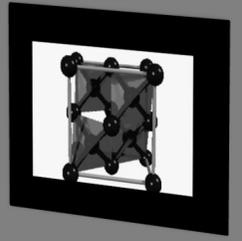


Le solide cristallin

N. TAVERNIER

1) Le cristal parfait

1) Définitions : cristal parfait et réseau



Comme le gaz parfait est le modèle idéal de la matière à l'état gazeux, le cristal parfait constitue la base de l'étude de la matière à l'état solide cristallisé. Ce modèle devra évidemment être amendé pour rendre compte des propriétés réelles des matériaux étudiés.

* Cristal parfait :

Un cristal parfait est un ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. Il forme une structure tripériodique à la base du modèle ; idéalement, il est sans défaut et de dimension infinie. Les particules du cristal peuvent être constituées d'atomes, d'ions, d'une ou de plusieurs molécules, dont la structure peut contenir plusieurs milliers d'atomes.

1) Le cristal parfait

1) Définitions : cristal parfait et réseau

* Réseau :

Le réseau est un ensemble infini triplement périodique de points (appelés nœuds), c'est une entité géométrique. Ces nœuds se déduisent les uns des autres par des opérations de translation, combinaisons linéaires de trois vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ non coplanaires et non colinéaires :

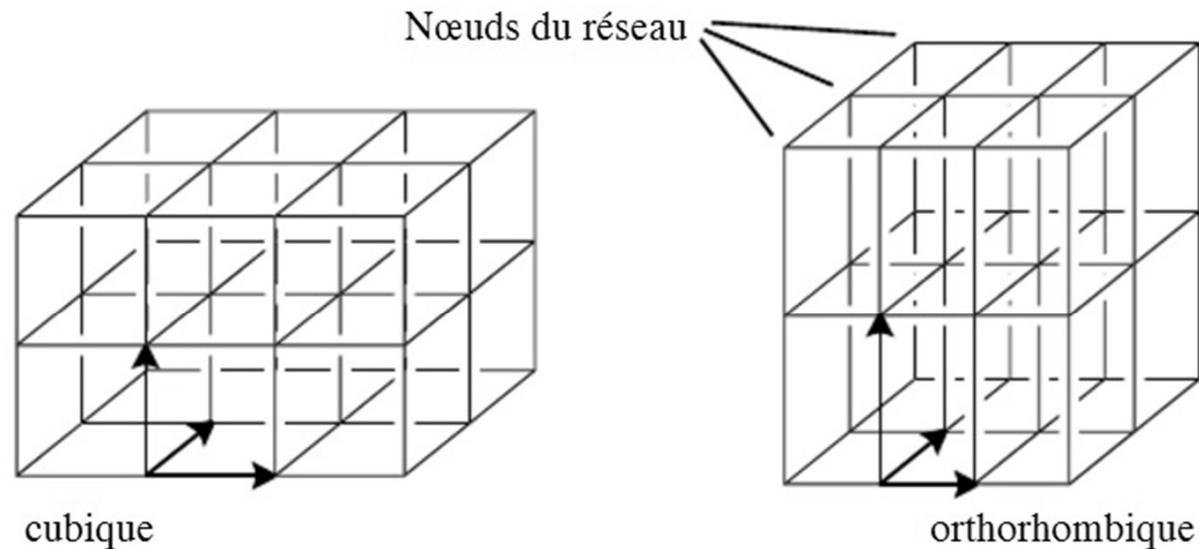
$$\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \mid u, v, w \in \mathbb{N}$$

Le réseau associé à un cristal parfait est l'ensemble des vecteurs de translation qui superposent le cristal à lui-même.

1) Le cristal parfait

1) Définitions : cristal parfait et réseau

Un réseau cubique est obtenu lorsque les vecteurs de base sont orthogonaux entre eux et de même longueur ; un réseau orthorhombique, lorsque les vecteurs de base sont orthogonaux mais de longueur différente.

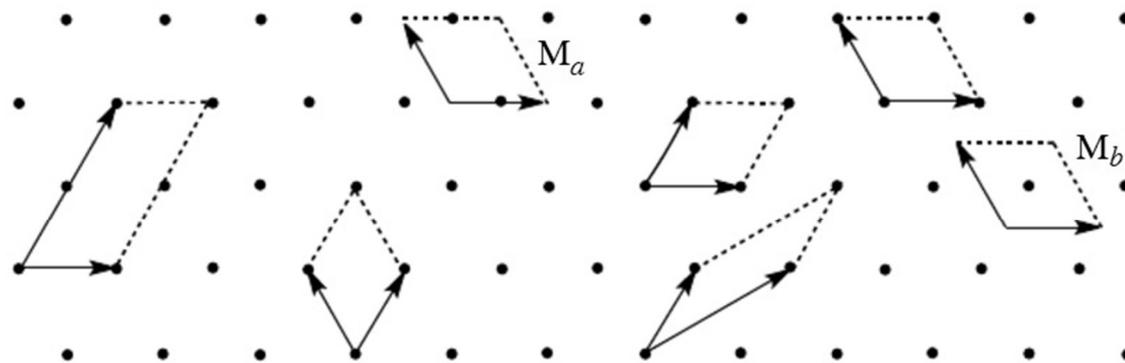


Réseaux cubique et orthorhombique.

1) Le cristal parfait

2) Mailles

La construction d'un cristal est un problème géométrique de pavage dans un espace en 3D. L'unité de pavage du réseau est une structure parallélépipédique : la maille. Elle est définie au moyen de trois vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ ou de six scalaires : trois longueurs (a, b, c) et trois angles (α, β, γ). Le terme générique de maille s'applique à tous les parallélépipèdes permettant de construire par translation la figure périodique infinie sans laisser de vide. Dans un réseau en 2D (ci-dessous), il existe de nombreuses mailles (des parallélogrammes dans ce cas) permettant un pavage de l'ensemble du plan.



Mailles dans un réseau bidimensionnel

1) Le cristal parfait

2) Mailles

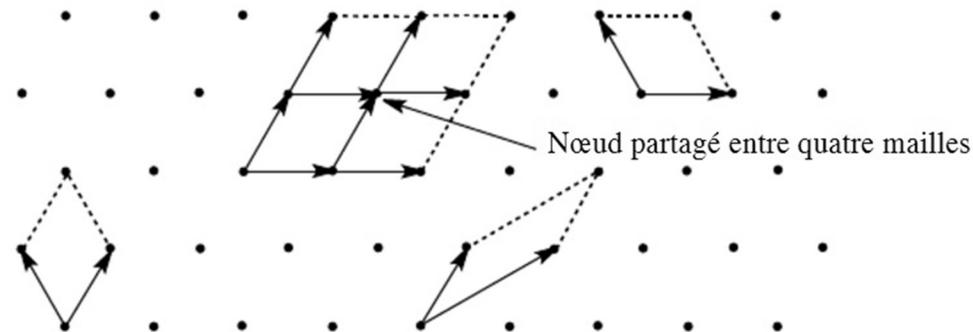
Une maille de ce réseau est décrite par le contenu du parallélogramme défini par deux vecteurs. Comme une infinité de mailles sont utilisables pour effectuer le pavage de la surface, il est nécessaire de lever l'indétermination sur la maille retenue pour décrire le réseau. Par convention, on choisit d'utiliser des mailles dans lesquelles les nœuds du réseau correspondent aux extrémités des vecteurs servant à la construction de la maille. Cette convention permet d'écarter les mailles (M_a) et (M_b) de la figure précédente pour décrire le réseau.

Maille simple et maille multiple :

On distingue deux genres de mailles : les mailles simples et les mailles multiples.

1) Le cristal parfait

2) Mailles



Les mailles simples d'un réseau sont celles ne contenant qu'un nœud. Dans le réseau en 2D précédent, chaque nœud est partagé entre quatre mailles contiguës et est compté comme un quart de nœud par maille ; dans un réseau tridimensionnel, chaque nœud du réseau compte pour un huitième de nœud par maille. Dans un réseau bidimensionnel, les mailles simples sont des parallélogrammes avec un nœud à chaque angle, dans un réseau 3D ce sont des parallélépipèdes avec un nœud à chaque sommet.

Toutes les autres mailles qui contiennent plus d'un nœud sont des mailles multiples. On parle de maille multiple d'ordre n pour indiquer le nombre de nœuds contenus dans la maille.

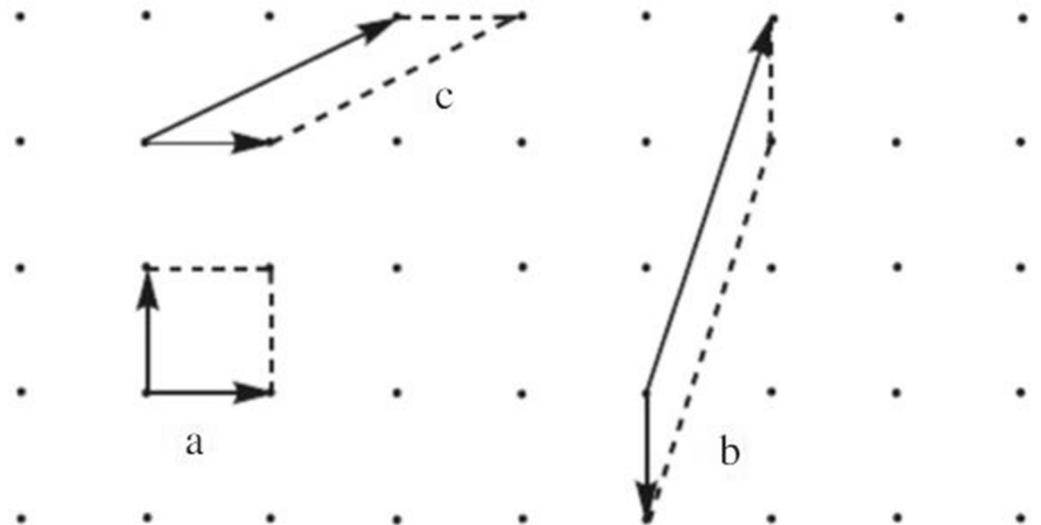
1) Le cristal parfait

2) Mailles

Maille primitive

L'existence d'une infinité de mailles simples permettant de décrire le réseau suppose de choisir une maille particulière ; ce choix repose sur l'examen des propriétés de symétrie du réseau. La notion de propriété de symétrie peut être intuitivement saisie en examinant un carré ; ce polygone est retrouvé identique à lui-même au terme d'une opération de symétrie par rapport à un élément de symétrie (un axe ou un plan par exemple).

La maille primitive est une maille simple qui possède tous les éléments de symétrie du réseau. Sur le schéma ci-contre, la maille primitive est le carré (maille a) puisque tous les éléments de symétrie de cette maille sont ceux du réseau lui-même, les mailles b et c ne possèdent pas tous les éléments de symétrie du réseau et ne sont pas des mailles primitives, bien qu'elles soient aussi des mailles simples.



Mailles simples (a, b, c) et maille primitive (a)

1) Le cristal parfait

2) Mailles

Maille conventionnelle

Dans le cas de certains réseaux tridimensionnels, il peut ne pas exister de maille primitive, c'est-à-dire de maille simple possédant tous les éléments de symétrie du réseau. On emploie alors la maille conventionnelle qui est la maille multiple possédant tous les éléments de symétrie du réseau ; elle contient donc plusieurs nœuds.

Ensemble des mailles		possédant la symétrie du réseau	
n nœuds	Maille multiple		Maille conventionnelle
un nœud	Maille simple		Maille primitive

Types de mailles et leurs relations

1) Le cristal parfait

3) Motif

Pour la majorité des cristaux, il est nécessaire de définir le motif qui est le contenu de la maille simple ; ce peut être un atome ou un groupe d'atomes (ou de molécules) qui permet de retrouver le cristal par pavage de l'espace.

