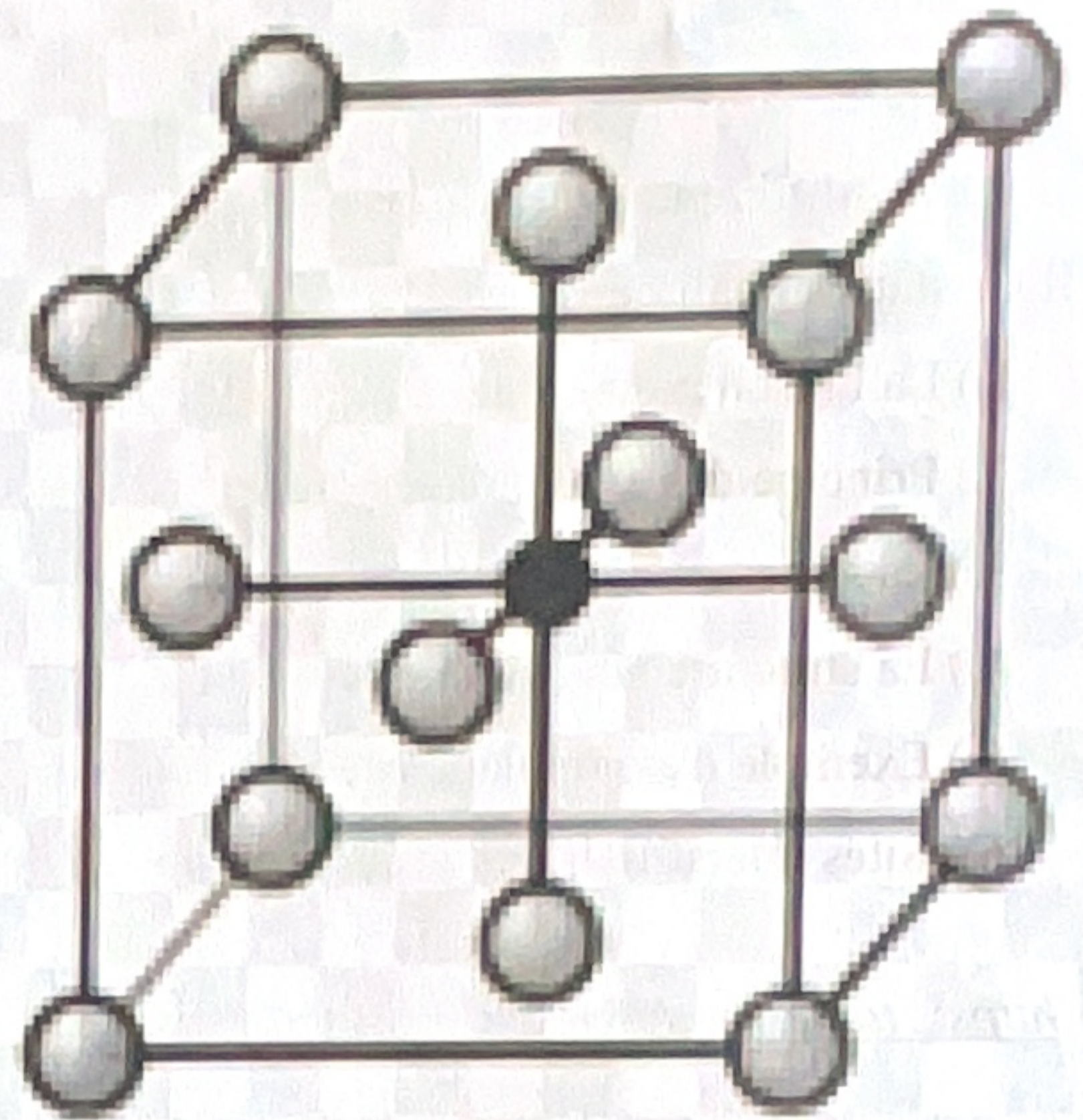
- Alliage TA 6V

Le terme TA6V désigne un alliage du titane. C'est en réalité, l'alliage du titane le plus utilisé dans l'industrie. Il représente quelque 50 % de l'utilisation mondiale. Outre du titane, il contient de l'aluminium (jusqu'à presque 7 %) et du vanadium (jusqu'à 4,5 %) et des traces de carbone, de fer, d'oxygène et d'azote.

Le TA6V correspond à ce que l'on nomme un alliage alpha-bêta. En effet, le titane présente deux formes allotropiques. Sa phase alpha est stable en dessous des 882 °C et sa phase bêta est stable au-dessus des 882 °C. Et le TA6V mélange donc ces deux phases. La présence d'aluminium permet de renforcer la phase alpha et de réduire la densité de l'alliage. La présence de vanadium agit positivement sur la phase bêta et rend l'alliage plus ductile à chaud. Résultat : une bonne réponse aux traitements thermiques, une bonne stabilité sous contraintes et une facilité à être formé.

Le TA6V est largement employé par l'industrie de l'aéronautique et du spatial du fait, notamment, de son rapport dureté/ductilité particulièrement élevé et de sa résistance à la fatigue très intéressante. L'alliage présente par ailleurs une bonne résistance à la corrosion, y compris à des températures et dans des conditions extrêmes. Les structures d'avions, les attaches, moyeux, joints ou autres composants complexes de turboréacteurs et plus généralement, les pièces structurelles critiques et les éléments exposés à des températures extrêmes, sont autant de pièces que l'on peut fabriquer à base de TA6V.

<https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-ta6v-16629/>



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. (verre)

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

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 $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{diamant} \\ \rightarrow \text{graphite} \end{array} \right.$
- une molécule ex: diiode $I_2(s)$
- un ensemble d'entités élémentaires ex: $\{Na^+, Cl^-\} = NaCl(s)$

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 : • cristal ionique : NaCl, CaF₂.
 - pour être délocalisés sur l'ensemble du cristal : • 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 : $T_f(\text{NaCl}) = 801 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_f(\text{H}_2\text{O}) = 0 \text{ }^\circ\text{C}$.

- 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.

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

On étudie la structure des cristaux par diffraction de rayons X ou de neutrons, ou par microscopie à effet tunnel.

<https://toutestquantique.fr/crystallography/>

<https://toutestquantique.fr/effet-tunnel/>

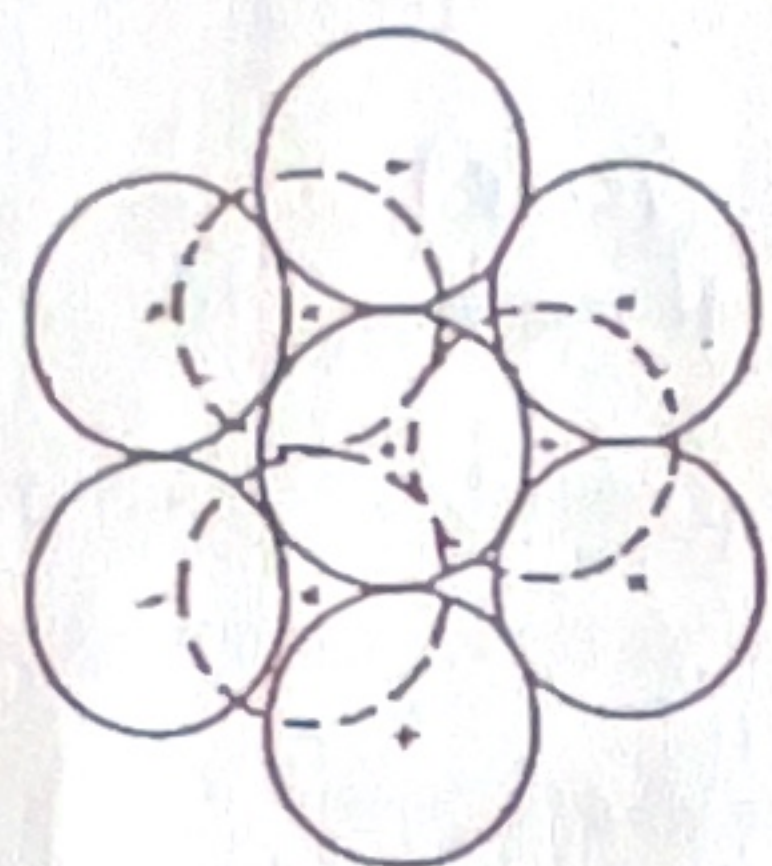
II Cristaux métalliques

Les assemblages compacts de sphères identiques

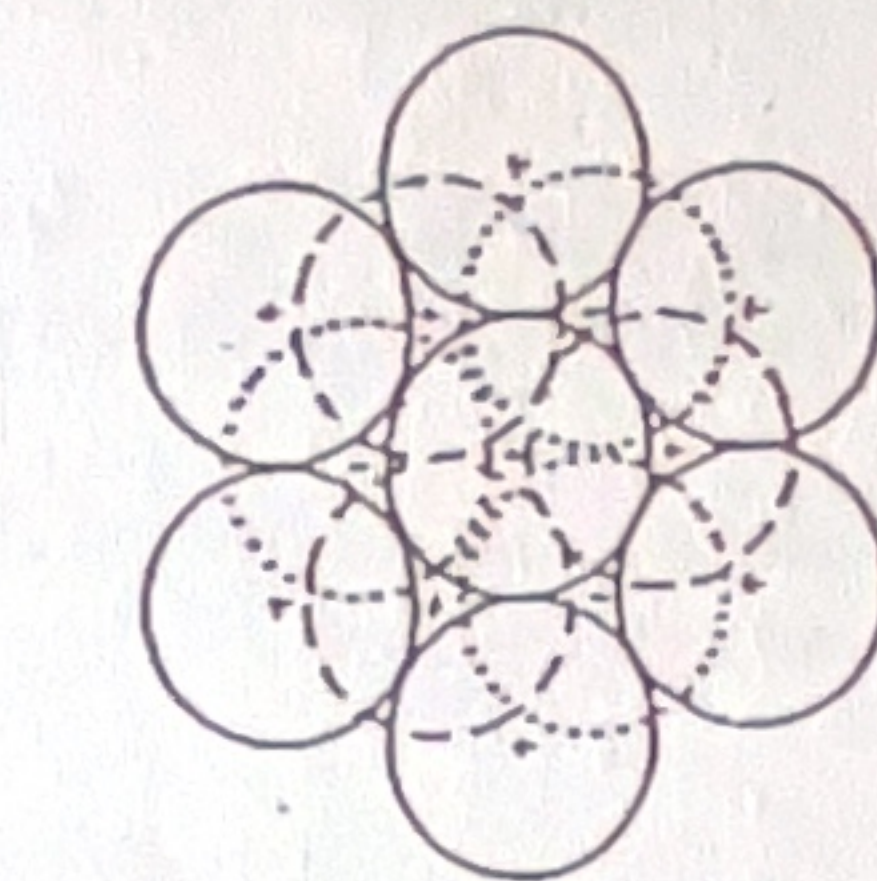
Structure hexagonale compacte

Structure cubique faces centrées

Figure 1
Représentation compacte



Empilement ABAB...



Empilement ABCABC...

