

Plan du cours cristallographie

introduction

I Bases de la cristallographie

I.1 Définitions

I.1.1 Maille

I.1.2 Multiplicité d'une maille

I.1.3 Compacité C (densité de remplissage)

I.1.4 Masse volumique du cristal

I.1.5 La coordinence

I.2. Classification des solides cristallins.....

II Cristaux métalliques

II.1 Structure cubique centrée (c.c)

II.1.1 Relation entre a et R

II.1.2 Indice de coordination (coordinence)

II.1.3 Compacité C

II.2 Structure cubique à faces centrées (cfc)

II.2.1 Description de la maille

II.2.2 Relation entre a et R

II.2.3 Coordinence

II.2.4 Compacité

II.3 Structure hexagonale compact (hc)

II.3.1 Description de la maille

II.3.2 Relation entre a et c

II.3.3 Coordinence

II. 3.4 Compacité

II.4 Sites octaédriques et tétraédriques

II.4.1 Solutions solides d'insertion ou de substitution

II.4.2 Sites octaédriques

II.4.3 Sites tétraédriques

III Cristaux ioniques

III.1 Structure de chlorure de césium CsCl type (8,8)

III.2 Structure de chlorure de sodium NaCl type (6, 6)

III.3 Structure de la blende ZnS ,type (4,4)

III.4 Structure de fluorure de calcium,type (8,4)

IV Cristaux covalents

IV.1 Molécule bidimensionnelle : Structure du graphite

IV.2 Molécule tridimensionnelle : Structure du diamant

V Cristaux moléculaires

V.1 Cristaux moléculaires de Van der Waals

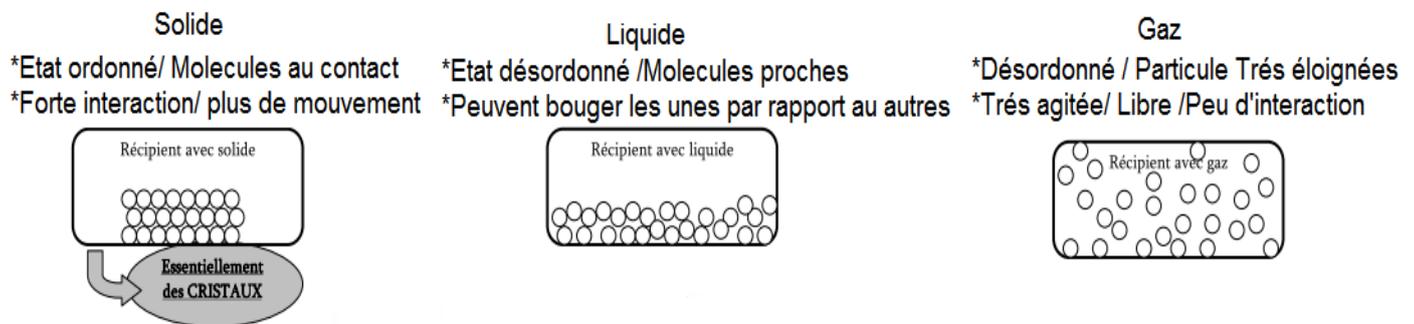
V.2 Cristaux moléculaires à liaison hydrogène

introduction

La chimie minérale est la science qui décrit des corps simples et des composés de tous les éléments autres que le carbone, ainsi que des molécules très simples contenant un seul atome de carbone (oxydes de carbone, carbonates, cyanures ...). Nous parlons de chimie minérale car, à l'origine, les corps étudiés venaient du règne minéral. On l'appelle parfois chimie inorganique, par opposition à la chimie organique qui se limite aux composés carbonés présents en abondance dans les règnes végétal et animal.

*La matière existe sous trois formes essentielles : solide, liquide ou gazeuse.

L'état solide constitue l'un des états physiques de la matière. Contrairement au gaz, le solide possède un volume propre. De même, il possède une forme propre contrairement au liquide.