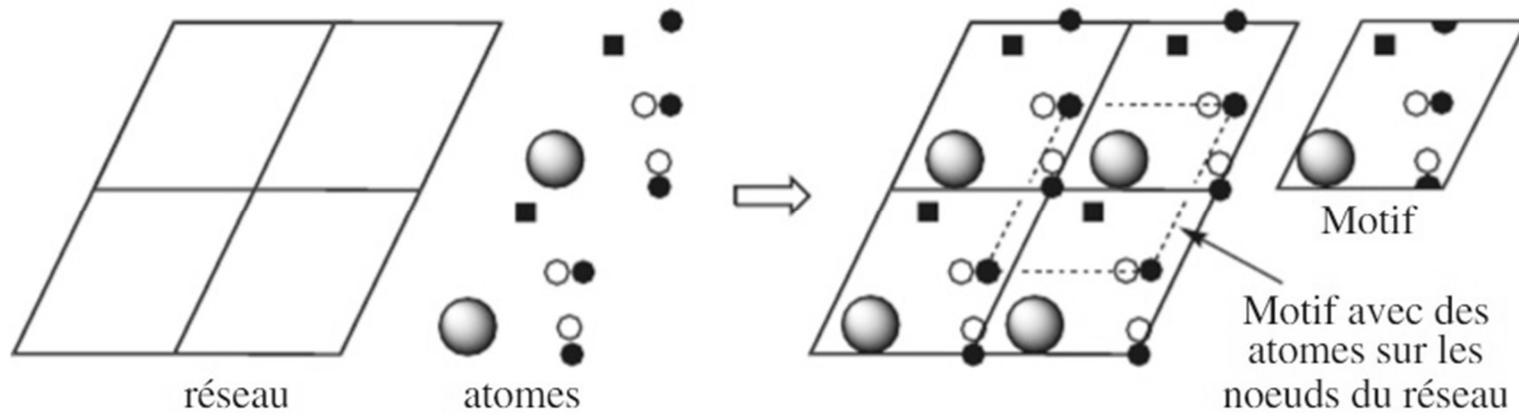
Le cristal est l'association d'un réseau et d'un motif.

- S'il est possible de proposer une infinité de motifs pour effectuer le pavage de la surface, ces motifs contiendront toujours les mêmes objets ;
- Les nœuds du réseau peuvent être occupés ou non par des atomes en fonction du motif.

La maille de description du cristal (maille du réseau + motif) peut être appelée maille de structure ou maille cristalline afin d'éviter les confusions avec les notions de maille conventionnelle et de maille élémentaire.

1) Le cristal parfait

3) Motif



2) Origine de la cohésion des solides

La transformation d'un solide en liquide ou en gaz est un processus qui nécessite un apport d'énergie, appelée énergie de cohésion, ce qui traduit l'existence d'une interaction entre atomes. L'origine de cette énergie de cohésion du solide réside dans les phénomènes d'interaction entre atomes (ou ions, molécules) de nature attractive et répulsive.

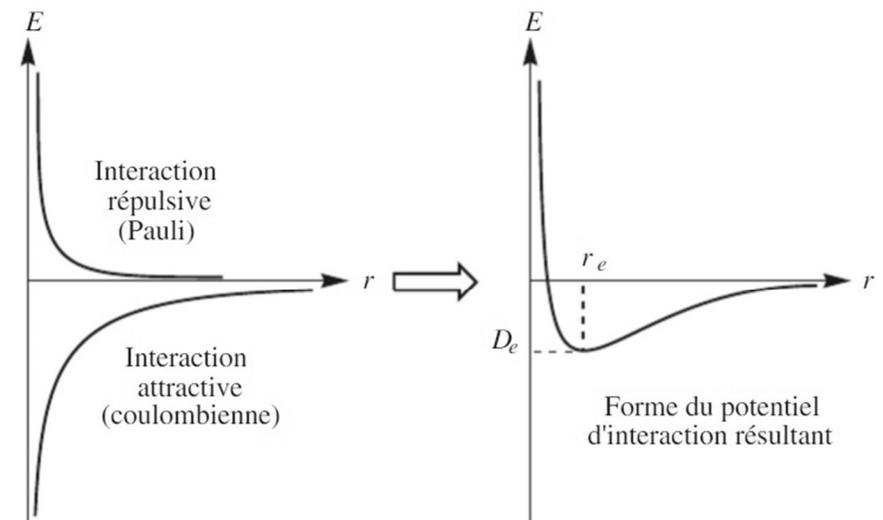
Les interactions stabilisantes entre atomes voisins (= diminution de l'énergie potentielle du système) dans un solide sont commodément rassemblées en cinq types et correspondent à quelques grandes catégories de cristaux dont les caractéristiques physiques sont bien distinctes. Il s'agit des interactions de type métallique, ionique, covalente, de Van der WAALS et liaison hydrogène.

Interaction	<Énergie> / kJ·mol ⁻¹
Ionique	100 – 600
Covalente	200 – 800
Métallique	100 (sodium) – 800 (tungstène)
VAN DER WAALS	≈ 5 – 10
Liaison hydrogène	10 – 30

2) Origine de la cohésion des solides

Ainsi dans un solide les positions d'équilibre des atomes correspondent aux positions de l'espace où l'énergie potentielle est minimale. Les caractéristiques énergétiques et directionnelles (existence d'une direction privilégiée ou non) de ces interactions permettent de justifier certaines propriétés des différents types de solides.

L'énergie du système dans la position d'équilibre (D_e) et la position d'équilibre (r_e) dépendent de la nature des interactions.



Interactions d'attraction et de répulsion entre atomes dans un solide

2) Origine de la cohésion des solides

1) Les cristaux métalliques

a) Propriétés des cristaux métalliques

68 éléments du tableau périodique présentent dans les conditions usuelles des propriétés qui définissent l'état métallique.

- Les propriétés mécaniques : les métaux sont ductiles, malléables (aptitude à la déformation sans rupture) et tenaces (aptitude à résister mécaniquement aux déformations), leur masse volumique est fréquemment élevée : 80 % des métaux ont une masse volumique supérieure à $5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^3$, les moins denses étant les métaux alcalins et alcalino-terreux.
- Les propriétés optiques : les métaux sont des composés opaques au rayonnement électromagnétique visible et possèdent donc un grand pouvoir réflecteur (« éclat métallique »).

2) Origine de la cohésion des solides

1) Les cristaux métalliques

- Les propriétés électriques : les métaux présentent une grande conductivité électrique, thermique et sont capables d'émettre des électrons par effet photoélectrique et thermoélectrique.
- Les propriétés chimiques : les métaux sont des espèces possédant une énergie de première ionisation faible (inférieure en général à 5 eV), ce sont des réducteurs, donnant aisément des cations.

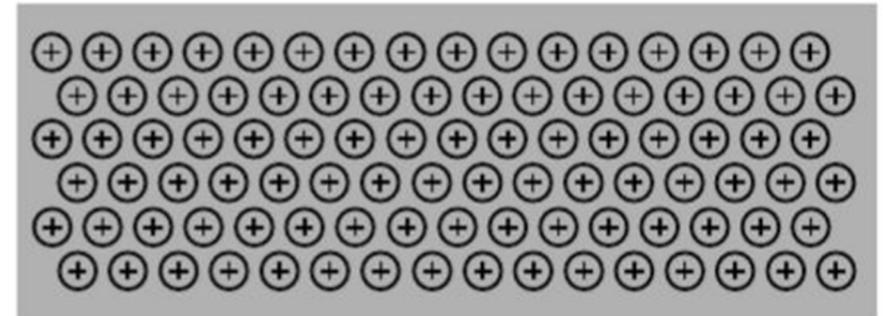
b) Modèle structural

Ces propriétés indiquent que les électrons de la couche externe sont assez faiblement liés aux noyaux. Cette caractéristique a conduit à un premier modèle de la liaison métallique : le modèle de DRUDE-LORENTZ ou modèle du gaz d'électrons.

2) Origine de la cohésion des solides

1) Les cristaux métalliques

Dans ce modèle simple, les électrons de la couche externe d'un atome donné, soumis à l'action des atomes voisins, acquièrent une énergie suffisante pour échapper à l'attraction de leur noyau d'origine et ont ainsi la possibilité de se déplacer à l'intérieur du métal ; il en résulte une structure composée d'un empilement régulier de cations au sein d'un gaz d'électrons.



Modèle de DRUDE-LORENTZ d'un métal

La cohésion de la structure métallique se trouve assurée par des liaisons fortes qui ne présentent aucune orientation privilégiée et ne sont pas localisées. Dans un métal, les électrons périphériques des atomes sont partagés entre tous les atomes de la structure, la liaison métallique est une liaison communautaire et le métal peut être considéré comme une molécule gigantesque et unique.

2) Origine de la cohésion des solides

1) Les cristaux métalliques

Dans ce type de liaison, la contribution individuelle de chaque électron à l'énergie de cohésion du métal est faible, mais cette faiblesse est compensée par la multiplicité des liaisons formées par chaque atome.

Ce modèle permet d'expliquer qualitativement les propriétés thermiques et électriques des métaux. Lorsqu'un métal est soumis à un champ électrique, les électrons mobiles partagés entre tous les atomes de la structure permettent le passage d'un courant. Cette grande mobilité des électrons est également à l'origine de la conductivité thermique et du pouvoir réflecteur des métaux polis.

La structure ordonnée des cations et l'intensité de la liaison métallique permettent d'autre part de comprendre les propriétés mécaniques. La résistance du métal à la déformation provient de l'importance de l'énergie de la liaison métallique comme de son absence d'orientation ; la malléabilité des métaux provient de l'existence d'une structure ordonnée de cations au sein d'un gaz d'électrons : au cours d'une déformation, les plans de forte densité peuvent glisser les uns sur les autres sans que l'énergie d'interaction ne s'en trouve notablement modifiée.

2) Origine de la cohésion des solides

2) Les cristaux ioniques

a) Propriétés des cristaux ioniques

- Les propriétés mécaniques : ils sont fragiles (faible résistance à la traction) et de dureté variable.
- Les propriétés électriques : ils possèdent une très faible conductivité électrique ; les ions peuvent se déplacer très lentement dans le réseau sous très forte tension. À l'état fondu ou mis en solution, ils permettent le passage d'un courant.
- Les propriétés chimiques : ils se solubilisent avec dissociation dans les liquides polaires comme l'eau.
- Les propriétés thermiques : leur dilatation est faible et leur température de fusion en général élevée.

2) Origine de la cohésion des solides

2) Les cristaux ioniques

b) Modèle structural

Les propriétés physiques et chimiques s'expliquent par la présence d'ions. L'énergie d'interaction attractive qui confère au réseau cristallin sa stabilité peut être décrite à l'aide d'un modèle électrostatique.

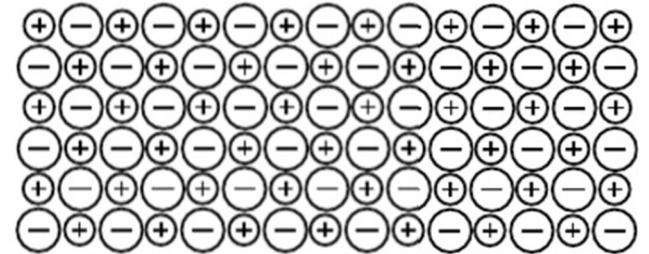
Comme le solide doit être électriquement neutre, il possède nécessairement autant de charges positives que de charges négatives. Le prototype de ces cristaux ioniques constitué de deux ions monoatomiques est le chlorure de sodium (NaCl) qui appartient à la famille des halogénures alcalins (NaI, KCl, CsCl, KBr, KF. . .).

Le modèle structural le plus simple repose sur les hypothèses suivantes: les structures ioniques stables correspondent à une énergie minimale ; les ions sont assimilables à des sphères possédant un volume propre (hypothèse d'une sphère dure) et une charge définie.

2) Origine de la cohésion des solides

2) Les cristaux ioniques

Les édifices stables correspondent à des arrangements des ions dans l'espace où un ion de signe donné n'a pour plus proche voisin que des ions de signe opposé.



Modèle bidimensionnel du cristal d'un halogénure alcalin

O. MADELUNG a calculé l'énergie potentielle d'interaction coulombienne des ions d'un cristal. Cette énergie est de la forme :

$$E_c = \frac{M \cdot N_A \cdot z_+ \cdot z_- \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot R_0}$$

- R_0 est la distance entre deux ions premiers voisins en m ;
- M est la constante de MADELUNG (sans dimension) ;
- N_A est la constante d'AVOGRADRO en mol^{-1} ;
- z_+ et z_- sont les charges des ions ;
- e est la charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C).

2) Origine de la cohésion des solides

2) Les cristaux ioniques

La constante de MADELUNG prend en compte le nombre de premier, deuxième, troisième ... ions voisins d'un ion donné et les énergies d'attraction et de répulsion ; M dépend ainsi de la structure cristalline.