— A
- - - B
... C

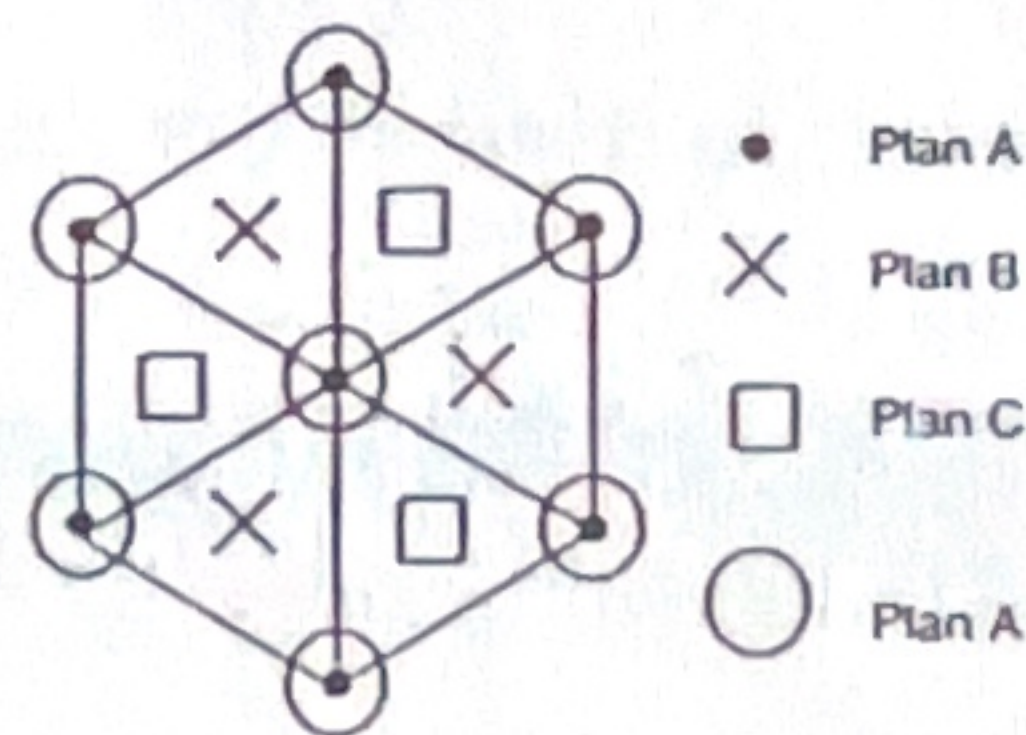
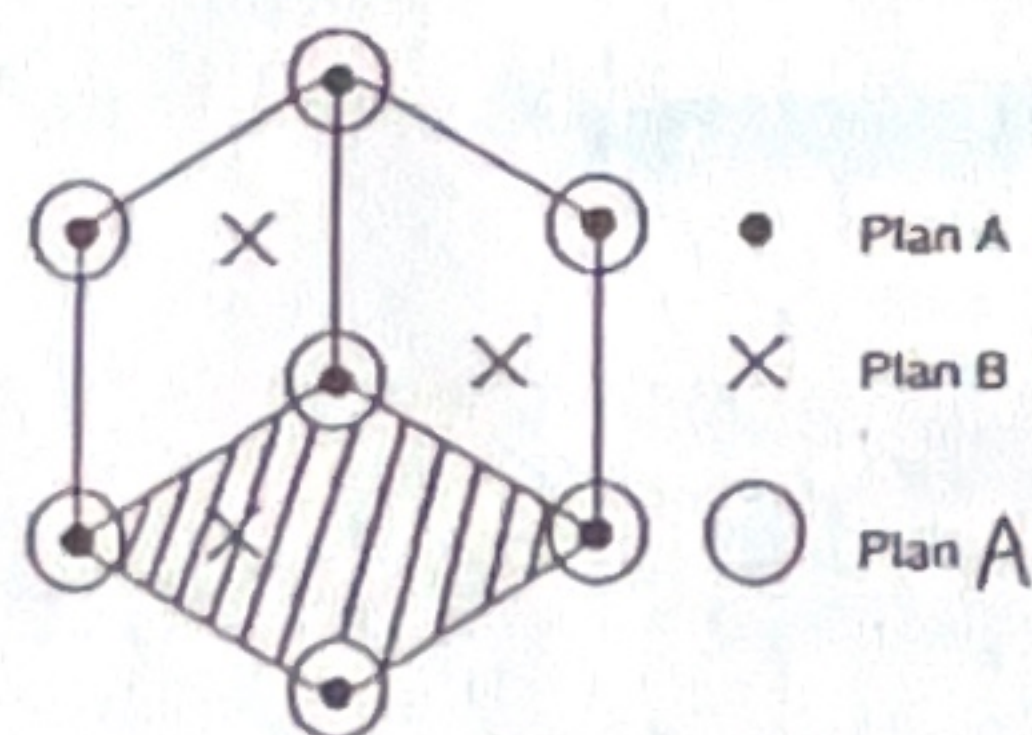
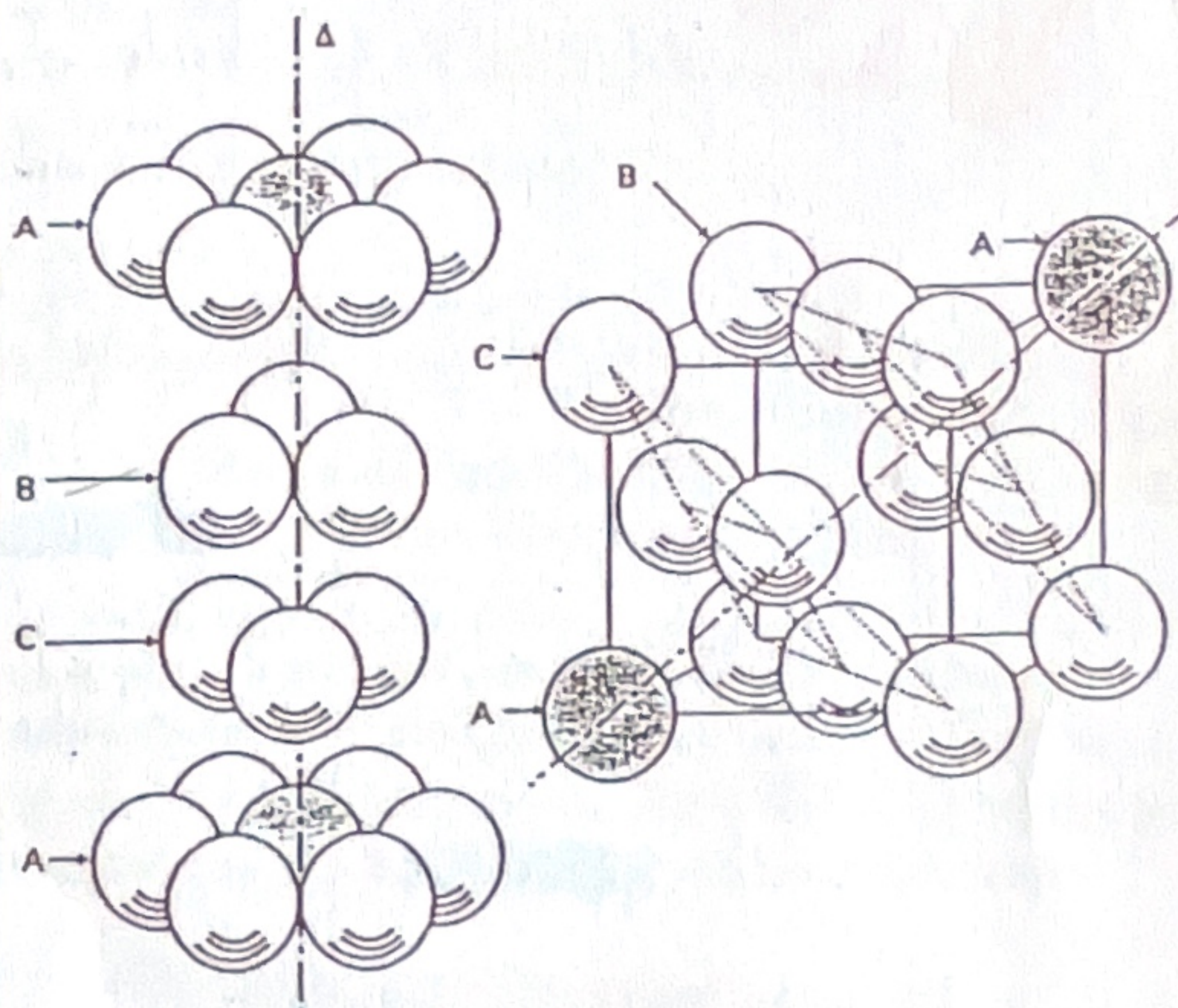
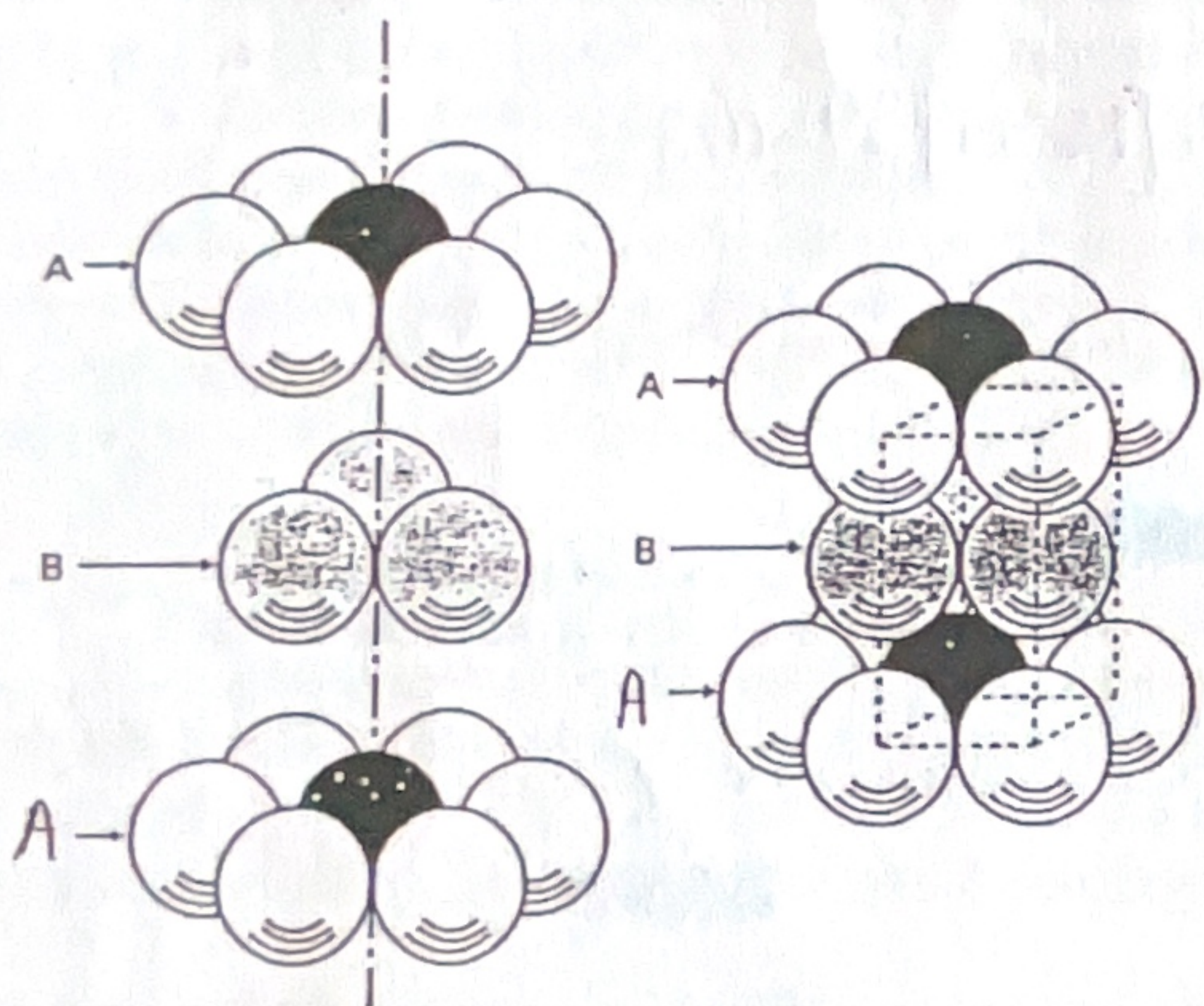
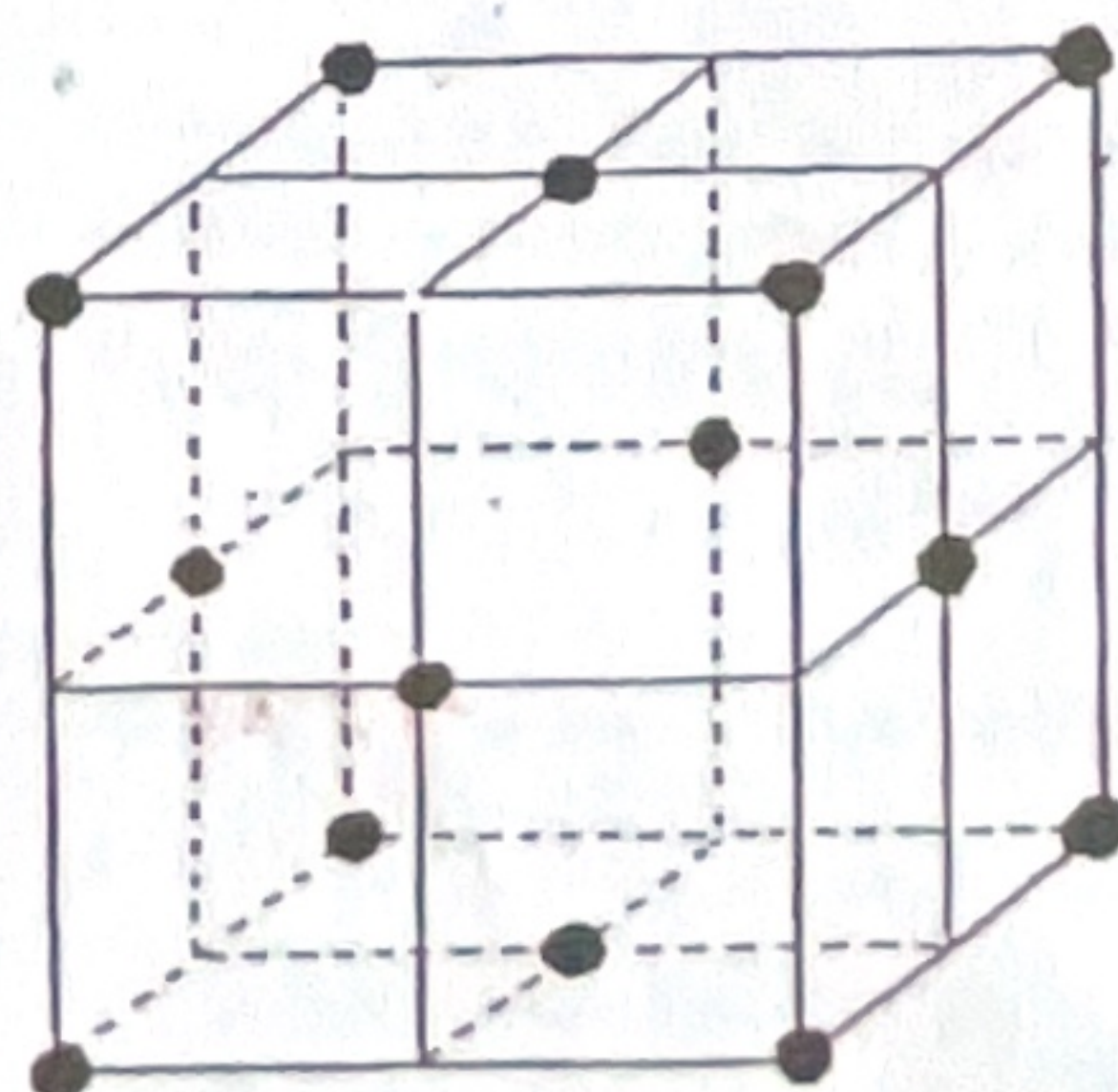
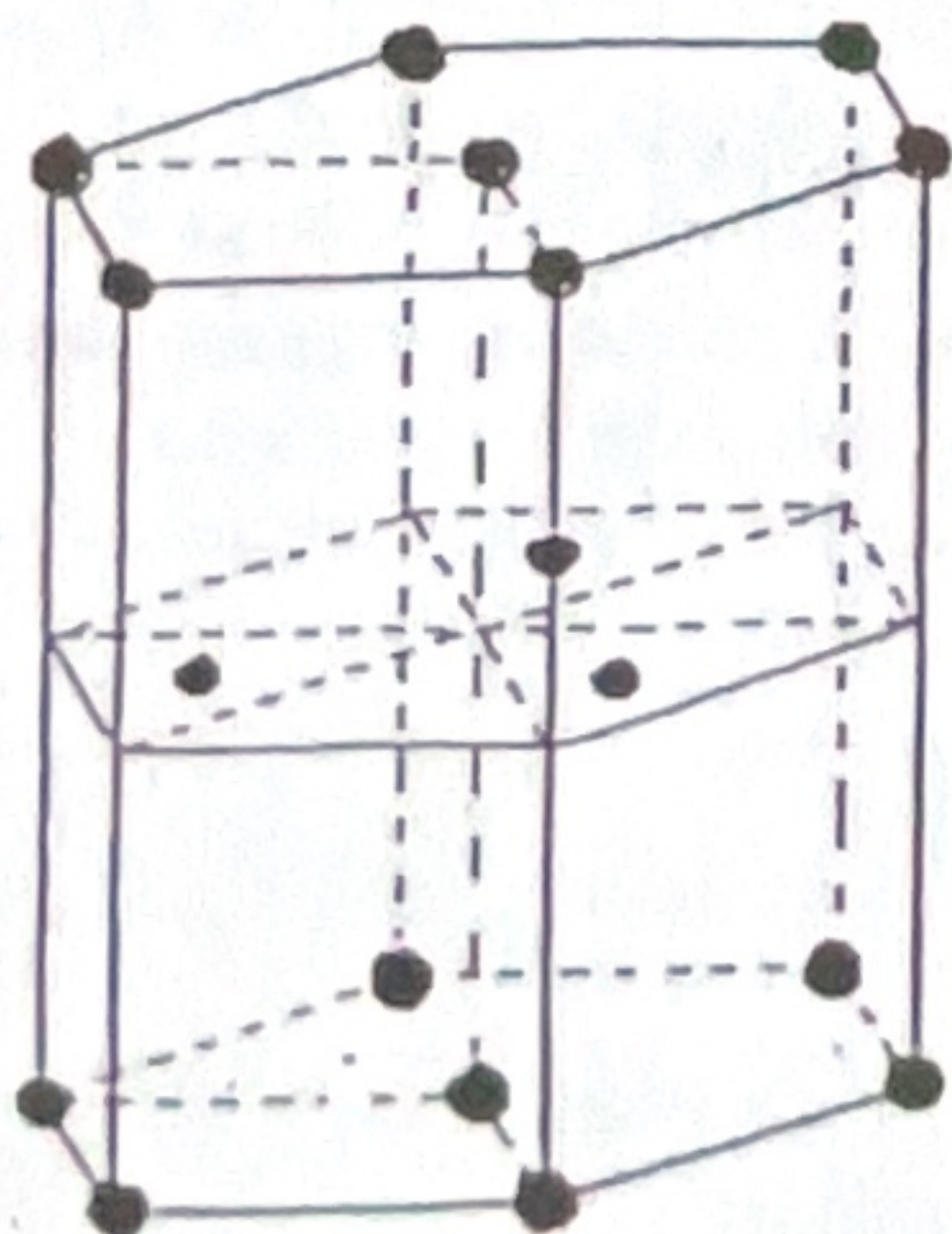