➤ **L'état solide** est caractérisé par un volume et une forme fixées, les espèces constituant le solide occupent les unes par rapport aux autres des positions invariables. On distingue deux formes différentes de solides :

* **Les solides cristallisés** : ils se présentent dans la nature ou au laboratoire sous la forme de polyèdres, solides géométriques limités par des faces planes. Ce sont des cristaux de quartz (SiO_2), de blende (ZnS), de cuivre (Cu), de glace (H_2O) etc... Ces solides sont caractérisés par des températures de fusion T_{fus} correspondant au passage à l'état liquide.

* **Les solides amorphes** : ils sont obtenus par refroidissement rapide d'un liquide, ils adoptent la forme qu'on leur donne. Contrairement aux cristaux, ils n'ont pas de température de fusion nette, leur chauffage provoque leur ramollissement jusqu'à l'état liquide.

La différence essentielle entre ces deux types de solides provient du fait qu'un **cristal est constitué par la répartition périodique dans deux ou trois dimensions d'un motif toujours identique formé d'atomes, d'ions ou de molécules, alors que dans un amorphe les motifs sont liés entre eux d'une manière irrégulière et suivant les lois du hasard.**

2-Classification des solides cristallins

**Il existe différents types de cristaux que l'on classe d'après la nature de la liaison chimique assurant leur cohésion : métalliques (Fer), ioniques (Chlorure de sodium : NaCl), covalents (Carbone), moléculaires (eau).

- les cristaux métalliques (Na , Fe , Cu ...).
- les cristaux ioniques (NaCl , CsCl , CaF_2 ...).
- les cristaux covalents (carbone à l'état graphite et diamant, Si , Ge ...).
- Les cristaux moléculaires

Entité	cristal	Liaison
Atome métallique	métallique	métallique
Atome non métallique sauf gaz rare	covalent	covalente
Ion	ionique	ionique
Molécules ou gaz	moléculaire	VDW ou hydrogene

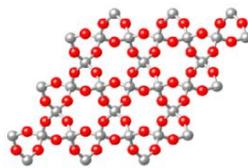
Exemples sur les cristaux



(émeraude à gauche, rubis au milieu, améthyste à droite)

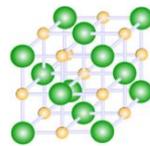
Quartz

- Silicium
- Oxygène



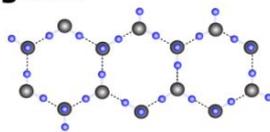
Cristal de sel

- Chlore (Cl)
- Sodium (Na⁺)



Cristal de glace

- Oxygène
- Hydrogène



● On utilise aussi le terme « **structure cristalline** » pour décrire un cristal physique réel.

Lorsqu'un corps pur peut exister à l'état solide sous plusieurs variétés cristallines on dit qu'il présente le phénomène d'allotropie**. On retrouve ce phénomène pour tous types de cristaux : métalliques (Fe_α Fe _γ), ioniques (diverses variétés de ZnS), covalents (carbone graphite et diamant) et moléculaires (nombreuses variétés de glace suivant les conditions de température et de pression).

Cristallographie : Description géométrique de la disposition dans l'espace des éléments (atomes, ions ou molécules) étant considérés comme constituant un cristal. Ces éléments sont des particules sphériques.

I Bases de la cristallographie

I.1. Définitions:

***Réseau**: il est constitué d'une infinie de points se déduisant les uns des autres par des translations qui sont des trois vecteurs a, b, c. chaque nœud (point) a le même environnement que ses voisins.

***Noeud** : il correspond au sommet d'un parallélépipède construit à partir des trois vecteurs de base.

***Motif** : c'est le contenu d'une maille ; sa répétition périodique et spatiale doit permettre de reconstituer l'ensemble du cristal.

*Si le motif contient qu'une seule entité : la maille est simple ; s'il en contient deux : la maille est d'ordre deux.