Si seule l'énergie potentielle électrostatique stabilisante était prise en compte, E_c étant proportionnelle à z_+z_- donc négative, serait minimale pour $R_o \rightarrow 0$. Il apparaît ainsi à courte distance une interaction répulsive, modélisée par différentes expressions mathématiques, qui rend compte du principe de PAULI. Choisissons une loi en $\frac{1}{r^n}$ ($n = 12$), l'énergie du système est alors :

$$E = E_c + E_{rep} = \frac{\alpha}{R} + \frac{\beta}{R^n} \text{ avec } \alpha < 0 \text{ et } \beta > 0$$

La distance R_o observée est celle qui confère au système l'énergie potentielle minimale :

2) Origine de la cohésion des solides

2) Les cristaux ioniques

$$\frac{dE}{dR} = -\frac{\alpha}{R^2} - n \frac{\beta}{R^{n+1}} = 0 \Leftrightarrow \frac{\alpha}{R_0^2} = -n \frac{\beta}{R_0^{n+1}}$$

Soit :

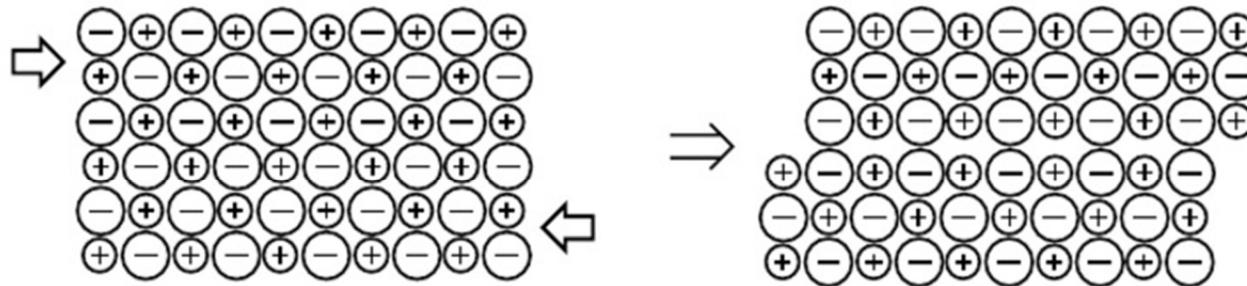
$$\beta = -\frac{\alpha}{n} R_0^{n-1} \quad \text{d'où} \quad E = \frac{\alpha}{R_0} - \frac{\alpha}{n} \frac{1}{R_0} = \alpha \left(1 - \frac{1}{n} \right) \frac{1}{R_0}$$

La valeur de n peut être obtenue à partir de mesures de compressibilité de cristaux ioniques. L'important est de remarquer que E possède une valeur négative : les ions dans le cristal ont une énergie potentielle inférieure à celle où ils sont séparés les uns des autres (ainsi lorsque $R \rightarrow +\infty$, $E \rightarrow 0$). Cette distance R_0 est liée au modèle des sphères dures et invite à modéliser les ions dans le cristal comme des sphères de rayon r_+ ou r_- (cation/anion) qui sont au contact dans le cristal.

2) Origine de la cohésion des solides

2) Les cristaux ioniques

Le modèle de l'empilement d'ions de charges opposées dans un cristal ionique permet de rendre compte simplement de la grande différence de fragilité de ce type de cristaux par rapport aux cristaux métalliques. Lors d'une déformation d'un cristal ionique selon la direction d'un plan, il peut se produire un glissement des plans comme dans le cas des cristaux métalliques. Cependant, dans le cas d'un cristal ionique, le déplacement des ions conduit à mettre en vis-à-vis des charges de même signe, ce qui correspond à une interaction coulombienne répulsive très importante, laquelle conduit à une rupture de la structure le long du plan de glissement.



Glissement des plans dans un cristal ionique

2) Origine de la cohésion des solides

3) Les cristaux covalents

a) Propriétés des cristaux covalents

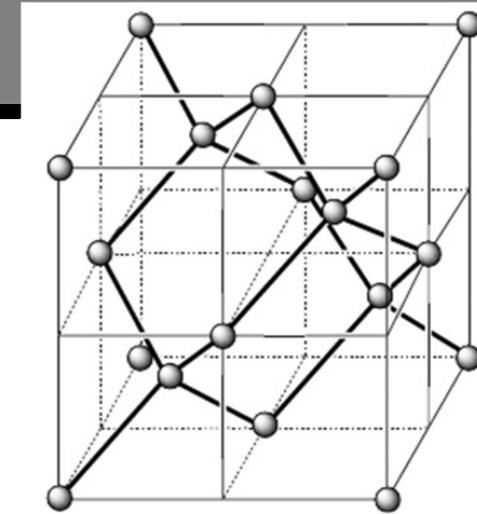
- Les propriétés mécaniques : ils présentent une grande dureté et une très faible résistance à la déformation, leur masse volumique est variable
- Les propriétés électriques : ils possèdent une conductivité électrique très faible, ce sont des isolants, à l'exception notable du graphite
- Les propriétés thermiques : ils ont en général une température de fusion élevée.

2) Origine de la cohésion des solides

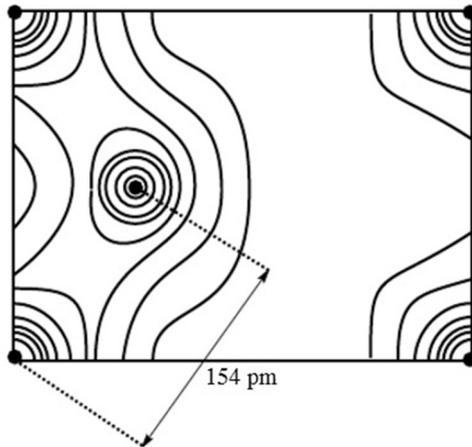
3) Les cristaux covalents

b) Modèle structural

Le prototype du solide covalent est le diamant dans lequel tous les atomes de carbone sont au centre d'un tétraèdre. La distance internucléaire entre atomes de carbone est de 154 pm, les angles $\widehat{C\bar{C}C}$ sont de $109^{\circ}28'$.



Structure du carbone diamant



Carte de la densité électronique dans le diamant

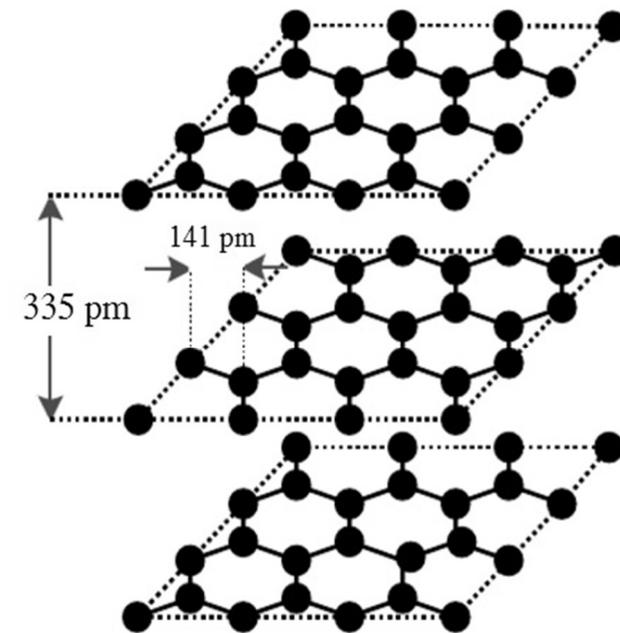
L'étude du diamant par diffraction des rayons X a permis d'établir une carte de la densité électronique entre les atomes de carbone. Les cercles noirs correspondent aux atomes de carbone, les courbes d'isodensité montrent l'existence d'une densité électronique élevée entre les atomes de carbone distants de 154 pm.

2) Origine de la cohésion des solides

3) Les cristaux covalents

La cohésion des cristaux covalents est toujours assurée par la délocalisation d'électrons sur l'ensemble de la structure. Néanmoins, cette délocalisation ne s'accompagne pas de la possibilité de conduction et ce comportement ne peut s'expliquer avec des modèles élémentaires comme ceux utilisés jusqu'à présent (il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes). Ces comportements s'accompagnent d'une coordinence (nombre de plus proches voisins) en général beaucoup plus faible que celle observée dans les métaux : on passe par exemple de 12 à 8 dans la plupart des métaux à 4 pour le diamant.

Tous les solides covalents ne forment pas des structures tridimensionnelles dans lesquelles les atomes ne sont liés que par des liaisons covalentes. Ainsi le graphite, une forme allotropique du carbone, est constituée d'un assemblage d'atomes de carbone disposés selon des plans parallèles, les atomes d'un plan constituant un réseau hexagonal.



Structure du carbone graphite

2) Origine de la cohésion des solides

4) Les cristaux moléculaires

a) Propriétés des cristaux moléculaires

- Les propriétés mécaniques : ils sont souvent fragiles et de faible dureté, leur masse volumique est généralement faible
- Les propriétés électriques : ce sont des isolants électriques, cette propriété n'évolue pas avec la fusion, à la différence des cristaux ioniques
- Les propriétés thermiques : leur coefficient de dilatation est élevé, leur température de fusion et leur enthalpie de fusion (grandeur thermodynamique correspondant à l'énergie à fournir pour fondre une mole de solide) est généralement faible
- Ils possèdent souvent un motif cristallin qui se modifie assez facilement et ils donnent lieu au phénomène d'allotropie.

2) Origine de la cohésion des solides

4) Les cristaux moléculaires

Les solides moléculaires présentent une caractéristique essentielle : la plus grande partie des propriétés physico-chimiques (spectrales notamment) des entités élémentaires (molécules) qui les constituent sont conservées lors d'un changement d'état. Dans le cas des solides métalliques, ioniques et covalents, les propriétés physico-chimiques dans l'état solide sont principalement dues à l'association des entités élémentaires. Ainsi s'il existe une grande similitude entre les spectres d'absorption UV ou infra-rouge d'une espèce moléculaire dans l'état solide, liquide ou gazeux, la comparaison des propriétés spectrales d'un métal ou d'un composé ionique dans les différents états ne permet pas de retrouver une telle similitude.

Le cristal moléculaire possède donc un double degré d'organisation :

- celui de l'entité élémentaire où l'énergie d'interaction des liaisons entre atomes (entre 200 et 600 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) détermine une forme propre (la molécule) et par là des propriétés intrinsèques à l'entité élémentaire qui ne dépendent pas de l'état (ceci correspond à une délocalisation très limitée des électrons sur la structure, au contraire des cristaux métalliques ou covalents par exemple ; les électrons d'un cristal moléculaire restent confinés dans la molécule qui constitue le motif)
- celui de l'association de ces entités élémentaires dans le cristal (dont l'énergie d'interaction est au moins un ordre de grandeur plus faible, quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et qui fait émerger de nouvelles propriétés dues à l'assemblage.

2) Origine de la cohésion des solides

4) Les cristaux moléculaires

b) Modèle structural

Le modèle structural expliquant l'énergie de cohésion des cristaux moléculaires fait intervenir des interactions de faible énergie de type VAN DER WAALS. 4 aspects essentiels de ces interactions permettent d'expliquer les propriétés des solides moléculaires:

- elles modélisent des interactions entre molécules et atomes à « grande distance »
- elles sont universelles et s'exercent entre toutes les espèces chimiques, même les espèces les plus simples comme les atomes ;
- leur décroissance est de type $1/r^6$;
- elles sont de faible énergie, en règle générale de l'ordre de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'énergie des interactions de VAN DER WAALS est voisine de l'énergie thermique à température ambiante ($\approx 2,5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), et ceci permet de justifier les faibles valeurs des températures de fusion de gaz nobles ou encore celles des solides moléculaires par rapport aux autres solides.

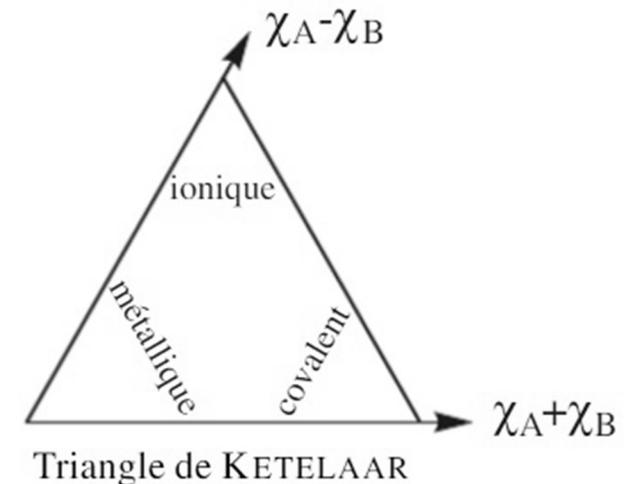
2) Origine de la cohésion des solides

5) Limites de ces modèles structuraux

Les 4 modèles structuraux présentés ne doivent pas conduire à penser qu'il existerait quatre états solides de nature différente et aux propriétés bien distinctes.