Figure 2
Représentation écartée



<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/plancompact.html>

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/hexacomp.html>

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/cubicfc.html>

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html>

Choisir Mg (hc) et Fer γ (cfc)

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)

crystal 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.

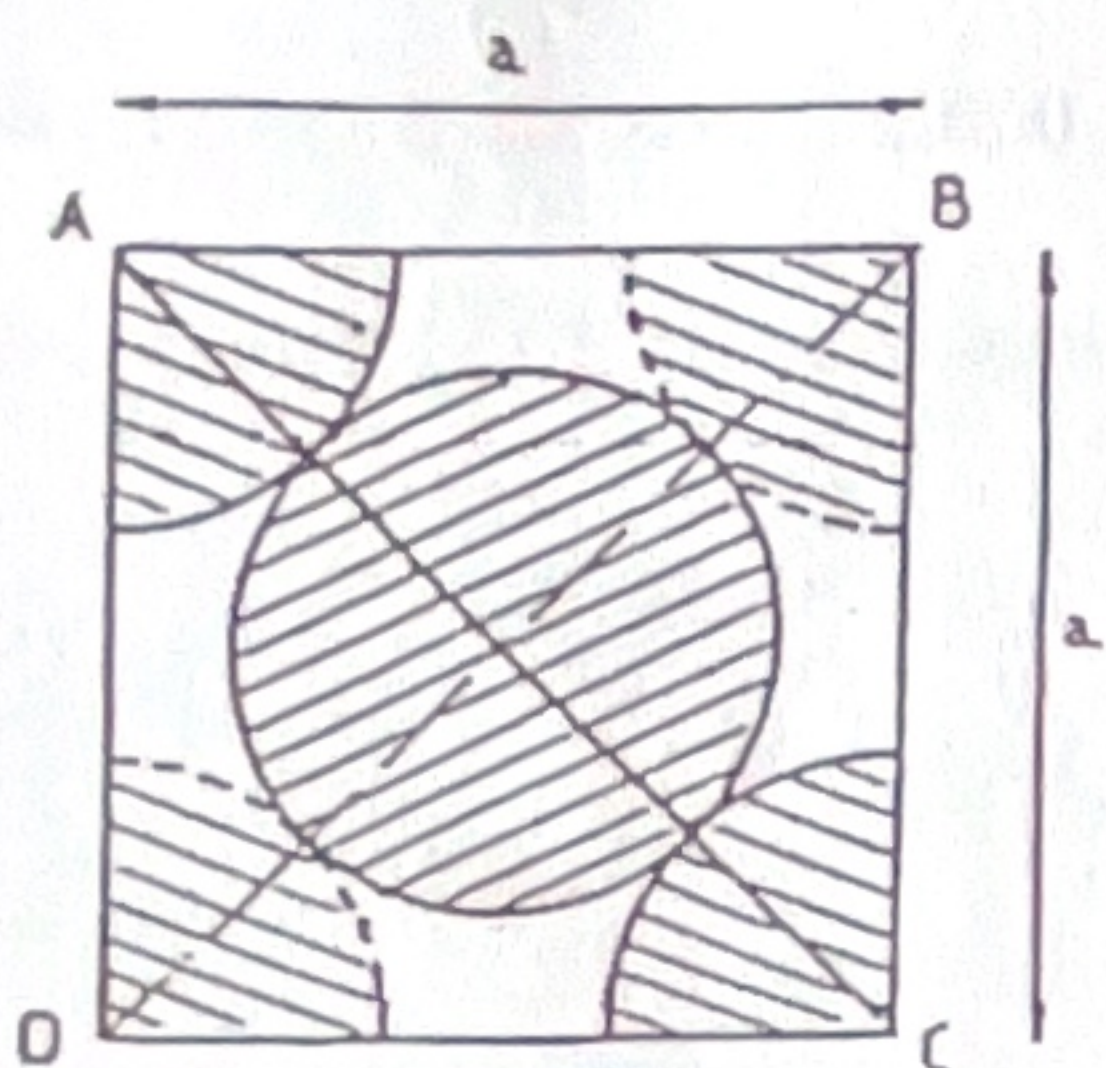
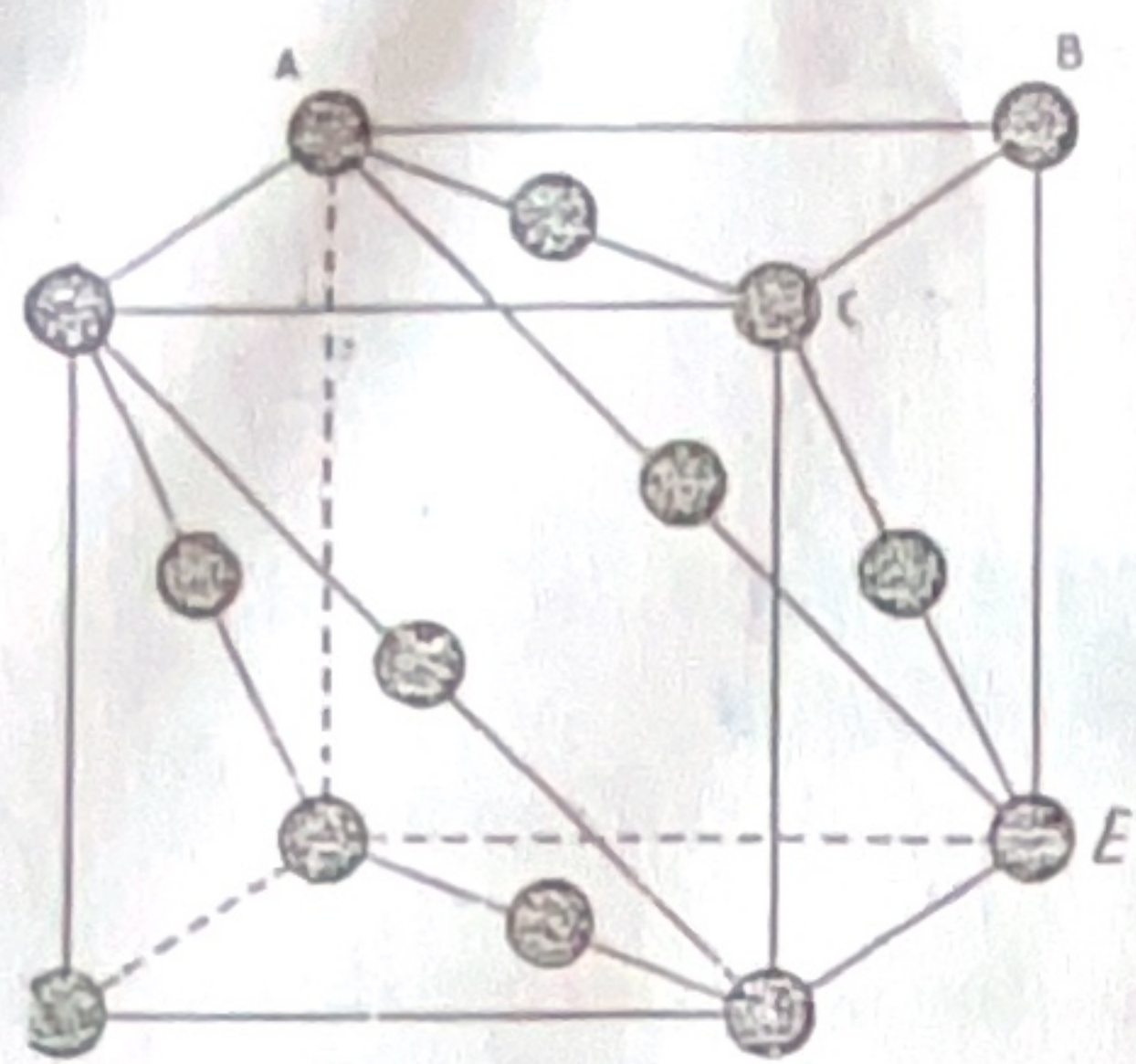
b) Caractéristiques