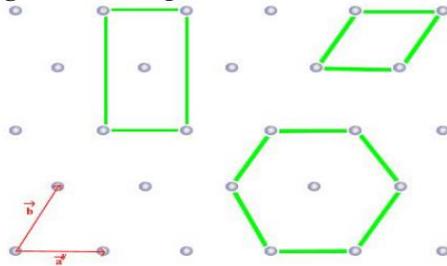
*Si une entité est commune à n mailles, elle n'appartient à la maille considérée que pour 1/n.

***Structure Cristalline** = L'arrangement périodique des atomes dans le cristal. Il peut être décrit en associant à chaque nœud du réseau un groupe d'atomes appelé le **MOTIF**.

exp:

Il fait référence à une structure périodique même quand l'unité de base n'est pas un objet physique mais un autre ensemble de points. Les nœuds d'un réseau en nid d'abeilles **bidimensionnel**, ne constituent pas un réseau de Bravais.

$a_1=a_2=a$ et $\phi = 120^\circ$ avec un motif à deux points. **CRISTAL = RESEAU + MOTIF**



(a) rectangle, (b) parallélogramme, (c) hexagone.

réseau bidimensionnel

I.1.1. Maille : plus petite forme tridimensionnelle(édifice) pouvant engendrer ou reconstituer par périodicité tout le cristal ; son volume est $V = (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}$,

- la nature, le nombre et les positions des atomes formant cet édifice.

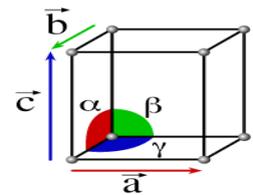
- les longueurs des arêtes a, b, c ;

- les angles α, β, γ

exp; maille cubique Les angles entre ces vecteurs sont α, β et γ .

- α est l'angle entre les vecteurs \vec{b} et \vec{c}
- β est l'angle entre les vecteurs \vec{a} et \vec{c}
- γ est l'angle entre les vecteurs \vec{a} et \vec{b}

α, β, γ et a, b, c sont appelés paramètres de maille.



I.1.2. Multiplicité ou Population: Nombre de motif appartenant à la maille (noté N pour la suite)

→ Nombre de sphères (atomes ou ions) appartenant à la maille élémentaire (Certaines sont partagées).

I.1.3. Compacité : $C = \text{volume occupé par les motifs} / \text{volume de la maille}$.donc ; $C = N * \frac{4/3\pi r^3}{V_{\text{maille}}}$

où N est le nombre d'entités par maille(population), r le rayon des entités(atome ou ion) supposées sphériques

I.1.4. Masse volumique : $\rho = \frac{N * M}{N_A * V_{\text{maille}}}$ où M est la masse molaire des entités,

N_A le nombre d'Avogadro $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

I.1.5. La coordinence: Nombre de plus proches voisins équidistants pour un atome donné..

I.2. Classification des solides cristallins.....

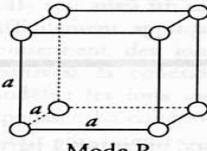
***Les Réseaux Cristallins** (réseaux de Bravais)

Des études de symétrie amènent à définir sept systèmes cristallins. Suivant la répartition des nœuds dans la maille, il existe 4 modes de réseau : primitif (P), centré (ou Intérieur I), faces centrées (F), bases centrées (S). Les modes de répétition peuvent s'inscrire dans une classification en 7 systèmes cristallins et 4 modes, la combinaison des 4 modes avec les 7 systèmes cristallins donne les 14 réseaux:

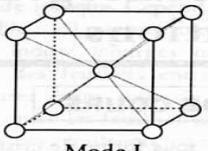
Tableau IV- Les 7 systèmes cristallins

Système	Longueurs des vecteurs directeurs des axes	Angles entre les axes
Cubique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Quadratique ou tétragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Orthorhombique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$
Triclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \neq \gamma=120^\circ$
Rhomboédrique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$

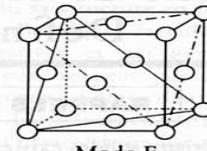
Les 14 réseaux de Bravais (systèmes cristallins)