Un moyen simple pour prévoir de quel type structural (ionique, métallique ou covalent) s'approche une espèce chimique constituée de deux types d'atomes A et B est donné par le triangle de KETELAAR.

Les solides ioniques correspondent au cas où la différence d'électronégativité ($\chi_A - \chi_B$) entre A et B est la plus grande, les solides covalents aux cas où cette différence est la plus faible, les métaux aux cas où A et B possèdent tous les deux une faible électronégativité. Ce diagramme indique clairement qu'il existe des régions du triangle dans lesquelles la cohésion des solides est assurée par des interactions de plusieurs types.



3) Cristaux métalliques

1) Définitions

Parmi les 14 réseaux de BRAVAIS, 3 ont une importance particulière : les réseaux cubique faces centrées (cfc), hexagonal compact (hc) et cubique centré (cc). Ces trois réseaux permettent de comprendre l'organisation des structures adoptées par la plupart des métaux. Les atomes assemblés dans une structure cristalline seront assimilés à des sphères dures, c'est-à-dire des volumes définis par un rayon, impénétrables et non déformables.

a) La coordinence

La coordinence d'un atome (ou d'un ion) au sein d'un réseau cristallin est le nombre de plus proches voisins que possède cet atome (ou cet ion).

Dans le cas où un atome ou un ion est entouré de voisins différents, il est possible de définir la coordinence par rapport à chacun d'eux. La coordinence d'un atome A par rapport à un autre atome B, c'est-à-dire le nombre d'atomes B entourant A, est notée :

$$A/B = [\text{nombre}]$$

3) Cristaux métalliques

1) Définitions

b) La multiplicité, Z

La multiplicité, notée Z, d'une maille est le nombre de motifs présents dans la maille.

c) La compacité

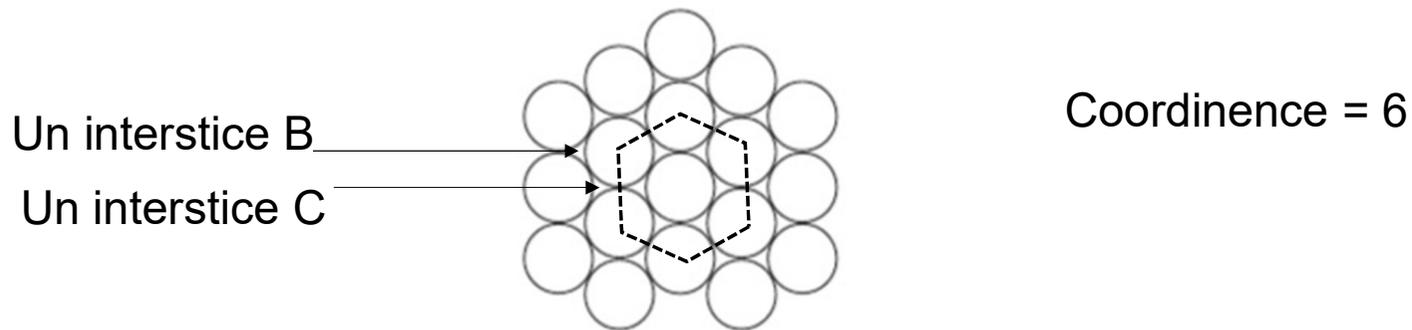
La compacité d'un solide cristallisé est la fraction de volume occupée par la matière en considérant les atomes et les ions comme des sphères dures:

$$C = \frac{\textit{volume occupé par les atomes}}{\textit{volume de la maille}}$$

3) Cristaux métalliques

2) Principe de construction des assemblages compacts

Si nous considérons un plan sur lequel nous cherchons à disposer des disques (lesquels représentent la projection dans le plan d'un atome sphérique), nous constatons qu'il n'existe qu'une seule possibilité de recouvrement du plan par des disques identiques de façon compacte, c'est-à-dire de telle manière que le rapport de la surface occupée par l'ensemble des disques à la surface totale soit maximal. Chaque disque est en contact avec six disques voisins placés au sommet d'un hexagone régulier. Nous pouvons étendre le résultat à un plan recouvert de sphères.

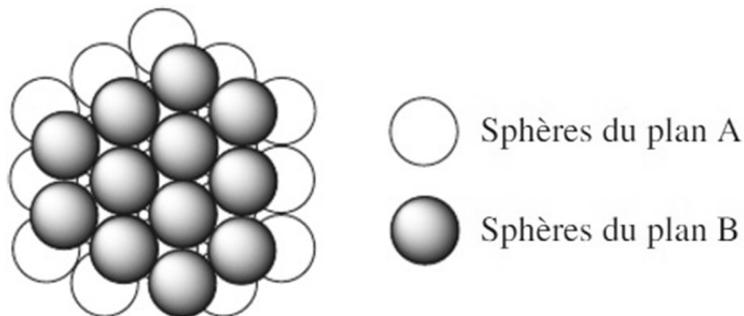


Recouvrement d'un plan par des disques

3) Cristaux métalliques

2) Principe de construction des assemblages compacts

À partir du premier plan de sphères assemblées de manière compacte, considérons un deuxième plan de sphères parallèle au premier et cherchons à effectuer un remplissage de ce nouveau plan tout en respectant la condition de compacité maximale dans les trois directions de l'espace. Ceci est réalisé en utilisant un assemblage de sphères, identique au premier plan, positionné de manière à ce que les centres des sphères du deuxième plan se placent à la verticale du centre des interstices B (ou C) formés par trois sphères contiguës du premier plan :



Superposition compacte de deux plans de sphères

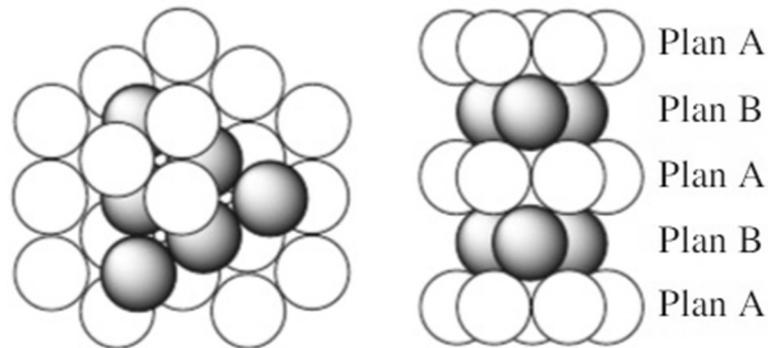
Chaque atome du 2^{ème} plan est en contact avec 3 atomes du premier plan avec lesquels il forme un tétraèdre.

3) Cristaux métalliques

2) Principe de construction des assemblages compacts

Si nous ajoutons un troisième plan de sphères sur les deux premiers, nous constatons qu'il existe uniquement deux possibilités qui satisfont la condition de compacité maximale :

- Les centres des sphères du troisième plan sont positionnés à la verticale des centres des sphères du premier plan, cet empilement est noté -A-B-A-B- :

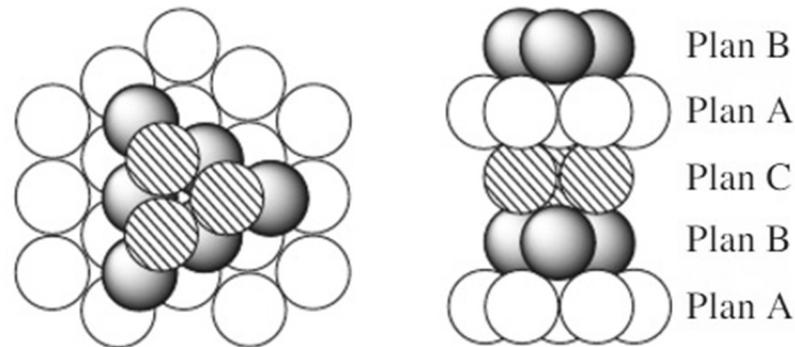


Empilement A-B-A-B-A-B

3) Cristaux métalliques

2) Principe de construction des assemblages compacts

- Les centres des sphères du 3^{ème} plan sont positionnés à la verticale du centre des interstices C formés par trois sphères contiguës du plan A et à la verticale du centre des interstices B formés par trois sphères contiguës du plan B. Les centres des sphères de ce plan C se trouvent ainsi à la verticale des centres des interstices formés par trois sphères contiguës du plan A mais non recouverts par les sphères du plan B, cet empilement est noté -A-B-C-A-B-C- :



Empilement A-B-C-A-B-C

3) Cristaux métalliques

2) Principe de construction des assemblages compacts

Dans les métaux purs, ces deux types de succession de plans atomiques simples (de densité surfacique maximale en atome) sont observés :

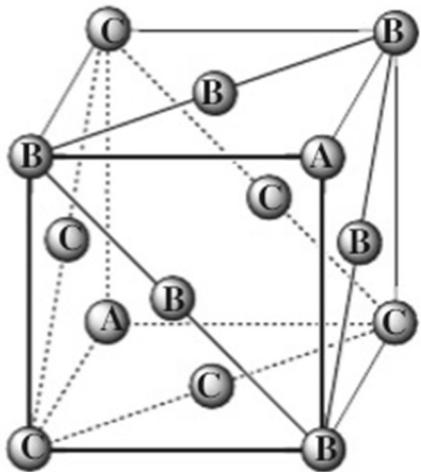
- (A)–(B)–(C)–(A)–(B)–(C)–(A)–(B)–(C)–(A)–(B)–(C)
- (A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)

Ces principes de construction des assemblages compacts permettent de former deux structures : la structure cubique faces centrées (enchaînement ABCABC) et la structure hexagonale compacte (enchaînement ABAB).

3) Cristaux métalliques

3) Structure cubique faces centrées (cfc)

La structure cubique faces centrées résulte d'un empilement infini de plans A, B et C selon la grande diagonale du cube.



Plan A, B, C et maille *c.f.c.*

* Maille

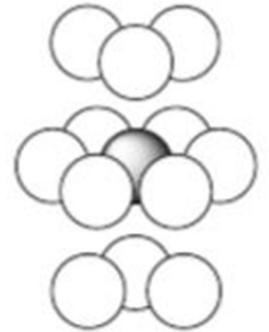
La structure cubique faces centrées ne comporte pas de maille primitive, la maille de structure utilisée est un cube d'arête a ; c'est une maille multiple de multiplicité $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ car les atomes au sommet sont partagés par 8 mailles et ceux au centre des faces par 2 mailles.

3) Cristaux métalliques

3) Structure cubique faces centrées (cfc)

* Coordinence

Dans la structure c.f.c. la coordinence d'un atome est égale à 12 puisque l'atome possède 6 voisins au sommet de l'hexagone dont il occupe le centre et trois dans les plans supérieur et inférieur, d'où : M/M = [12]



* Condition de tangence et compacité

La structure c.f.c. étant compacte, les atomes de rayon r sont tangents selon la diagonale d'une face de longueur $a\sqrt{2}$, ainsi $4r = a\sqrt{2} \Leftrightarrow a = 2\sqrt{2}r$ avec a la longueur d'une arête.

La compacité de la structure c.f.c. est donc :

$$C = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{(2\sqrt{2}r)^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi}{(2\sqrt{2})^3} \approx 0,74$$

3) Cristaux métalliques

3) Structure cubique faces centrées (cfc)

* Sites cristallographiques :

La structure c.f.c. est donc composée de 26% de vide susceptible d'accueillir d'autres motifs. Pour déterminer les possibilités d'insertion dans le cristal, il est nécessaire d'effectuer le recensement des sites cristallographiques disponibles et de déterminer leur taille. Les structures compactes c.f.c. (et également h.c.) comportent 2 types de sites, les sites octaédriques et les sites tétraédriques.