- 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.
 Pour une structure compact : Une sphère noire est tgr à 6 sphères dans le même plan, 3 plan sup et 3 plan inf. soit 12 \Rightarrow Coordinance = 12.
- Compacité : rapport entre le volume occupé par les atomes de la maille et le volume de la maille

$$C = \frac{V_{atome}}{V_{maille}}$$
- Masse volumique : rapport entre la masse des atomes de la maille et le volume de la maille

$$\rho = \frac{M_{atome}}{V_{maille}}$$
- 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.

3.) La structure cubique faces centrées.

Maille cubique définie par l'arête a .Exemples : Cu, Ag, Fe_γ, Al, Ca_α.<http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html> Choisir Fer γ 

On découpe la maille suivant les arêtes du cube
 (origine par les centres des atomes au sommet du cube)
 a) Nombre d'atomes/maille

- 6 atomes au centre des mailles, $\in 2$ mailles
- 8 atomes aux sommets du cube, $\in 8$ mailles

$$N = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4 \text{ atomes par maille}$$

Rq: N est appelée aussi "population" ou "multiplicité" de la maille

b) Relation entre a et R

Les atomes sont tgt entre eux suivant leur diagonale d'une face

$$\text{Pythagore: } AC^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

$$AC = a\sqrt{2} \text{ ou } AC = 4R \Rightarrow$$

$$a = \frac{4\sqrt{2}R}{2,828}$$

c) Compacité: $\varphi = \frac{V_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}}$

$$V_{\text{atome}} = N \times \frac{4}{3} \pi R^3$$

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

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

$$= \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

\Rightarrow 74% de l'espace est occupé par des atomes

26% de vide (=lacunes)

ex: tous cristaux gaz rares sauf He.

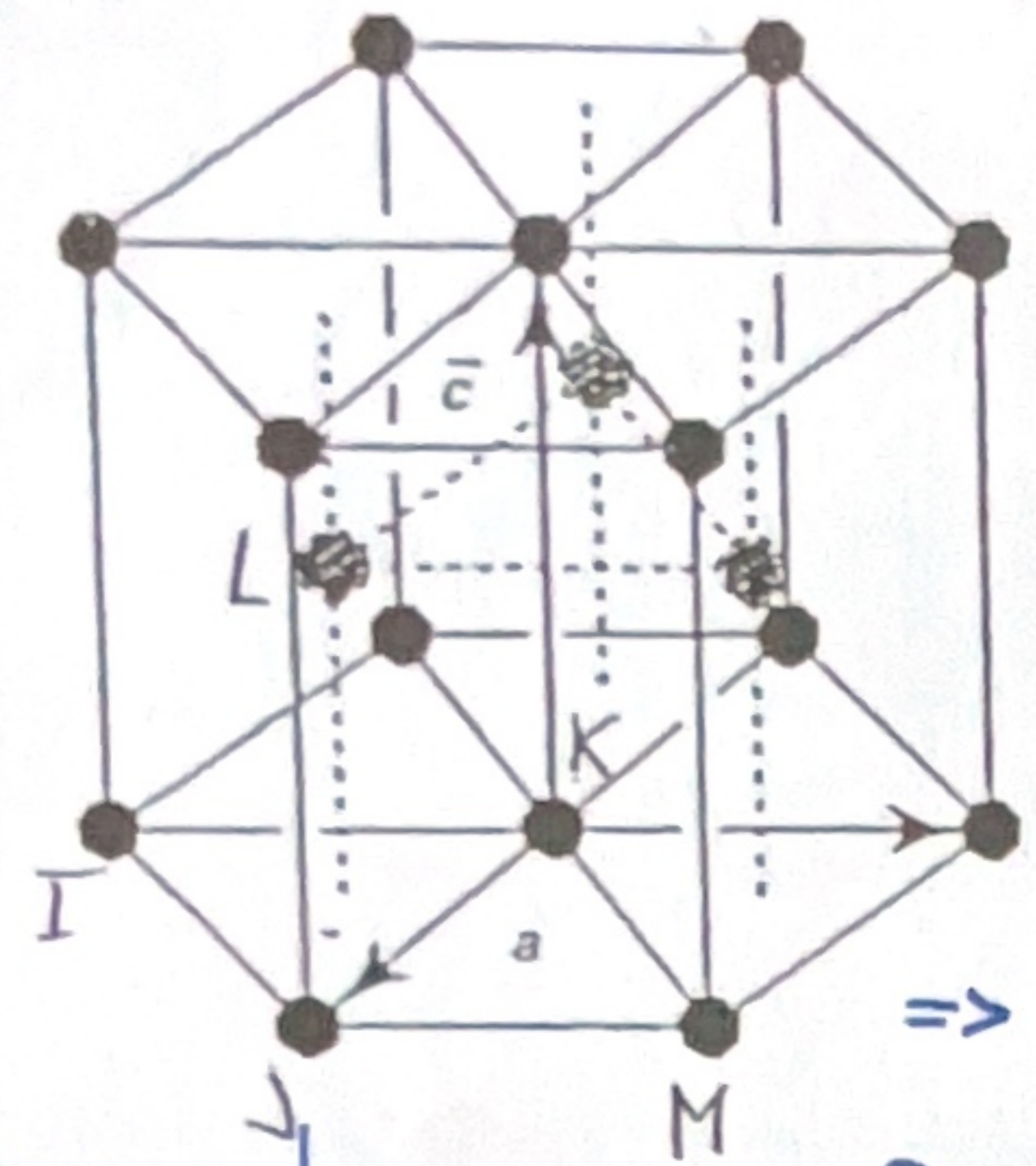
4.) La structure hexagonale compact

Maille hexagonale caractérisée par les paramètres : a arête de l'hexagone de base, c hauteur de la maille.

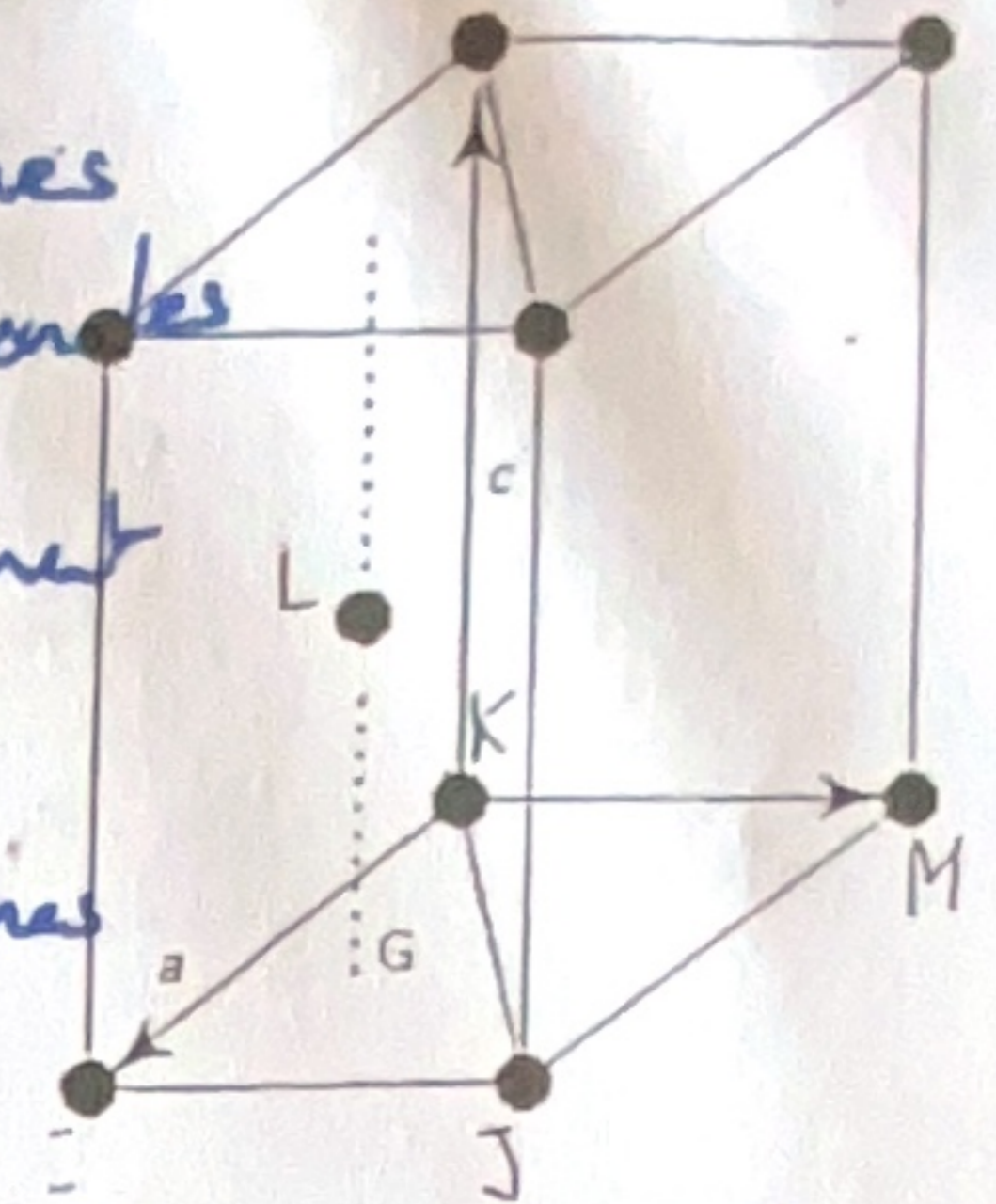
Exemples : Mg, Zn, Cd, Ca.

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html> : Choisir Mg (hc)

a) nombre atomes par maille



- 2 atomes aux centres des hexagones qui appartiennent à 2 mailles hexagonales
- 3 atomes au centre qui appartiennent en propre à la maille.
- 12 atomes aux sommets des hexagones qui appartiennent à 6 mailles.