Mode P

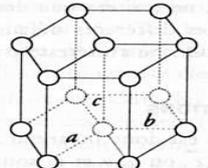


Mode I

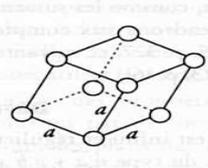


Mode F

Système cubique
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



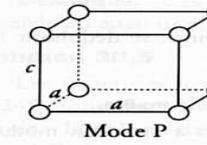
Mode P



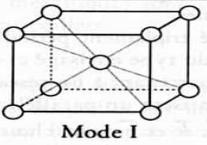
Mode P

Système hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$

Système rhomboédrique
 $a = b = c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

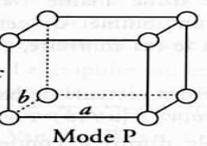


Mode P

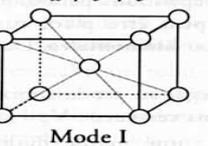


Mode I

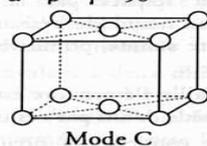
Système quadratique
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



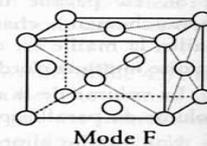
Mode P



Mode I



Mode C



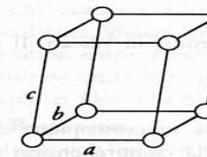
Mode F

Système orthorhombique
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

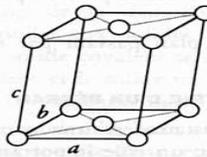
Système monoclinique
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta \neq 90^\circ$

$$\alpha = |\widehat{(\vec{b}, \vec{c})}|$$

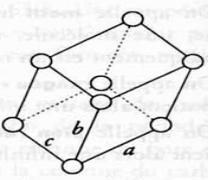
$$\beta = |\widehat{(\vec{a}, \vec{c})}| \quad \gamma = |\widehat{(\vec{a}, \vec{b})}|$$



Mode P



Mode C

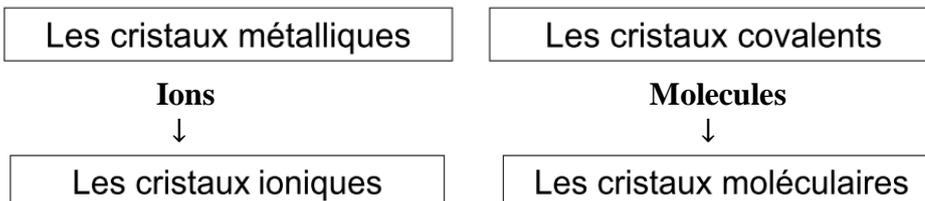


Mode P

Système triclinique
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Les particules constituantes peuvent être

↙ *atomes* ↘



II-LES CRISTAUX METALLIQUES :

Formés d'atomes de métal, les métaux à l'état solide sont constitués de cristaux dans lesquels la cohésion est assurée par une liaison d'un type particulier appelée liaison métallique. (dans un cristal métallique les électrons de valence des atomes sont délocalisés dans tout le cristal. Le métal peut être considéré comme un réseau régulier d'ions positifs assimilés à des sphères tangentes, baignant dans le nuage de leurs électrons de valence. L'ensemble reste constamment neutre. les réseaux métalliques sont : *Réseau cubique centré, *Réseau cubique faces centrées *Réseau hexagonal compact

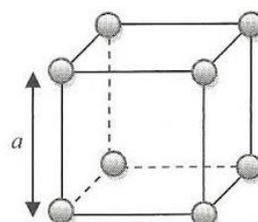
Exemples de métaux cristallisant dans les structures CFC et /ou HC

- Al, Cu, Ag, Au, Pb, Pt, Fe... présentent une structure CFC.
- Be, Hg, Ca, Zn, Cd, La... cristallisent avec une structure HC.