Site octaédrique :

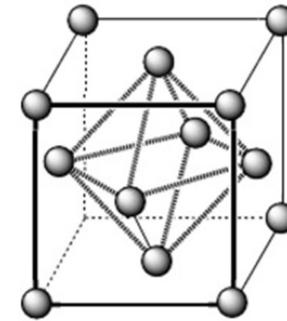
Les sites octaédriques (sites O) correspondent au volume disponible entre six atomes formant un octaèdre. La structure c.f.c. comporte quatre sites octaédriques par maille. Ils sont positionnés au centre et sur les arêtes de la maille.

3) Cristaux métalliques

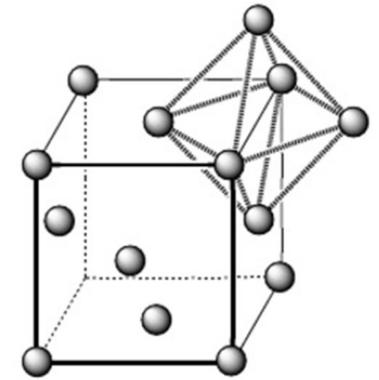
3) Structure cubique faces centrées (cfc)

Le site octaédrique du centre appartient en propre à la maille et ceux des arêtes (12 au total) sont partagés avec les 4 mailles voisines ; ce dénombrement correspond donc à :

$$Z_O = 1 + 12 \frac{1}{4} = 4 \text{ sites octaédriques par maille}$$



Site octaédrique central



Site octaédrique latéral

On appelle habitabilité la valeur maximale du rayon d'une sphère que l'on peut placer au centre de la cavité (octaédrique ou tétraédrique) sans déformer la structure.

Dans un réseau c.f.c. de paramètre de maille a , les atomes A de rayon r_A sont tangents selon la diagonale d'une face : $4r_A = a\sqrt{2} \Rightarrow a = 2\sqrt{2}r_A$ (1).

On cherche le rayon du « plus gros atome » B qui puisse s'insérer dans un site O.

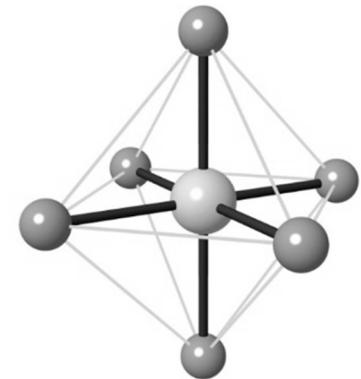
3) Cristaux métalliques

3) Structure cubique faces centrées (cfc)

Or 2 atomes A seront tangents avec cet atome B suivant un côté du cube :
 $2r_B + 2r_A = a$ (2)

En combinant les relations (1) et (2), on a :

$$2r_B + 2r_A = 2\sqrt{2}r_A \Leftrightarrow r_B = \sqrt{2}r_A - r_A \Leftrightarrow r_B = (\sqrt{2} - 1)r_A$$
$$r_B = 0,414r_A$$



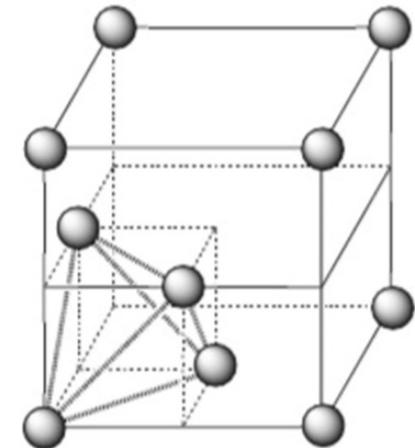
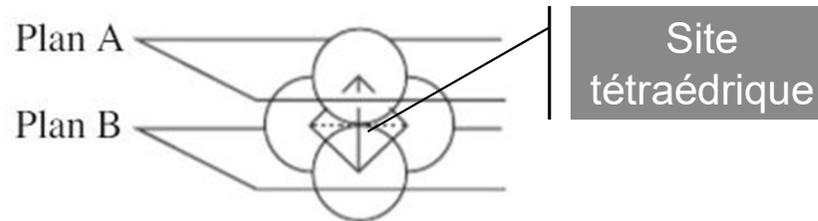
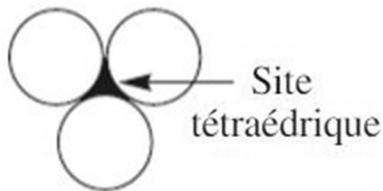
Donc un atome B de rayon r_B présentant un rapport $\frac{r_B}{r_A} > 0,414$ ne pourra pas occuper un site octaédrique sans déformer le réseau c.f.c. d'atomes A.

3) Cristaux métalliques

3) Structure cubique faces centrées (cfc)

Site tétraédrique :

Les sites octaédriques (sites T) correspondent au volume disponible entre 3 atomes formant un tétraèdre. La structure c.f.c. comporte 8 sites tétraédriques par maille. La maille cubique peut être divisée en 8 petits cubes d'arête $a/2$ et de grande diagonale $\frac{a\sqrt{3}}{2}$.



$$Z_T = 8 \times 1 = 8 \text{ sites/maille}$$

3) Cristaux métalliques

3) Structure cubique faces centrées (cfc)

Dans un réseau c.f.c. de paramètre de maille a , les atomes A de rayon r_A sont tangents selon la diagonale d'une face : $4r_A = a\sqrt{2} \Rightarrow a = 2\sqrt{2}r_A$ (1).

On cherche le rayon du « plus gros atome » B qui puisse s'insérer dans un site T.

Or 2 atomes A seront tangents avec cet atome B suivant la grande diagonale d'un petit cube : $2r_B + 2r_A = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ (2)

En combinant les relations (1) et (2), on a :

$$2r_B + 2r_A = 2\sqrt{2} \times \frac{\sqrt{3}}{2} r_A \Leftrightarrow r_B + r_A = \frac{\sqrt{6}}{2} \Leftrightarrow r_B = \left(\frac{\sqrt{6}}{2} - 1 \right) r_A$$
$$r_B = 0,225r_A$$



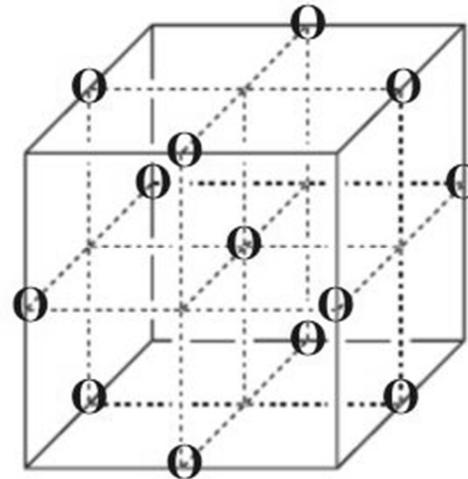
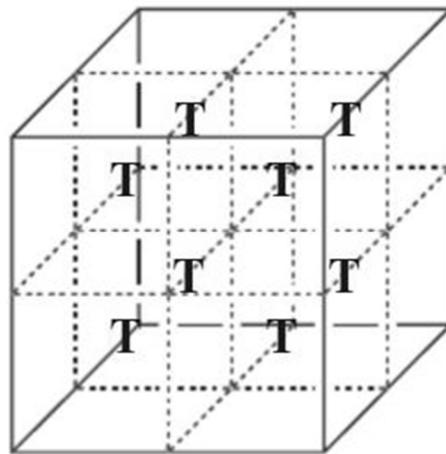
Donc un atome B de rayon r_B présentant un rapport $\frac{r_B}{r_A} > 0,225$ ne pourra pas occuper un site octaédrique sans déformer le réseau c.f.c. d'atomes A.

3) Cristaux métalliques

3) Structure cubique faces centrées (cfc)

Bilan sur les sites cristallographiques :

Une règle simple pour le dénombrement des sites est la suivante : la maille d'un assemblage compact contient un nombre de sites octaédriques égal au nombre d'atomes de la maille et un nombre de sites tétraédriques égal au double du nombre d'atomes de la maille.



3) Cristaux métalliques

3) Structure cubique faces centrées (cfc)

* Masse volumique

La disposition régulière des atomes dans le cristal permet de calculer la masse volumique d'un métal à partir des paramètres de maille, c'est le rapport de la masse des atomes contenus dans la maille par le volume de la maille :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot a^3} \Leftrightarrow a = \sqrt[3]{\frac{Z \cdot M}{N_A \cdot \rho}}$$

Avec Z la multiplicité des atomes, M la masse molaire, N_A le nombre d'Avogadro et a le paramètre de maille.

3) Cristaux métalliques

3) Structure hexagonale compacte (hc)

La structure hexagonale compacte résulte d'un empilement infini de plans A et B suivant l'axe vertical. La maille de la structure hexagonale compacte est un prisme droit à base losange (formé de deux triangles équilatéraux). Néanmoins pour décrire usuellement la structure hc, cette maille est le plus souvent remplacée par un prisme droit à base hexagonale. Ce prisme droit correspond à une maille multiple d'ordre 3.

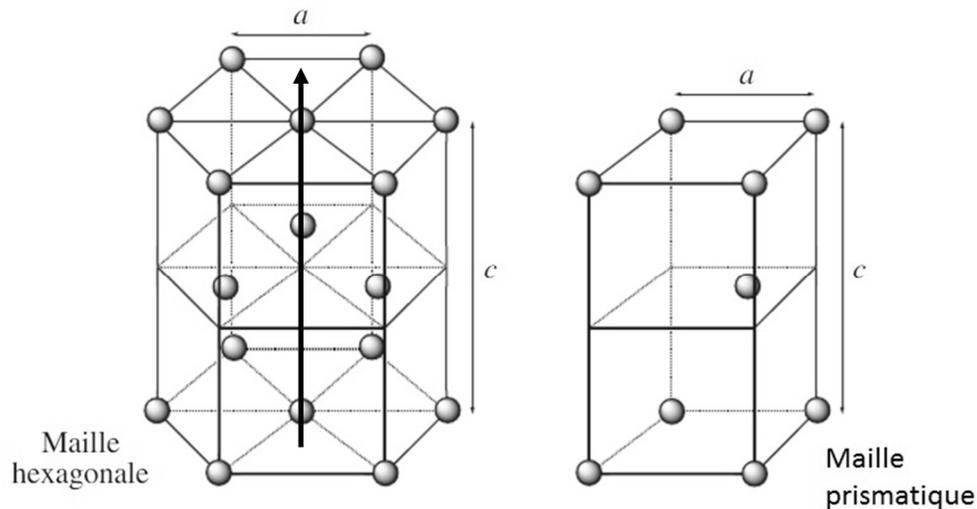


FIGURE 11.31 – Mailles de l'empilement *h.c.*

Calcul de la multiplicité :

Les 12 atomes des sommets comptent pour 1/6

$$Z = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 \times 1 = 6$$

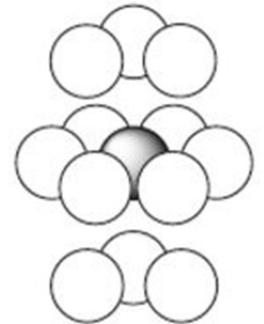
3) Cristaux métalliques

3) Structure hexagonale compacte (hc)

La maille prismatique comporte un nombre d'atomes égal au tiers de celui de la maille hexagonale : $Z = 4 \times \frac{1}{12} + 2 \times \frac{1}{6} + 1 \times 1 = 2$.

Détermination de la coordinence :

La coordinence d'un atome de la structure h.c. est égale à 12 puisque l'atome possède six voisins au sommet de l'hexagone dont il occupe le centre et trois dans les plans supérieur et inférieur.



Détermination de la condition de tangence :

Soit les paramètres de maille a (longueur de l'arête de la base hexagonale) et c (hauteur du prisme).

3) Cristaux métalliques

3) Structure hexagonale compacte (hc)

Les atomes de rayon r_A sont tangents dans le plan compact, donc $a = 2r_A$.

Dans un hc idéal, on a la relation admise $\frac{c}{a} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \Leftrightarrow c = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} a$.

Détermination de la compacité :

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi r_A^3}{a^2 \cdot c \cdot \sin 120^\circ} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3 \cdot \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \cdot \sin 120^\circ} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi}{8 \cdot \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \cdot \sin 120^\circ} \approx 0,74$$

Soit 74% du volume occupé par les motifs.