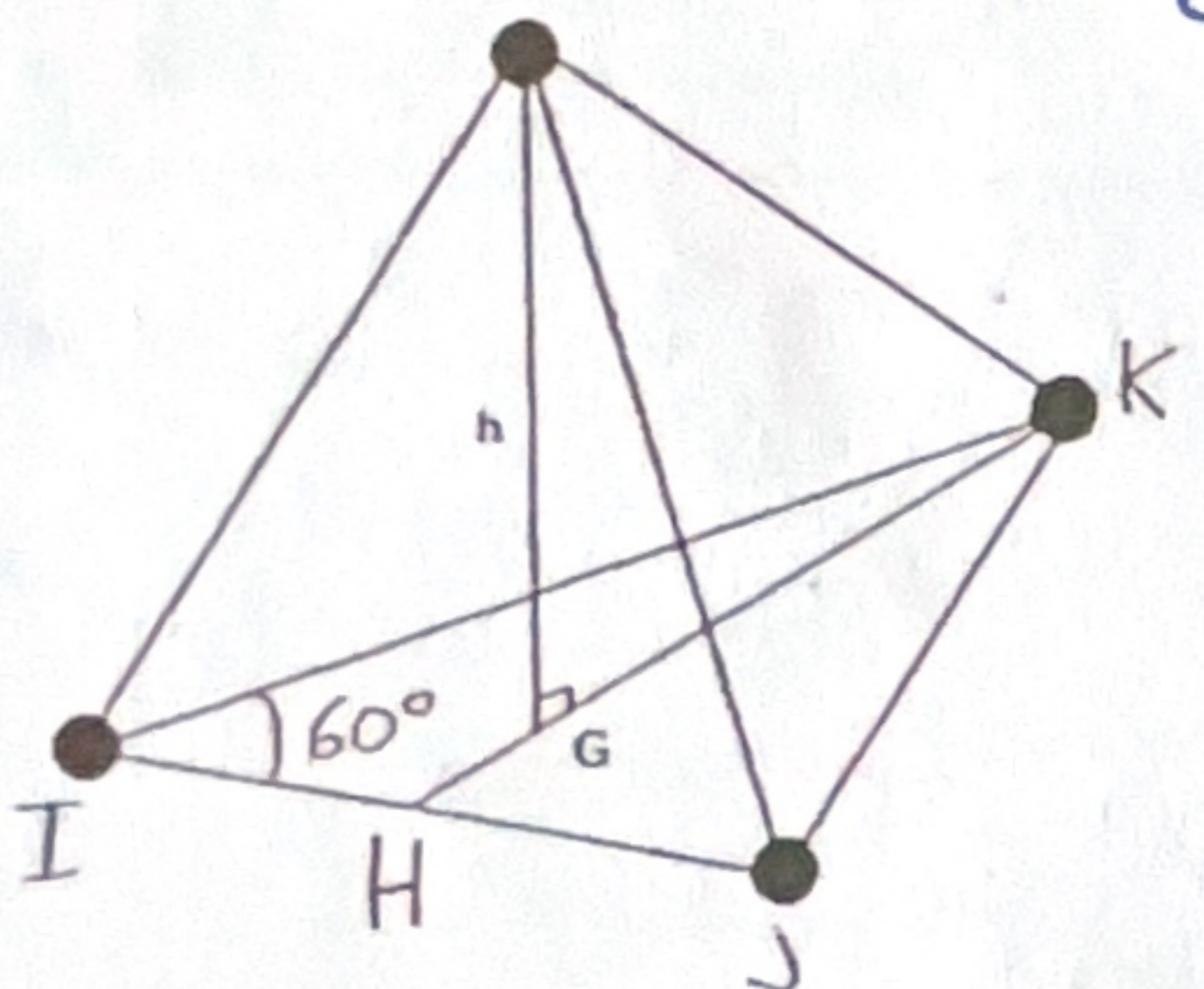


$\Rightarrow N = 2 \times \frac{1}{2} + 3 \times 1 + 12 \times \frac{1}{6} = 6$ $N = 6$ atomes par maille

b) Relation entre a, c et R

Les atomes sont tgt entre eux suivant une arête de l'hexagone $\left(\begin{matrix} \circledast \\ a \end{matrix} \right) \Rightarrow a = 2R$

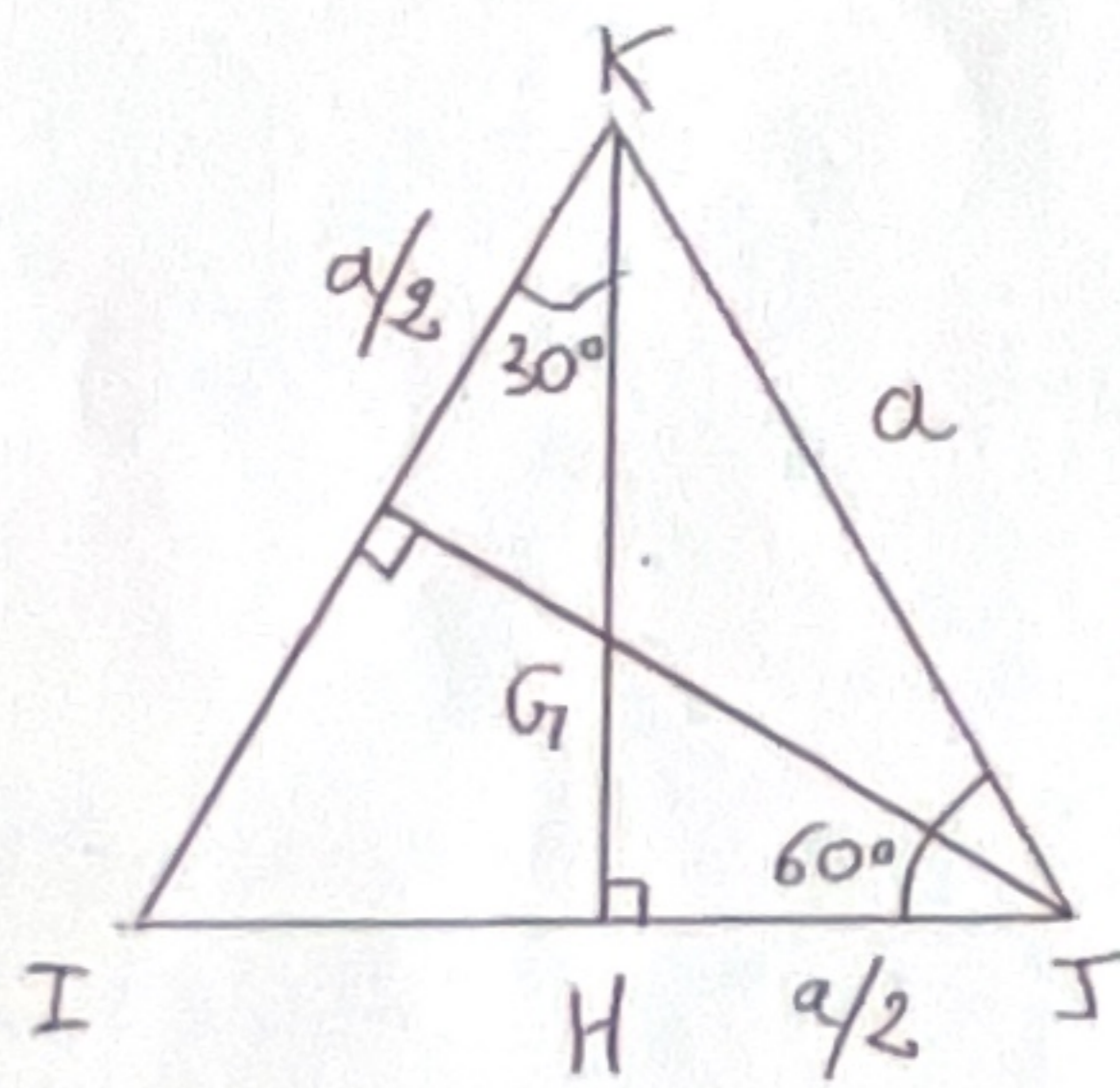
Relation a, c: IJKL est un tétraèdre régulier de côté a de hauteur h = $\frac{c}{2} = LG$
 IJK est un triangle équilatéral de côté a. G = barycentre du triangle à l'intersection des médianes



$\Rightarrow \cos 30^\circ = \frac{a/2}{KG}$
 $\Rightarrow KG = \frac{a}{2 \cos(30^\circ)} = \frac{a}{\sqrt{3}}$

Pythagore dans triangle LGK: $h^2 + KG^2 = a^2$

$\Rightarrow \frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3} = a^2$
 $\Rightarrow \frac{c^2}{4} = \frac{2a^2}{3} \Rightarrow c^2 = \frac{8a^2}{3}$
 $\Rightarrow c = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} a$



c) Compacité

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

$V_{atome} = N \times \frac{4}{3} \pi R^3 = 8 \pi R^3$

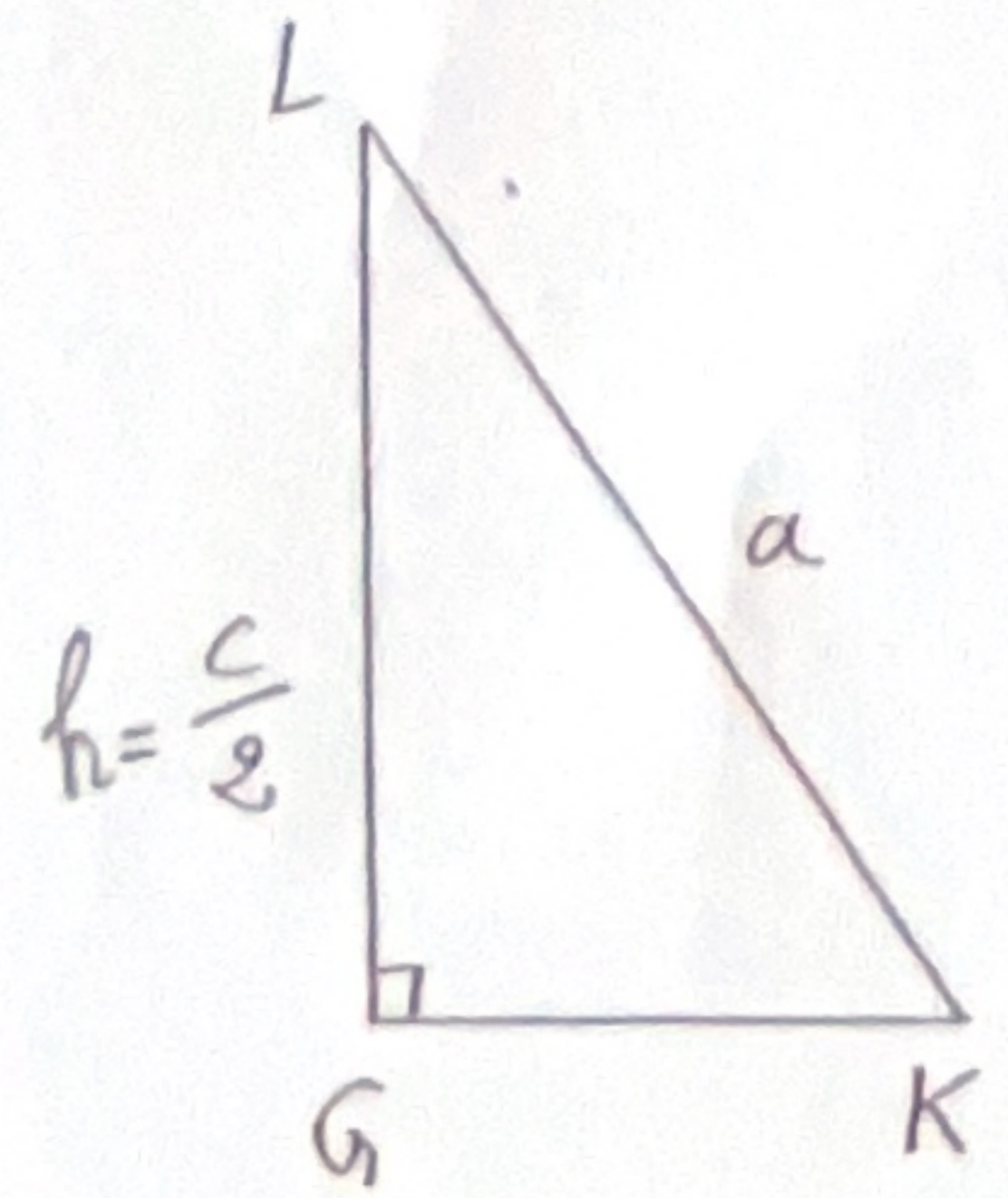
$V_{maille} = c \times S_{hexagone} = c \times 6 \times \text{aire IJK} = 6c \times KH \times \frac{a}{2}$