Les deux structures CFC et HC sont très proches. La différence des énergies correspondant à ces deux structures est très faible d'où parfois le phénomène d'allotropie. C'est la structure CFC qui correspond à l'énergie la plus grande.

II.1 L'empilement cubique Simple

Dans une structure **cubique simple** représentée ci-dessous, les atomes sont tangents sur les arêtes. Il y a un seul atome par maille



Nombre de motif appartenant en propre à la maille(multiplicité)

8: atomes aux sommets comptant chacun pour 1/8

la maille: $N = \frac{1}{8} * 8 = 1$

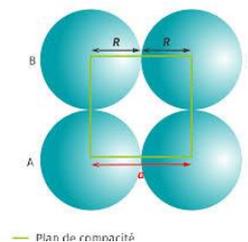


Rayon métallique r : $2r = a$ (les atomes sont tangents selon l'arête du cube.

Coordination=4

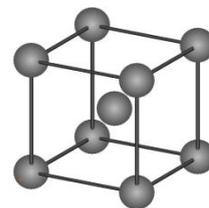
• $C = \frac{V_{occupé\ par\ les\ sphres}}{V_{totale\ de\ la\ maille}} \rightarrow C = \frac{v_{occupé}}{v_{maille}} = \frac{1*(4/3\pi r^3)}{(a)^3} = 0.52$

• $\rho = \left(\frac{m}{v}\right) = \frac{1*(m)_{motif}}{a^3}$



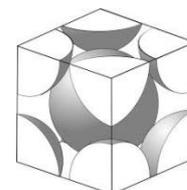
II-2.L'empilement Cubique centré :

Dans une structure **cubique centrée** représentée ci-dessous, les atomes sont tangents sur la grande diagonale du cube

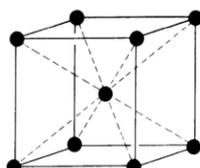


Nombre de motif appartenant en propre à la maille(multiplicité):

- 1 atome placé au sommet du cube est commun à 8 cubes, il compte donc pour 1/8 ème pour chaque cube or il y a 8 sommets dans un cube.
- 1 atome placé au milieu du cube : $N8*1/8+1=2 =2$ atomes/maille.



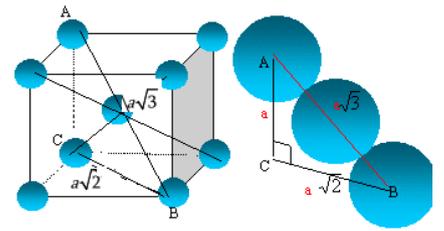
Coordination=8:(un atome au centre entouré de 8atomes les plus proches voisins



attention : les 2 couches A et B sont remplies différemment : dans les 2 couches, les atomes sont alignés les uns derrière les autres et les atomes de la couche B sont situés au-dessus des trous laissés par les atomes de la couche A .**onc** ;

$$4r = a\sqrt{3} \Rightarrow r = a\sqrt{3}/4.$$

*les atomes sont tangents selon la grande diagonale du cube



$$C = \frac{V_{\text{occupé par les sphères}}}{V_{\text{totale de la maille}}} \rightarrow C = \frac{v_{\text{occupé}}}{v_{\text{maille}}} = \frac{2*(4/3\pi r^3)}{(a)^3} = 0.68$$

$$\rho = \left(\frac{m}{v}\right) = \frac{2*(m)\text{motif}}{a^3}$$

II-3-empilement CFC (cubique faces centrées)

Dans une structure **cubique à faces centrées**

représentée ci-dessous, les atomes 8 atomes sur les sommets +des atomes au centre de chaque face(6faces).

les atomes sont tangents suivant la diagonale de faces

. Il y a 4 atome par maille

Nombre d'atomes appartenant en propre à la maille CFC (N)

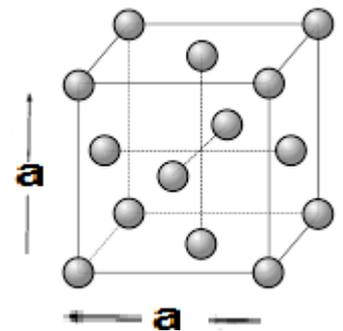
• 1 atome placé au sommet du cube et commun à 8 cubes , il compte donc pour 1/ 8 ème pour chaque cube or il y a 8 sommets dans un cube.