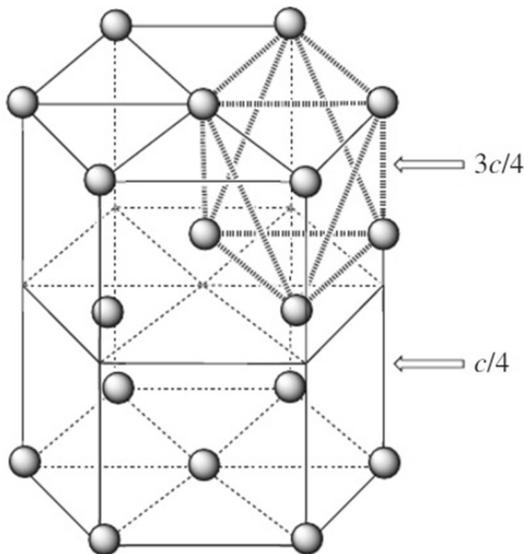
Rq : La compacité de la structure h.c. est identique à celle de la structure c.f.c., ce qui est cohérent avec le fait que ces deux structures obéissent au même principe de construction : celui de la compacité maximale.

3) Cristaux métalliques

3) Structure hexagonale compacte (hc)

Les sites cristallographiques

Dans la structure h.c., il existe 6 sites octaédriques par maille hexagonale ; ils appartiennent tous en propre à la maille :



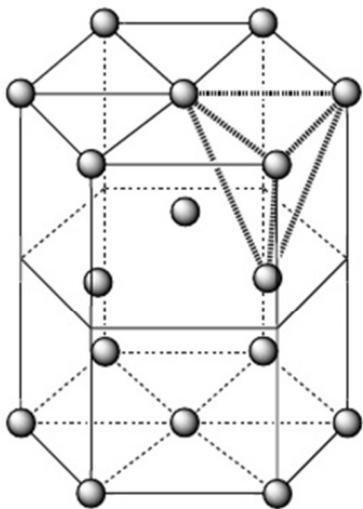
Site octaédrique dans la structure *h.c.*

Trois sites octaédriques se trouvent dans le plan de cote $\frac{3c}{4}$ et trois autres sites octaédriques dans le plan de cote $\frac{c}{4}$. L'habitabilité de ces sites est la même ($r_o \approx 0,414r_{\text{atome}}$) que celle des sites octaédriques de la structure c.f.c.

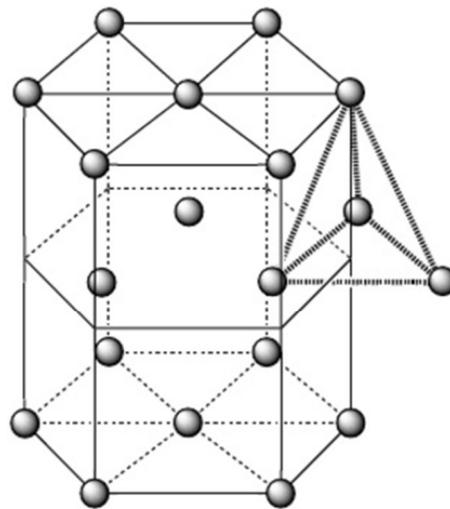
3) Cristaux métalliques

3) Structure hexagonale compacte (hc)

La maille de la structure h.c. possède 12 sites tétraédriques par maille. Huit appartiennent en propre à la maille et 12 sont sur les arêtes de la maille donc partagés avec trois mailles voisines, soit $8 + 12(1/3)=12$.



Site tétraédrique propre

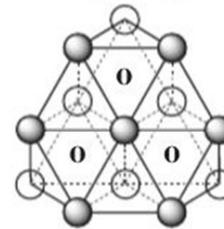


Site tétraédrique partagé

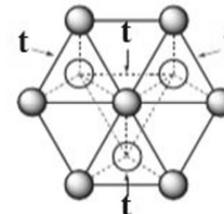
Sites tétraédriques dans la structure h.c.

L'habitabilité de ces sites est la même ($r_t \approx 0,225r_{\text{atome}}$) que celle des sites tétraédriques de la structure c.f.c.

Sites octaédriques

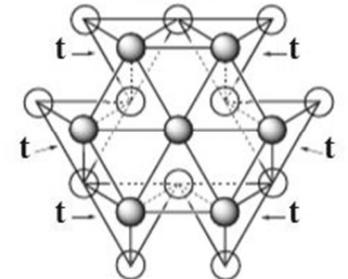


Propres



Sites tétraédriques

Partagés



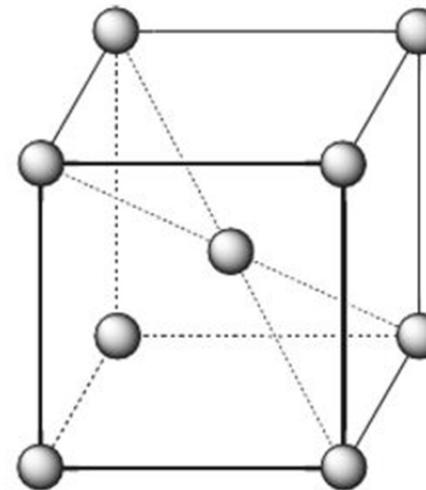
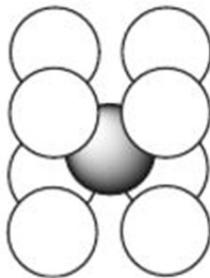
● Atomes formant la base de la maille (plan A)

○ Atomes du plan B

3) Cristaux métalliques

4) Assemblage non compact : Structure cubique centrée (cc)

La structure c.c. est une structure non compacte, c'est un cube qui comporte $Z = \frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$ motifs par maille. La coordinence d'un atome est égale à 8, l'atome du centre de la maille est au contact des atomes des sommets de la maille. Chaque atome d'un sommet est au contact de 8 atomes au centre des mailles contiguës, les atomes des sommets et des centres des mailles ont donc la même coordinence, d'où : M/M = [8].



3) Cristaux métalliques

4) Assemblage non compact : Structure cubique centrée (cc)

Condition de tangence :

Les motifs de rayon r sont tangents selon la grande diagonale du cube de cote a , d'où $4r = a\sqrt{3} \Leftrightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}}r$.

Calcul de la compacité :

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}r\right)^3} = Z \frac{\frac{4}{3}\pi}{\frac{64}{3\sqrt{3}}} = 2 \times \frac{4}{3}\pi \times \frac{3\sqrt{3}}{64} \approx 0,68$$

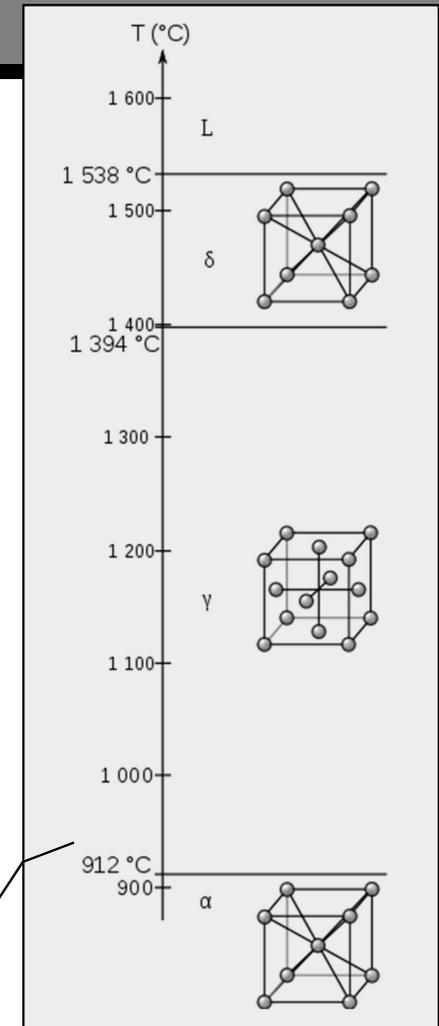
La structure c.c. ne comprend pas de sites octaédriques et tétraédriques réguliers en raison du mode d'empilement non compact.

3) Cristaux métalliques

5) L'allotropie

Certains métaux (le scandium, le titane, le fer, le zirconium, le molybdène, le baryum ...) sont susceptibles de se présenter sous différentes variétés allotropiques. Un métal peut subir une transformation de son réseau sous l'effet de la température, ainsi le titane est hexagonal compact en dessous de 882 °C et adopte, au-dessus de cette température, une structure cubique centrée. Un autre exemple est celui du fer pur qui existe sous différentes formes allotropiques : le fer α qui est la forme stable à température ambiante (jusqu'à 910 °C) présente une structure cubique centrée, le fer γ , forme stable entre 910 et 1350 °C présente quand à lui une structure cubique faces centrées.

Variétés
allotropiques du
fer



3) Cristaux métalliques

6) Les alliages

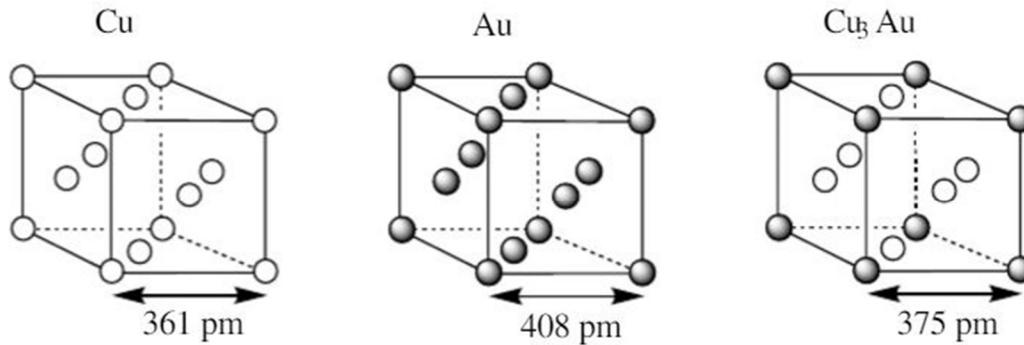
Beaucoup de métaux donnent lieu à la formation d'alliages, par exemple le laiton qui est un alliage de cuivre et de zinc, le bronze, alliage de cuivre et d'étain. Bien que ces alliages présentent souvent des structures compactes comme les métaux, il existe cependant des composés pour lesquels l'empilement de sphères de rayons différents conduit à des structures nouvelles dont les propriétés physico-chimiques peuvent être mises à profit en mécanique, électricité. . . Nous n'examinerons ici 2 types d' alliages simples : les alliages de substitution et les alliages d'insertion.

Les alliages de substitution : formule brute : $A_{1-x}B_x$

Les alliages de substitution correspondent au mélange de deux métaux possédant la même structure cristalline à l'état pur. Ils sont observés lorsque leurs rayons atomiques ne diffèrent pas trop (moins de 15 %) et que leurs électronégativités sont voisines. Ceci est le cas pour l'alliage cuivre/or : ces deux métaux existent sous la forme c.f.c. et leurs alliages sont également des structures c.f.c..

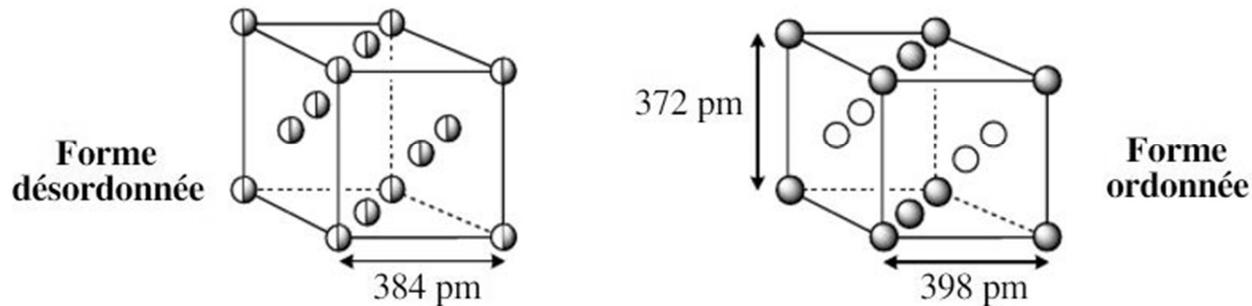
3) Cristaux métalliques

6) Les alliages



Structure *c.f.c.* du cuivre, de l'or et de l'alliage Cu_3Au

La substitution d'atomes d'or dans le cuivre peut conduire à des structures dans lesquelles les atomes des deux métaux sont disposés au hasard dans la maille (seul le rapport entre les espèces reste constant) ou bien de façon régulière. Ainsi un alliage CuAu peut exister sous deux formes, une forme désordonnée dans laquelle la maille est cubique, une forme ordonnée dans laquelle la maille est quadratique.