Pythagore: $KH^2 + \frac{a^2}{4} = a^2 \Rightarrow KH = \frac{3a}{4}$
 $\Rightarrow KH = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

$\Rightarrow V_{maille} = 6c \frac{a\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{a}{2} = \frac{3ca^2\sqrt{3}}{2}$

$\rho = \frac{V_{atome}}{V_{maille}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$

$\cdot a = 2R$
 $\cdot c = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} a$

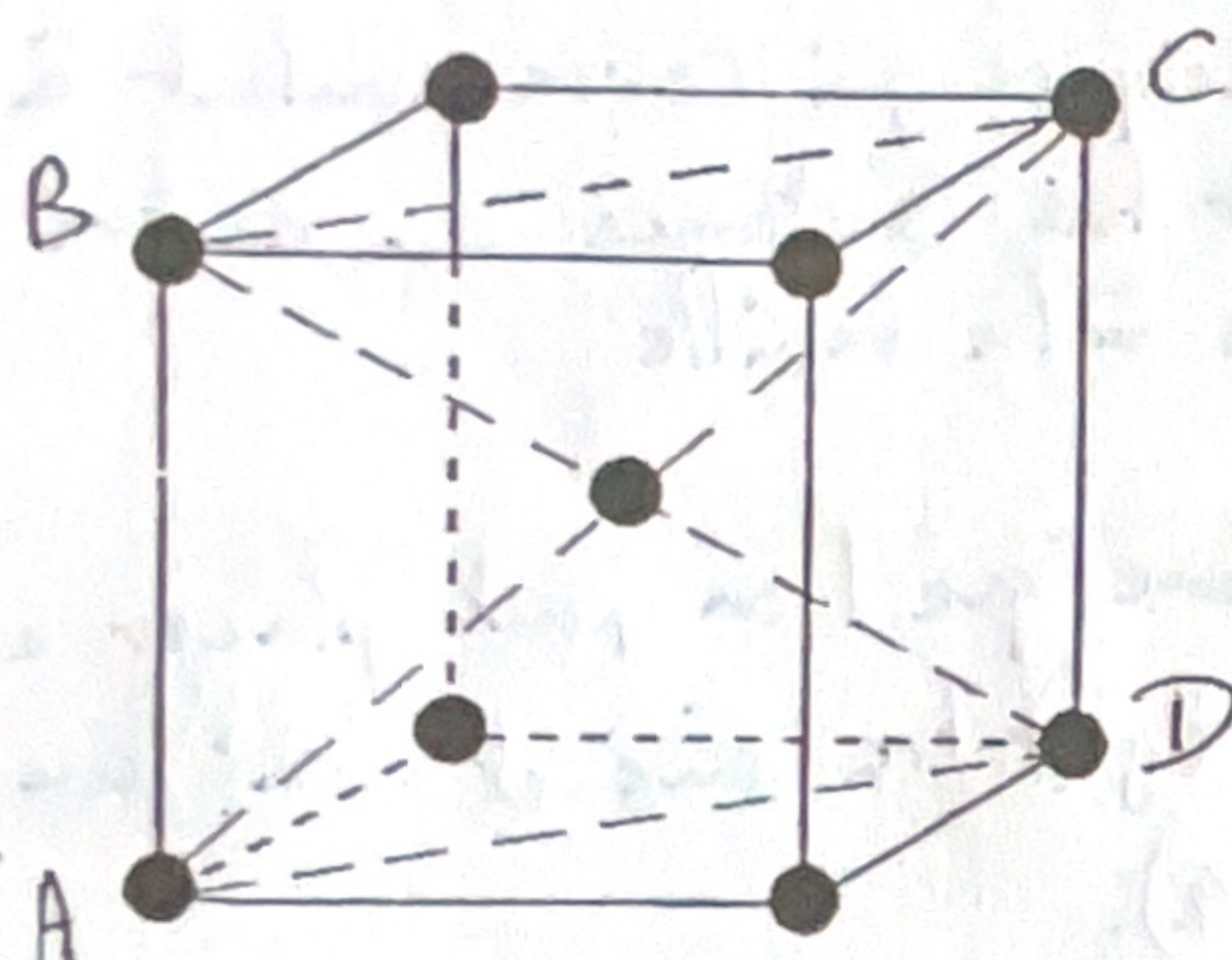
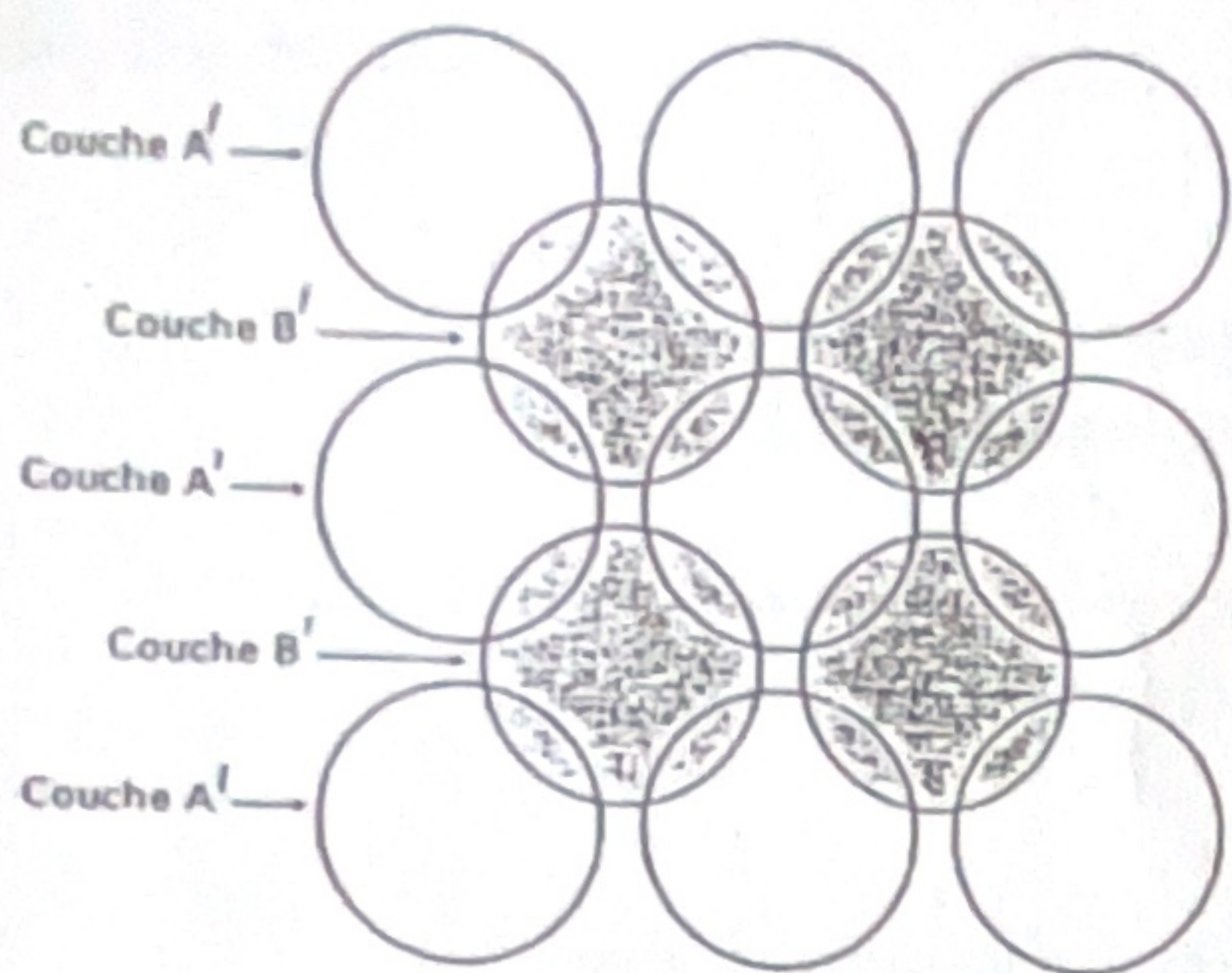


5.) Exemple d'assemblage pseudo-compact : la structure cubique centrée.

Maille cubique d'arête a

Exemples : Fe_m, Ba, Cr, Ca_p.

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html> : Choisir Fer α



a) Nombre d'atomes par maille

- 1 atome au centre ∈ à la maille
- 8 atomes aux sommets du cube ∈ à 8 cubes.

$$N = 1 \times 1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2 \text{ atomes/maille}$$

b) Coordinance :

Sphère centrale tangente à 4 sphères plan sup, 4 sphères plan inf ⇒ **Coordinance = 8**

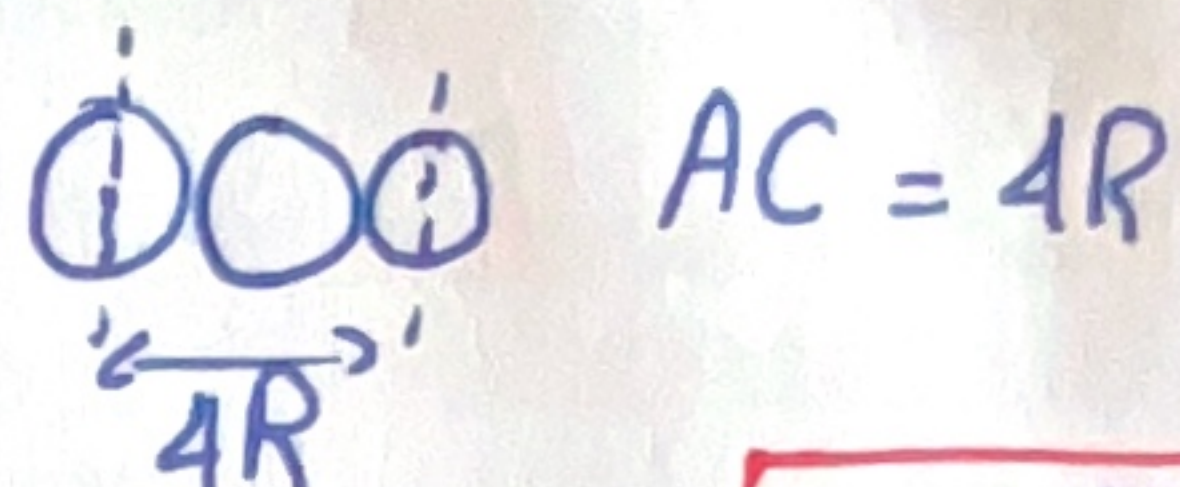
c) Relation entre a et R

Les atomes sont tgt suivant AC

Pythagore :

$$\begin{cases} BC^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \\ AC^2 = AB^2 + BC^2 = 3a^2 \end{cases}$$

$$AC = \sqrt{3}a$$



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

d) Compacité :

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

$$\begin{aligned} V_{\text{atome}} &= N \times \frac{4}{3} \pi R^3 \\ &= \frac{8}{3} \pi R^3 \end{aligned}$$

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

$$\Rightarrow \rho = \frac{\sqrt{3}^3}{4^3 R^3} \times \frac{8}{3} \pi R^3$$

$$\rho = \frac{\pi \sqrt{3}}{9} = 0.68$$

68% occupé
32% lacune

6.) Sites interstitiels des réseaux compacts (ou lacunes)

a) Définitions

Sites interstitiels (ou lacunes) : espaces vides ou interstices localisés entre les atomes. Dans ces lacunes peuvent se loger des atomes d'un autre type (ex : alliage fer-carbone). Il existe deux types de lacunes :

- site tétraédrique : espace délimité par quatre sphères tangentes, dont les centres sont au sommet d'un tétraèdre régulier.
- site octaédrique : espace délimité par six sphères tangentes :
trois dans le plan supérieur dont les centres forment un triangle équilatéral
trois dans le plan inférieur dont les centres forment aussi un triangle équilatéral décalé de $\pi/3$.