• 1 atome placé au milieu d'une face d'un cube est commun à 2 cubes , il compte donc pour 1/ 2 pour chaque cube or il y a 6 faces dans un cube.

Donc le nombre réel

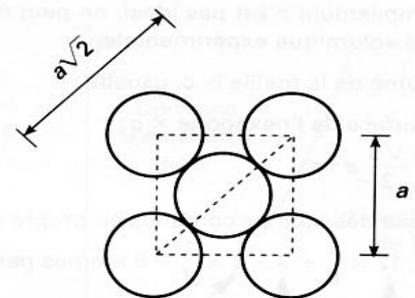
d'atomes présents à l'intérieur de chaque cube de cette structure est :

$$N = 8*1/8 + 6*1/2 = 4.$$

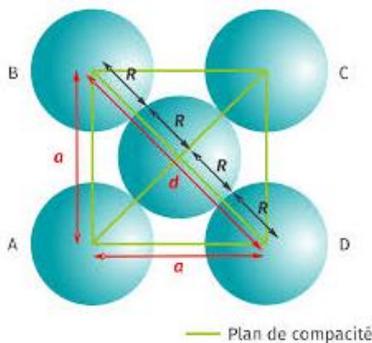


c) Schéma d'une face du cube élémentaire.

On remarque que les atomes sont tangents suivant la diagonale d'une face et non suivant l'arête.



Rayon métallique r:

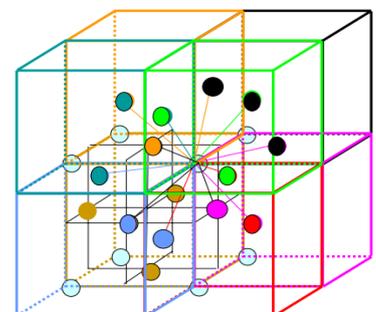


d) La diagonale d'une face a comme longueur $a\sqrt{2}$, elle contient quatre rayons atomiques, d'où :

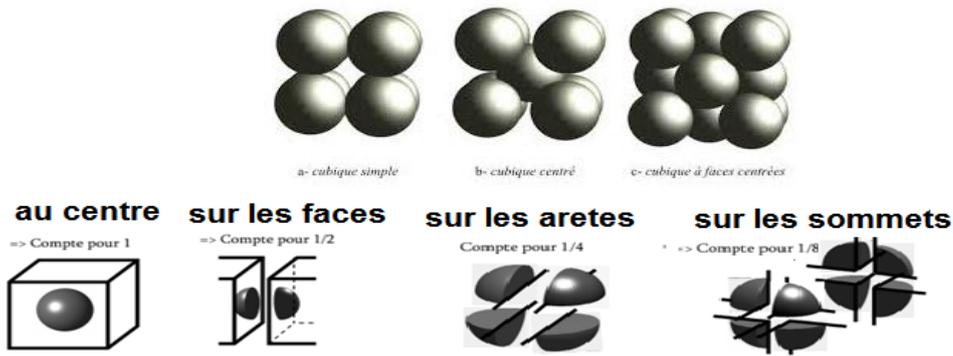
$$4r = a\sqrt{2} \text{ ou } r = \frac{a\sqrt{2}}{4}.$$

* **Compacité C;** V atomes contenus dans la maille = $4* 4/3\pi r^3 / V_{\text{maille}}$ avec $V_{\text{maille}} = a^3 \rightarrow$
 ***C** = $V_{\text{atomes}}/V_{\text{maille}} = 1/6 \pi\sqrt{2} = 0,74 \Rightarrow 74\%$ de la maille est réellement occupée par les atomes ; les vides sont appelés **sites intersticiels**.