3) Cristaux métalliques

6) Les alliages

En première approximation, pour une solution solide totale, le paramètre de maille du réseau de l'alliage varie linéairement avec la composition atomique :

$$a_{A_{1-x}B_x} = aA(1 - x) + aBx$$

Les alliages d'insertion : formule brute : AB_x

Si dans une solution solide, des atomes de l'élément B viennent s'insérer dans les sites interstitiels du réseau d'atome A, alors on obtient un alliage d'insertion de formule générale AB_x . Ils apparaissent lorsqu'un des atomes est nettement plus petit que l'autre.

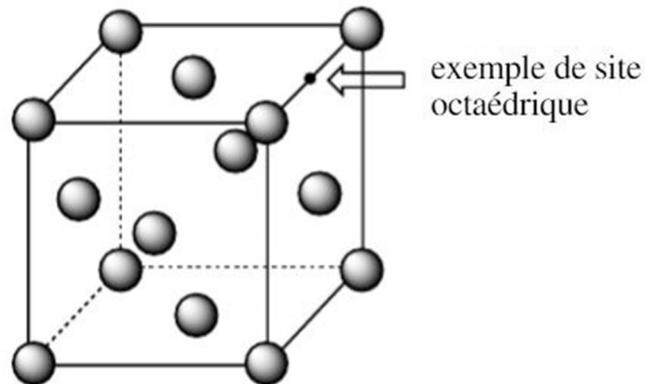
Les alliages d'insertion ont une grande importance technique et industrielle : tous les aciers et toutes les fontes sont des alliages d'insertion fer-carbone (Fe-C). La teneur en carbone inséré est comprise entre 0 et 2 % en masse pour les aciers. Lorsque la teneur en carbone inséré est supérieure à 2 % en masse, l'alliage fer-carbone est qualifié de fonte.

3) Cristaux métalliques

6) Les alliages

Exemple :

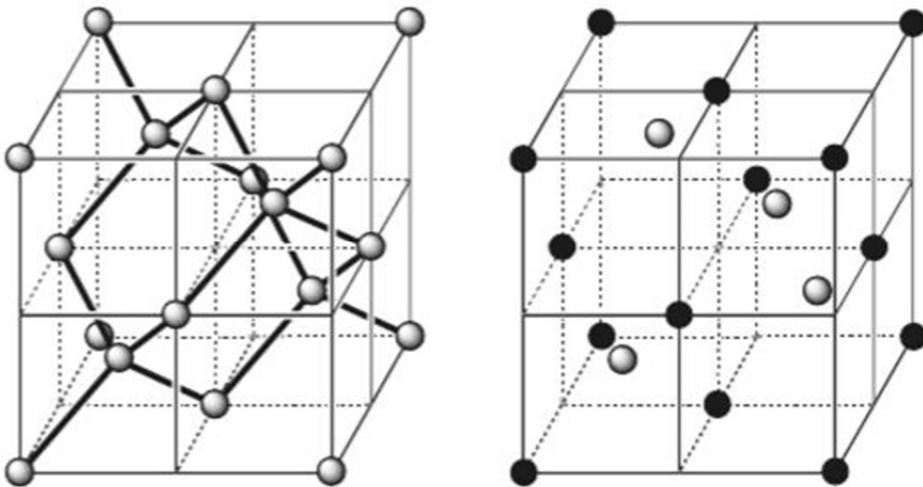
L'austénite est un alliage fer-carbone à faible teneur en carbone (acier). Dans cet alliage, le fer adopte une structure cubique à faces centrées, avec remplissage aléatoire d'un douzième des sites octaédriques de la structure. L'acier austénitique est stable à haute température.



4) Cristaux covalents

1) Le diamant

La structure de la maille du diamant peut être rapprochée d'une maille c.f.c. possédant un atome de carbone sur chaque nœud du réseau et dans lequel la moitié des sites tétraédriques de la maille sont occupés par des atomes de carbone ; les sites tétraédriques occupés sont positionnés de manière alternée dans la maille.



RQ : Les atomes de carbone de la structure c.f.c. dans le diamant ne constituent pas un assemblage compact. Si tel était le cas, les sites tétraédriques dont le rayon d'habitabilité est de $0,225r_a$ ne permettraient pas l'insertion d'atomes de carbone sans une déformation importante de la structure

Multiplicité :

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times 1 = 8$$

4) Cristaux covalents

1) Le diamant

Coordinance :

Dans le diamant, chaque atome de carbone est lié à 4 autres atomes de carbone, chacun de ces atomes étant au centre d'un tétraèdre défini par les 4 plus proches voisins ; la coordinance des atomes de carbone dans le diamant est : C/C =[4].

Propriétés physiques :

La structure tridimensionnelle du carbone diamant au sein de laquelle les atomes sont associés par des liaisons très énergétiques explique certaines propriétés physiques remarquables :

- une température de fusion très élevée ($\Theta_F > 3550$ °C en atmosphère inerte);
- une dureté très élevée (10 sur l'échelle de dureté de MOHS, valeur la plus élevée, le diamant raye tous les autres corps et n'est rayé par aucun) ;

4) Cristaux covalents

1) Le diamant

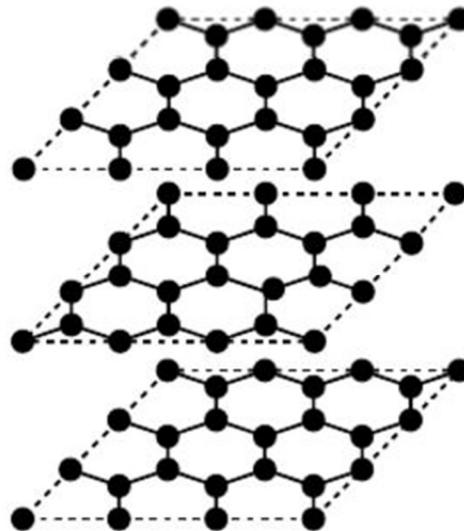
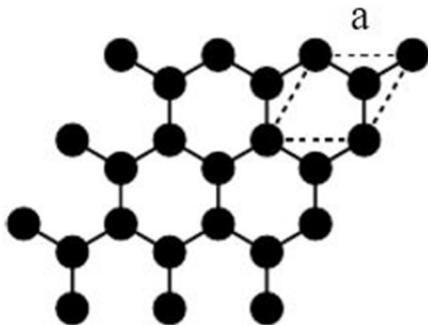
- un très faible coefficient de dilatation volumique $1,06 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- une conductivité électrique très faible (10^{-14} - $10^{-16} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui fait du diamant un isolant (les électrons de la structure ne sont pas mobiles) ;
- une conductivité thermique exceptionnelle (entre 1000 et $2600 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, un métal comme le cuivre possède une conductivité thermique de $390 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), liée aux vibrations cohérentes des atomes de la structure ; le diamant paraît froid au toucher.

D'autres solides covalents possèdent la même structure : le silicium ($a = 543 \text{ pm}$), le germanium ($a = 565,7 \text{ pm}$), l'étain gris ($a = 649,1 \text{ pm}$) mais pas les mêmes propriétés mécaniques ou électriques.

4) Cristaux covalents

2) Le graphite

Dans le graphite α , la forme la plus commune, les atomes de carbone sont disposés selon des plans parallèles avec une alternance de type AB.



La maille du graphite est hexagonale, les paramètres sont $a = 245,1 \text{ pm}$; $c = 670,8 \text{ pm}$.

Comme c/a est égal à 2,36, la structure n'est pas compacte. La maille contient $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} + 1 \times 1 = 4$ atomes par maille

4) Cristaux covalents

2) Le graphite

À la différence du diamant dans lequel le type de liaison entre les atomes de carbone est unique dans tout le cristal, le graphite met en jeu 2 types de liaison :

- des liaisons covalentes au sein des plans, plus courtes (141,5 pm) et plus solides que celles du diamant ;
- des liaisons de type VAN DER WAALS perpendiculairement aux plans, plus longues (335,4 pm) et moins solides que celles du diamant.

Cette anisotropie des liaisons entre atomes de carbone dans le graphite permet d'expliquer l'anisotropie de certaines propriétés physico-chimiques du graphite (la conductivité électrique notamment). D'autre part, la faible énergie des liaisons de VAN DER WAALS entre les plans explique leur aptitude à glisser les uns par rapport aux autres et ainsi le caractère lubrifiant du graphite.

5) Cristaux ionique

1) De manière générale

Les cristaux ioniques sont composés d'ions de signes contraires et leur interaction dans les cristaux ioniques est modélisée par :

- une interaction coulombienne entre ions dont l'énergie varie comme l'inverse de la distance entre ceux-ci, stabilisante lorsque les ions s'entourent d'ions de signe opposé ;
- une interaction répulsive à très courte distance, qui s'explique par le principe de PAULI ;

ces deux interactions conduisant à l'existence d'une distance d'équilibre. Les ions sont décrits comme des sphères dures chargées.

Pour avoir une contribution coulombienne stabilisante, chaque ion s'entoure d'un maximum d'ions de signe opposé, ces ions de signe différent étant alors en contact.

Les gros ions (les anions en règle générale) se groupent de manière compacte autour des petits ions (les cations en général) ; la proposition inverse n'est pas valable : en effet à égalité de charges, un petit ion exerce à sa périphérie un champ électrique plus intense qu'un gros ion. Ainsi les cations s'entourent d'un nombre maximal et ce nombre est fonction des tailles relatives des anions et des cations.

5) Cristaux ionique

2) Structure AB : introduction

En première approximation, le type structural adopté par un composé ionique constitué d'un anion et d'un cation dépend du rapport des rayons ioniques $\frac{r_+}{r_-}$. Il existe principalement 3 types de réseau ioniques AB cubiques :

- La maille c.c. de type CsCl
- La maille c.f.c. de type NaCl
- La maille c.f.c. de type blende ZnS

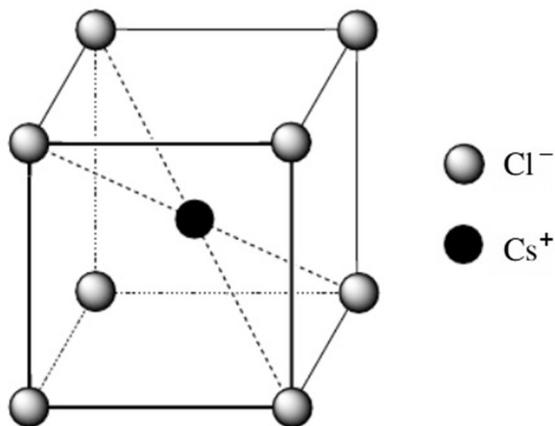
L'anion étant en général plus gros que le cation, on raisonne en général sur un réseau anionique dans lequel les cations occupent des sites cristallographiques.

5) Cristaux ionique

2) Structure AB : structure type CsCl

Dans une situation initiale pour laquelle $r_+ \approx r_-$, la structure stable de compacité maximale est du type chlorure de césium : chaque cation est au centre d'un cube dont les sommets sont occupés par des anions.

Ici l'ion césium occupe le centre de la maille et est entouré par huit ions chlorure qui occupent les sommets du cube. Chaque ion est entouré de huit voisins de signe contraire, la maille de structure contient un ion chlorure et un ion césium :



On a bien :

$$Z_{Cl^-} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ et } Z_{Cs^+} = 1 \times 1 = 1$$

Les positions de Cl⁻ et de Cs⁺ sont équivalentes (on peut aussi voir un réseau c.c. cationique de Cs⁺ dans lequel les ions Cl⁻ occupent les sites cubiques) donc les coordinences sont égales :

$$Cl^-/Cs^+ = [8] \text{ et } Cs^+/Cl^- = [8]$$

5) Cristaux ionique

2) Structure AB : structure type CsCl

Dans un cristal ionique, la condition de tangence cation-anion est toujours vérifiée, or dans les cristaux CsCl, les anions de rayon r^- sont tangents aux cations de rayon r^+ selon la diagonale du cube donc :

$$r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

A la limite, les ions qui constituent le réseau de base (les anions Cl^-) sont tangents entre eux, ici sont une arête, donc :

$$2r_- = a$$

Soit en combinant les 2 relations :

$$r_+ + r_- = 2r_- \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \Leftrightarrow r_+ + r_- = \sqrt{3}r_- \Leftrightarrow r_+ = (\sqrt{3} - 1)r_- \Leftrightarrow r_+ = 0,73r_-$$

Donc 0,73 est la valeur limite pour laquelle il y a les tangences anions-cations et anions-anions.