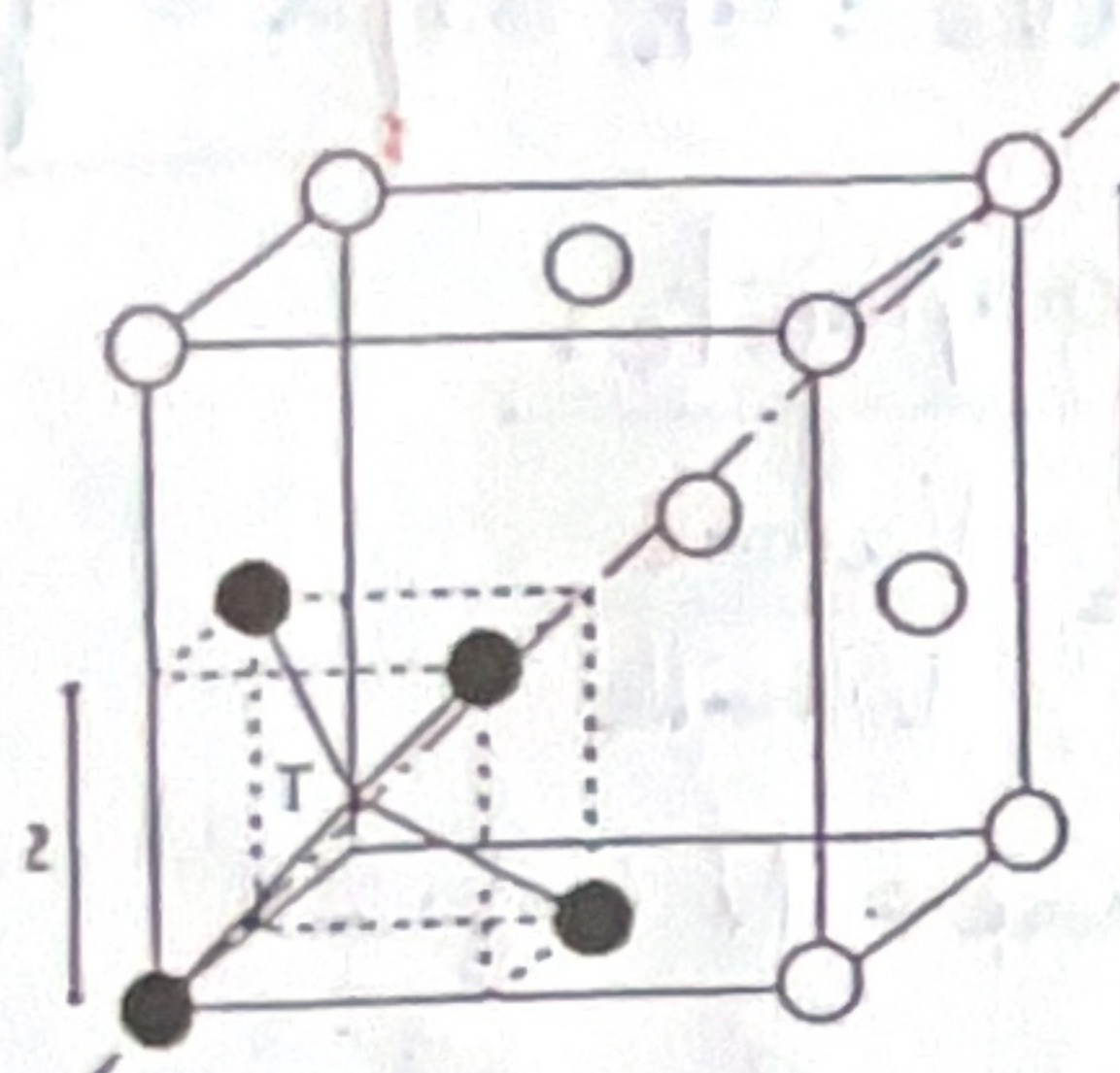
Deux types d'alliages :

- Alliage de substitution : on remplace des atomes du réseau principal par un autre type d'atomes.
- Alliage d'insertion : le deuxième type d'atomes occupe les lacunes du réseau principal.

b) Les lacunes du réseau cfc :

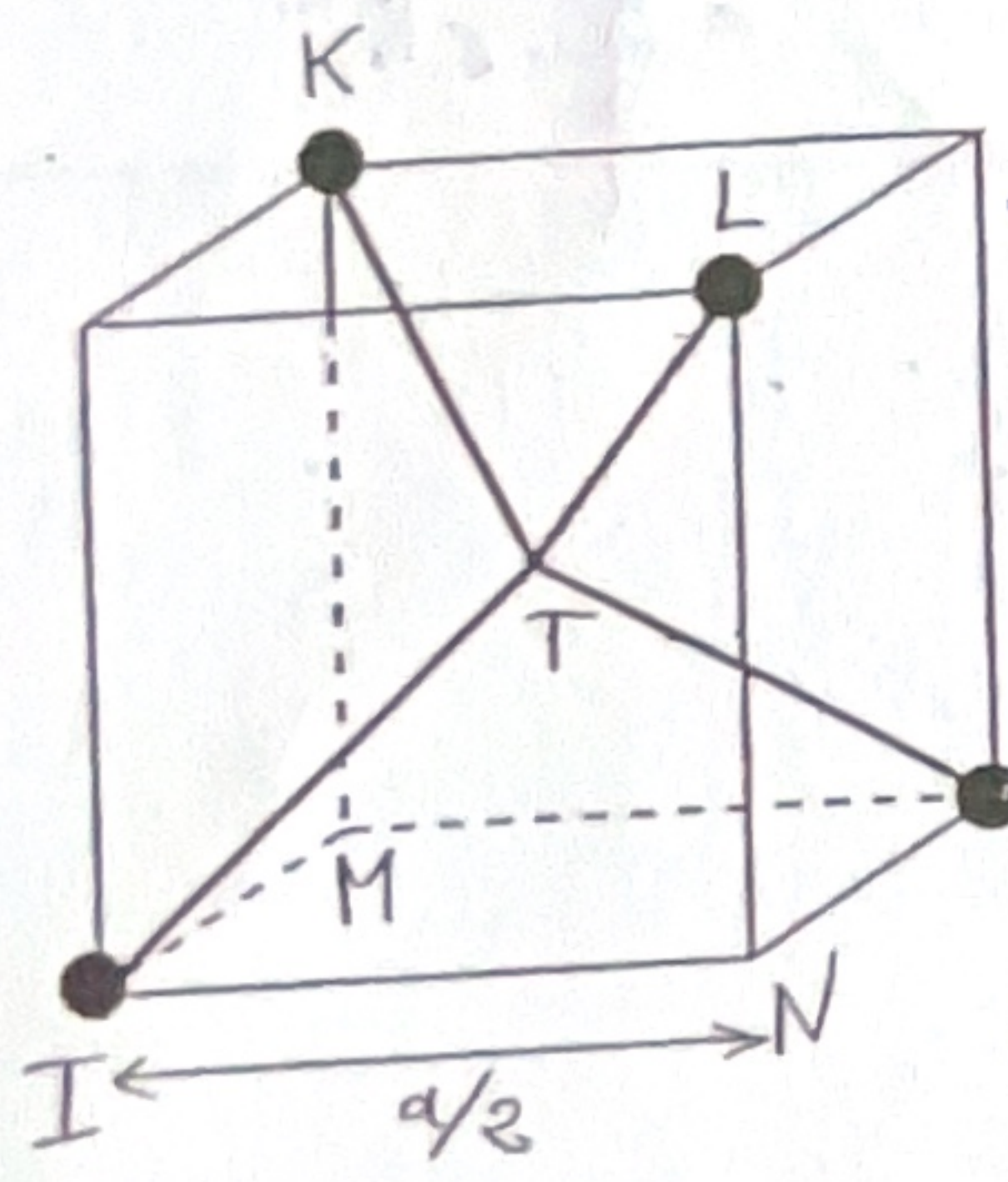
<https://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/cubicfc.html>

b1) Lacune tétraédrique : T centre de la lacune = centre du tétraèdre. IJKL



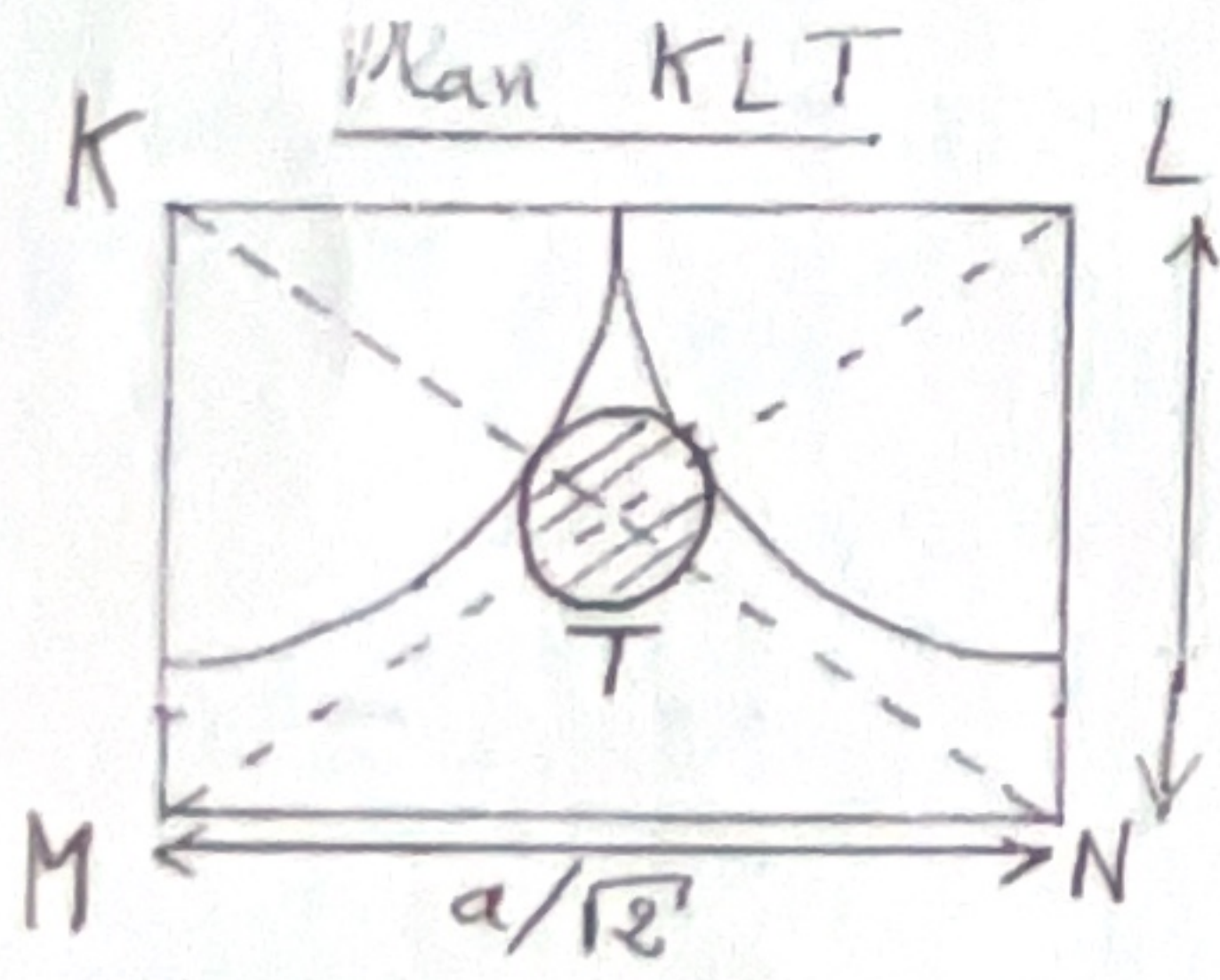
① Nombre : 8 lacunes tétraédriques qui correspondent à un atome au sommet du cube, et les 3 atomes au centre des faces adjacentes qui E en propre à la maille

② Habitabilité : Taille de l'atome que l'on peut placer en T (les atomes IJKL restent t'g'entre eux et sont au sommet d'un cube de côté $a/2$).