La Coordinence : **C= 12** (une sphère est tangente à 12 autres
 Nombre de plus proches voisins à égale distance d'un atome donné .12
 atomes à $d=a\sqrt{2}/2$



En résumé



III Existence de sites interstitiels:

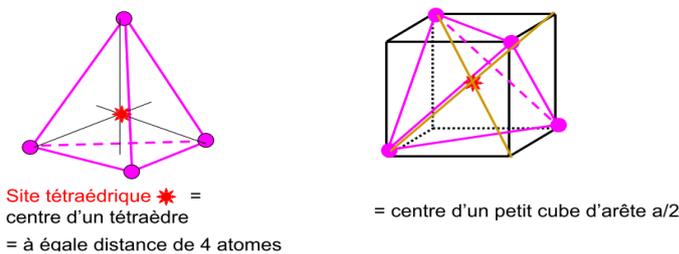
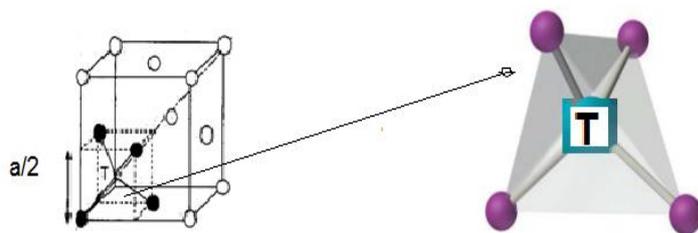
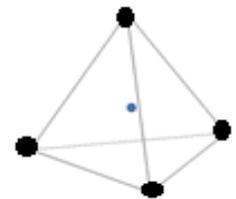
Dans le modèle d'assemblage de sphères dures en contact on ne peut pas remplir tout l'espace d'une maille ($C < 1$). Dans ce volume perdu on peut définir des cavités ou des sites, lieux où l'on pourra éventuellement placer d'autres atomes.

On s'intéresse aux nombres de sites tétraédriques et octaédriques des réseaux cubique cubique à faces centrées formés d'un seul type d'atomes de rayon r

III.1 Sites tétraédriques T:

On appelle site tétraédrique, noté T, une cavité située au centre d'un tétraèdre régulier défini par 4 atomes en contact.

ils sont délimités par 4 atomes constituant un tétraèdre régulier : Un site tétraédrique correspond à un petit cube d'arête $a/2$, \Rightarrow Donc il y a 8 sites T par maille CFC.

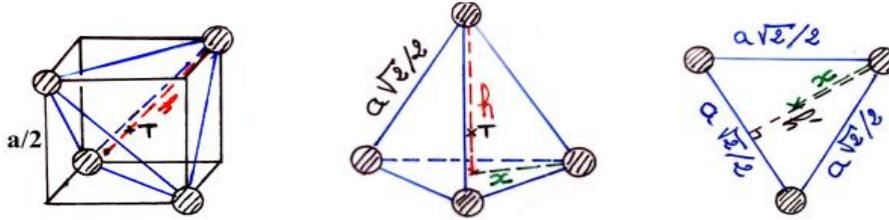


les relations donnant la dimension de ces sites dans la structure

Réseau	Cubique centré	Cubique à faces centrées
Nombre de sites par maille	12 Sites T	8 Sites T
Taille du site	$\left(\frac{\sqrt{5}}{3} - 1\right) \times r$	$\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1\right) \times r$

Conditions géométrique d'insertion

Soit r_T le rayon maximal de l'atome T que l'on peut insérer dans un site tétraédrique d'une structure CFC cad au centre de gravité du tétraèdre délimité par 4 atomes voisins:



Soient h la hauteur du tétraèdre et h' la hauteur du triangle équilatéral représentant chacune une des 4 faces du tétraèdre.