5) Cristaux ionique

2) Structure AB : structure type CsCl

Si le rapport est inférieur à cette valeur limite, les anions ne pouvant être encore plus proches (puisque tangents), c'est forcément la tangence cation-anion qui n'est plus vérifiée DONC en fait le cation n'est pas stable dans le site formé par les anions (bien sûr il peut entrer, mais il peut aussi sortir facilement).

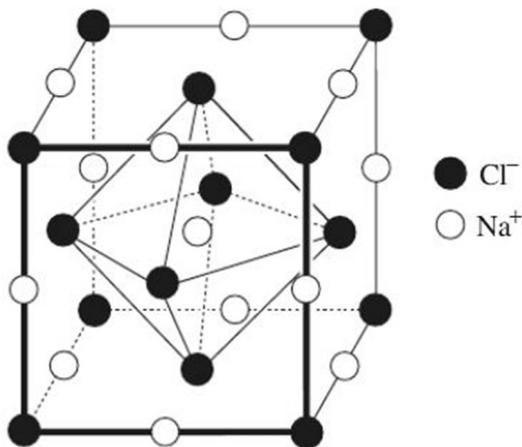
Conclusion : la condition de stabilité d'un cation en site cubique (coordination 8) est $\frac{r_+}{r_-} \geq 0,73$.

Bien sûr, si le rapport est trop supérieur à cette valeur, l'insertion des cations se ferait en cassant le réseau des anions.

5) Cristaux ionique

3) Structure AB : structure type NaCl

Le chlorure de sodium cristallise dans un réseau cubique faces centrées. Les ions chlorure occupent les nœuds du réseau et les ions sodium occupent le milieu des arêtes de la maille et le centre de la maille c'est-à-dire les sites octaédriques du réseau des anions. Chaque ion est entouré de six voisins de signe contraire, lesquels occupent les sommets d'un octaèdre dont il est le centre : c'est une coordinence octaédrique, les positions des ions Cl^- et Na^+ étant équivalentes : $\text{Cl}^-/\text{Na}^+=[6]$ et $\text{Na}^+/\text{Cl}^-=[6]$.



On a :

$$Z_{\text{Cl}^-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ et } Z_{\text{Na}^+} = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$$

On a bien sûr une stoechiométrie 4:4 (forcément car type AB).

5) Cristaux ionique

3) Structure AB : structure type NaCl

Dans un cristal ionique, la condition de tangence cation-anion est toujours vérifiée, or dans les cristaux NaCl, les anions de rayon r_- sont tangents aux cations de rayon r_+ selon une arête du cube donc :

$$r_+ + r_- = \frac{a}{2}$$

A la limite, les ions qui constituent le réseau de base (les anions Cl^-) sont tangents entre eux, ici sont la diagonale d'une face, donc :

$$2r_- = \frac{a\sqrt{2}}{2} \Leftrightarrow a = 2\sqrt{2}r_-$$

Soit en combinant les 2 relations :

$$r_+ + r_- = \frac{2\sqrt{2}r_-}{2} \Leftrightarrow r_+ = (\sqrt{2} - 1)r_- \Leftrightarrow r_+ = 0,41r_-$$

Donc 0,41 est la valeur limite pour laquelle il y a les tangences anions-cations et anions-anions.

5) Cristaux ionique

3) Structure AB : structure type NaCl

Si le rapport est inférieur à cette valeur limite, les anions ne pouvant être encore plus proches (puisque tangents), c'est forcément la tangence cation-anion qui n'est plus vérifiée DONC en fait le cation n'est pas stable dans le site formé par les anions (bien sûr il peut entrer, mais il peut aussi sortir facilement).

Conclusion : la condition de stabilité d'un cation en site octaédrique (coordination 6) est $\frac{r_+}{r_-} \geq 0,41$.

Bien sûr, si le rapport est trop supérieur à cette valeur, l'insertion des cations se ferait en cassant le réseau des anions.

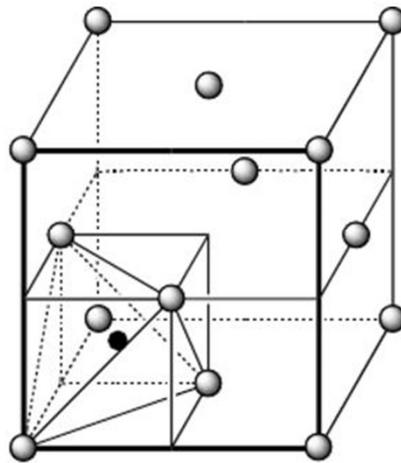
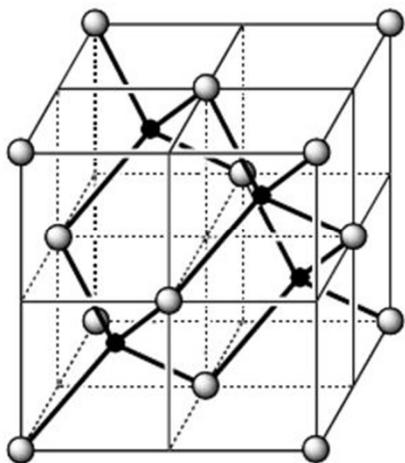
Mais parfois les valeurs du rapport r_+/r_- s'écartent notablement des domaines de stabilité déterminés précédemment ; le fluorure de potassium cristallise dans le système NaCl avec $r_+/r_- = 1$ alors que la limite r_+/r_- est de 0,73. Le critère géométrique n'est donc pas suffisant pour expliquer la stabilité des structures.

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

5) Cristaux ionique

4) Structure AB : structure type ZnS

La blende (sulfure de zinc) possède une structure voisine de celle du diamant. Elle cristallise dans un réseau cfc dont les nœuds sont occupés par les ions sulfure (S^{2-}), les ions zinc occupant la moitié des sites tétraédriques de la maille. Chaque ion est entouré de 4 voisins de signe contraire, lesquels occupent les sommets d'un tétraèdre dont il est le centre d'où les coordinences $S^{2-}/Zn^{2+} = Zn^{2+}/S^{2-} = [4]$ les positions de S^{2-} et Zn^{2+} étant équivalentes.



- S^{2-}
- Zn^{2+}

On a :

$$Z_{S^{2-}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$\text{et } Z_{Zn^{2+}} = 4 \times 1 = 4$$

On a bien sûr une stœchiométrie 4:4 (forcément car type AB).

5) Cristaux ionique

4) Structure AB : structure type ZnS

Dans un cristal ionique, la condition de tangence cation-anion est toujours vérifiée, or dans les cristaux ZnS, les anions de rayon r_- sont tangents aux cations de rayon r_+ selon la diagonale d'un petit cube donc :

$$r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

A la limite, les ions qui constituent le réseau de base (les anions S^{2-}) sont tangents entre eux, ici sont la diagonale d'une face, donc :

$$2r_- = \frac{a\sqrt{2}}{2} \Leftrightarrow a = 2\sqrt{2}r_-$$

Soit en combinant les 2 relations :

$$r_+ + r_- = \frac{2\sqrt{2}r_-\sqrt{3}}{4} \Leftrightarrow r_+ = \left(\frac{\sqrt{6}}{2} - 1\right)r_- \Leftrightarrow r_+ = 0,22r_-$$

Donc 0,22 est la valeur limite pour laquelle il y a les tangences anions-cations et anions-anions.

5) Cristaux ionique

4) Structure AB : structure type ZnS

Si le rapport est inférieur à cette valeur limite, les anions ne pouvant être encore plus proches (puisque tangents), c'est forcément la tangence cation-anion qui n'est plus vérifiée DONC en fait le cation n'est pas stable dans le site formé par les anions (bien sûr il peut entrer, mais il peut aussi sortir facilement).

Conclusion : la condition de stabilité d'un cation en site tétraédrique (coordinance 4) est $\frac{r_+}{r_-} \geq 0,22$.

Bien sûr, si le rapport est trop supérieur à cette valeur, l'insertion des cations se ferait en cassant le réseau des anions.

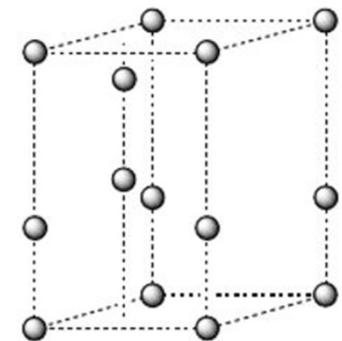
Ici encore, les valeurs expérimentales rassemblées montrent que le critère géométrique est insuffisant pour expliquer la stabilité de la structure blende pour tous les composés qui cristallisent selon ce type.

Cristal	HgS	AgI	CdS	CuCl	ZnS	CuI	BeS
r_+/r_-	0,54	0,52	0,51	0,42	0,40	0,35	0,20
a / pm	585	647	583	542	541	605	486

6) Cristaux moléculaires

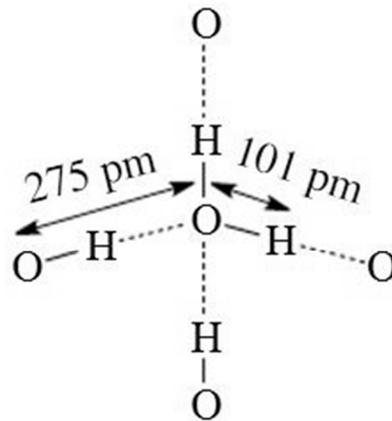
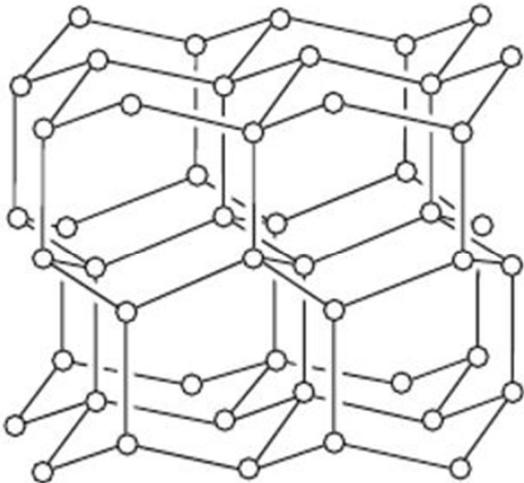
Les cristaux moléculaires sont des assemblages de molécules qui conservent leur individualité au sein du cristal, à la différence des cristaux métalliques, ioniques et covalents. Presque toutes les molécules organiques cristallisées appartiennent à ce type. L'énergie de cohésion provient de liaisons de type VAN DER WAALS et parfois de liaisons hydrogène. Les espèces simples, tels les gaz nobles, s'associent en assemblages compacts car elles possèdent la symétrie sphérique : le néon, l'argon, le krypton et le xénon cristallisent dans la structure c.f.c.. Les molécules diatomiques telles que H_2 , CO , N_2 s'associent dans des empilements h.c. à des températures où ces molécules tournent sur elles-mêmes.

Un exemple remarquable de cristal moléculaire est constitué par la glace I, forme cristallisée de l'eau à $0\text{ }^\circ\text{C}$ et à pression atmosphérique. Les molécules d'eau cristallisent dans une structure hexagonale, chaque molécule est liée à 4 voisins par des liaisons hydrogène : deux liaisons à partir des doublets non liants de l'atome d'oxygène et deux à partir des atomes d'hydrogène de la molécule.



6) Cristaux moléculaires

Chaque atome d'oxygène possède 2 atomes d'hydrogène proches et deux atomes d'hydrogène éloignés. Les angles $\widehat{O\ddot{O}O}$ sont très proches de $109,5^\circ$, alors que les angles $\widehat{H\ddot{O}H}$ sont de 105° .



Les liaisons hydrogène confèrent à la glace une grande énergie de cohésion qui peut être estimée à partir de l'enthalpie de sublimation de la glace. Cette enthalpie est de $50,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et chaque molécule est liée globalement par deux liaisons hydrogène. L'énergie de la liaison hydrogène dans l'eau peut être estimée à $25,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en considérant que la cohésion du solide n'est due qu'à ce seul facteur.

Pour les cristaux moléculaires en général, à mesure que la symétrie de la molécule qui constitue le cristal diminue, celle des cristaux diminue également ; ainsi, la plupart des molécules organiques cristallisent dans des organisations de basse symétrie (orthorhombique, monoclinique ou triclinique).