Pythagore : $KL^2 = \frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4} = \frac{a^2}{2} \Rightarrow KL = \frac{a}{\sqrt{2}}$
 $KN^2 = KL^2 + LN^2 = \frac{a^2}{2} + \frac{a^2}{4} = \frac{3a^2}{4} \Rightarrow KN = \frac{a\sqrt{3}}{2}$
 $KN = R + 2r + R$
 $KN = 2(R+r)$ avec $\begin{cases} R & \text{rayon du réseau principal} \\ r & \text{rayon de l'atome mis dans la lacune} \end{cases}$

(cf p.6) $\Rightarrow a = 2\sqrt{2}R$



$\Rightarrow KN = \frac{a\sqrt{3}}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \times 2\sqrt{2}R$

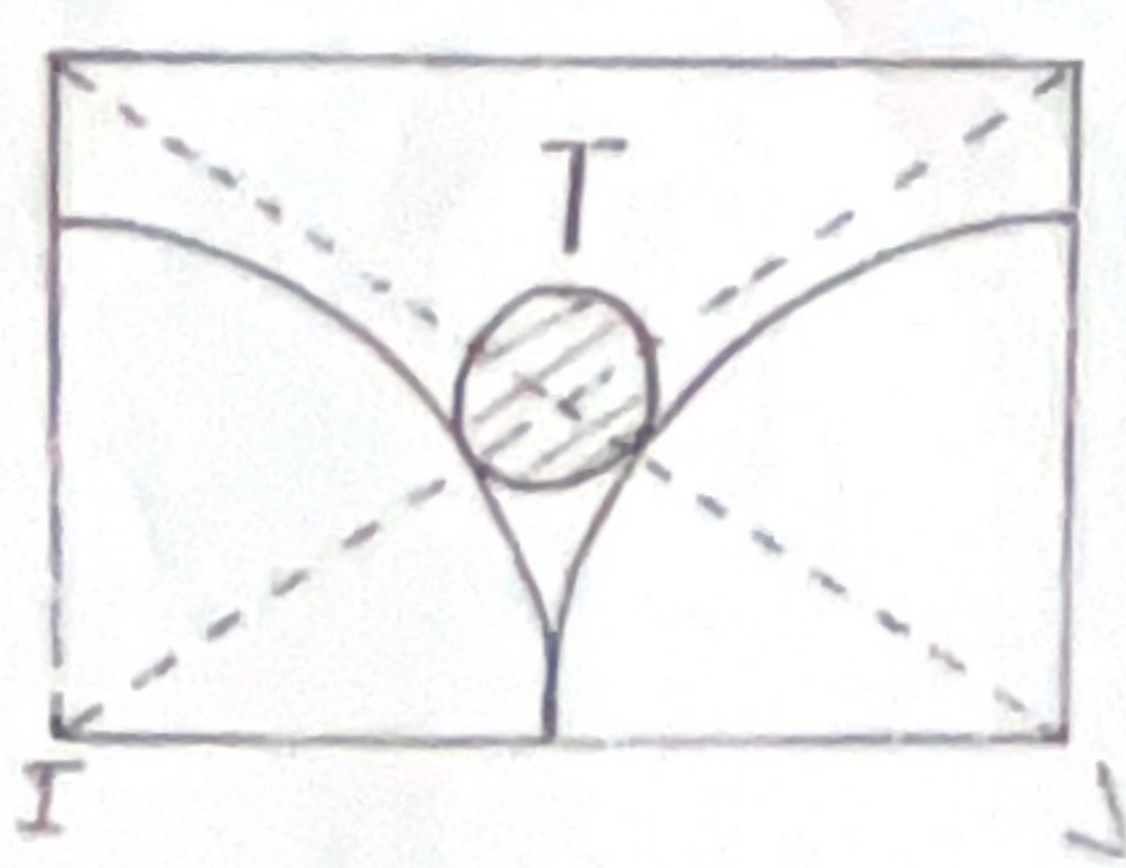
$\Rightarrow KN = \sqrt{3}\sqrt{2}R = 2R + 2r$

$\Rightarrow 2r = R(\sqrt{3}\sqrt{2} - 2)$

$\Rightarrow r = \frac{R(\sqrt{3}\sqrt{2} - 2)}{2}$

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

Plan IJT (\perp à KLT)

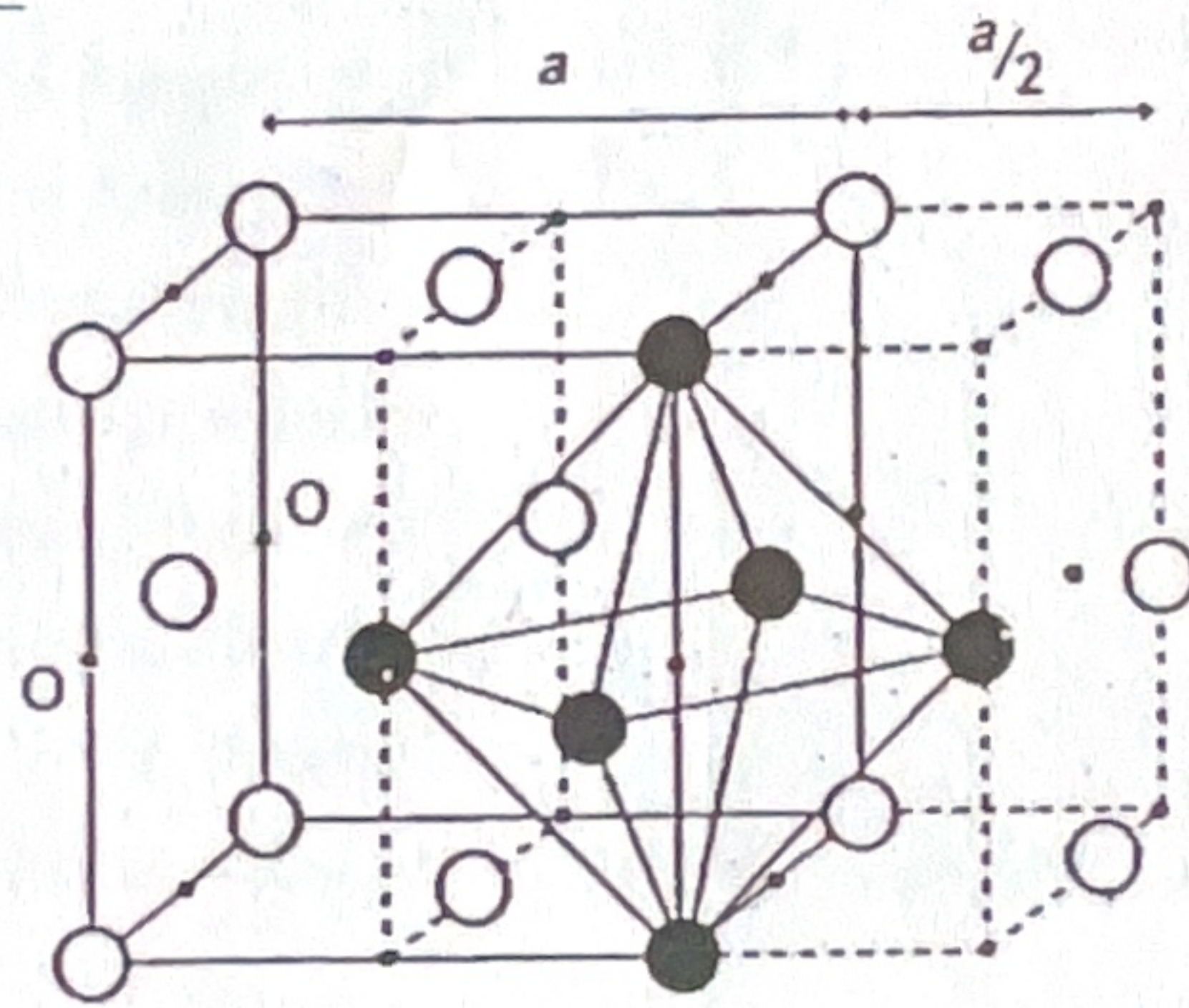
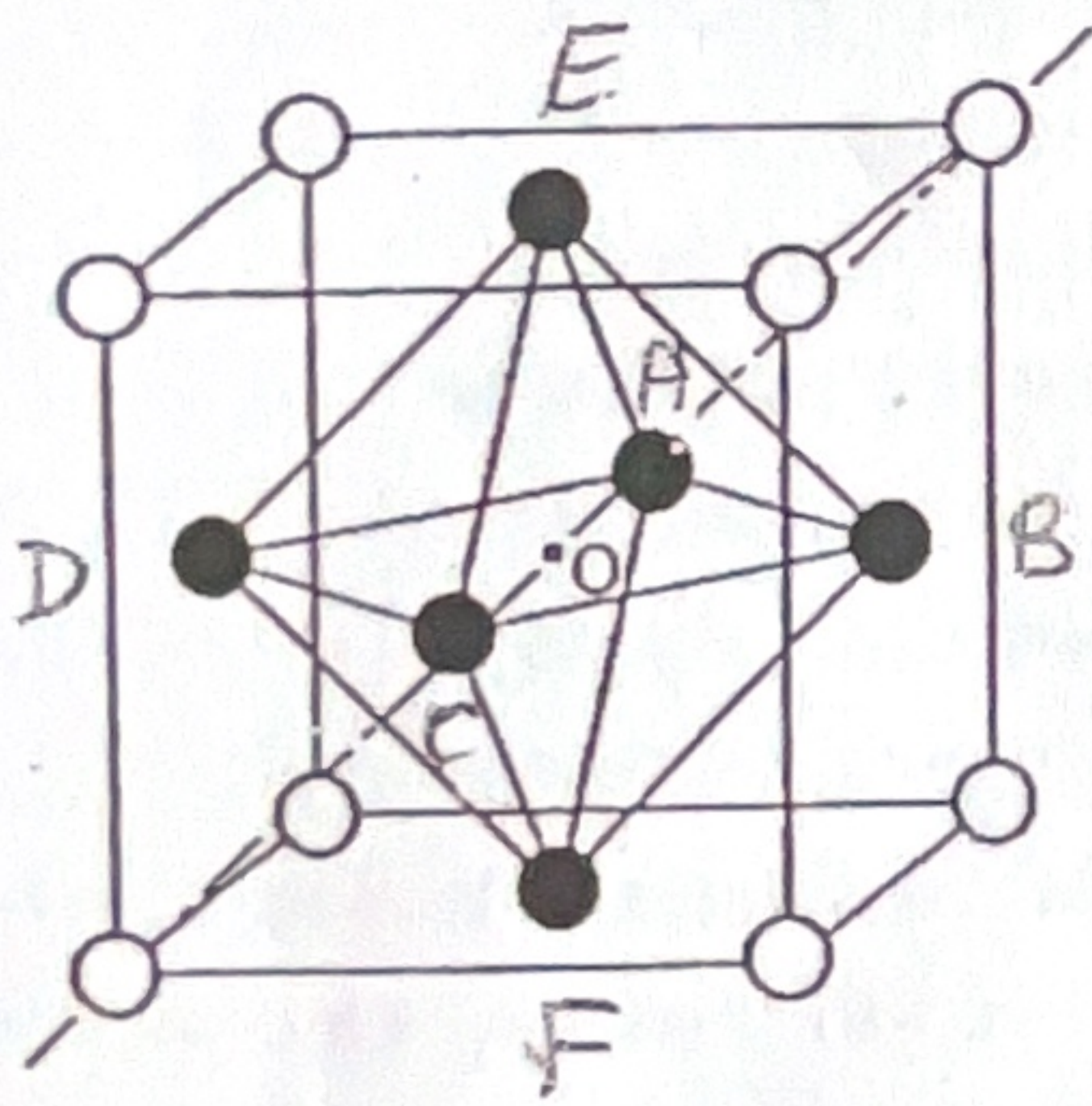


<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html> :

LiO₂

ZnS Blende

b2) Lacune octaédrique



Site au centre de la maille

Site au milieu d'une arête

① Nombre:

- 1 lacune au centre de maille
- 12 lacunes situées au milieu de chaque arête qui est à 4 mailles dans le même plan

$$1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ lacunes octaédriques par mailles}$$

② Habitabilité

Dans le plan médian ABCD

$$AC = a = R + 2r + R$$

$$a = \sqrt{2} R = 2r + 2R$$

$$\Rightarrow 2r = \sqrt{2} R - 2R$$

$$r = (\sqrt{2} - 1)R \quad r = 0,414 R$$