$$r_T + r = \frac{3h}{4} \quad (1) \quad h^2 + x^2 = \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 = \frac{a^2}{2} \quad (2) \quad x = \frac{2h'}{3} \quad (3)$$

$$h'^2 + \left(\frac{1}{2} \frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 = \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 \quad (4) \quad \Rightarrow \quad h' = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \quad (5)$$

$$(3) + (5) \quad \Rightarrow \quad x = \frac{2}{3} \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (6)$$

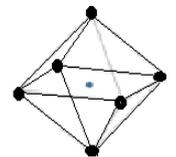
$$(2) + (6) \quad \Rightarrow \quad h^2 + x^2 = h^2 + \frac{a^2}{6} = \frac{a^2}{2} \quad \Rightarrow \quad h = \frac{a\sqrt{3}}{3} \quad (7)$$

h correspond donc à un tiers de la diagonale du cube d'arête a .

$$(1) + (7) + (a\sqrt{2} = 4r) \quad \Rightarrow \quad r_T = 0.225r \quad \text{ou} \quad r_T / r = 0.225$$

III.2 Sites octaédriques O:

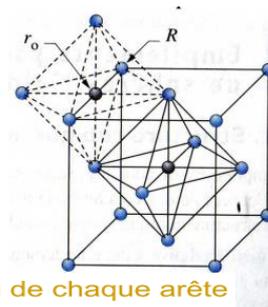
On appelle site octaédrique, noté O, une cavité située au centre d'un octaèdre régulier défini par 6 atomes en contact. Par exemple les centres des faces d'un cube forment un octaèdre régulier.



ils sont délimités par 6 atomes constituant un octaèdre régulier :

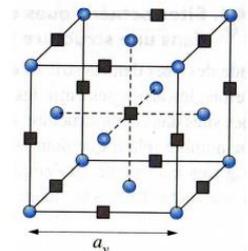
Il y a : * 1 site O au centre de la maille .

12 sites au centre de chaque arête (figure en dessous)
mais une arête est commune à 4 cubes \Rightarrow donc il y a
 $1 + 12/4 = 4$ sites O / maille CFC.



1 au centre du cube + 1 au milieu de chaque arête

$$1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ sites octaédriques/maille cfc}$$

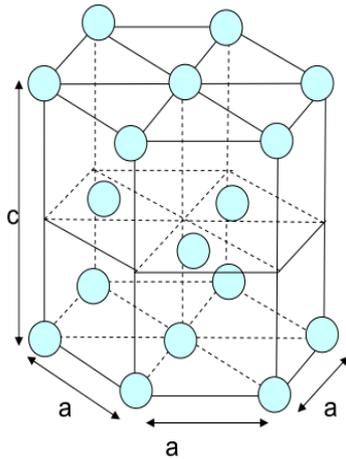


les relations donnant la dimension de ces sites dans la structure

Réseau	cubique à faces centrées	
Nombre de sites par maille	8 Sites T	4 sites O
Taille du site	$\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1\right) \times r$	$(\sqrt{2} - 1) \times r$

Soit r_O le rayon maximal de l'atome O que l'on peut insérer dans un site octaédrique d'une structure CFC cad au centre du carré, de côté $a\sqrt{2}/2$, formé par 4 des 6 atomes formant l'octaèdre: $r_O + r = a/2$ et $a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow r_O = 0.414r$ ou $r_O / r = 0.414$

II-3 Empilement HC (hexagonal compact) :



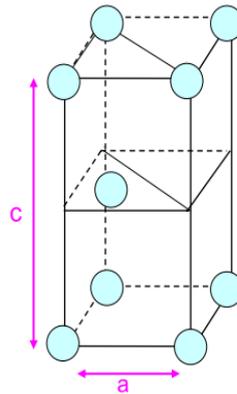
Nombre d'atomes par maille hexagonale:

1 atome à chaque sommet : $12 \times \frac{1}{6}$
 1 atome au centre des 2 bases : $2 \times \frac{1}{2}$
 3 atomes à $c/2$: 3×1

= 6 atomes / maille



OU



Paramètres de la maille

a: arêtes des bases hexag
 c: Hauteur du prisme

Nombre d'atomes par prisme droit à base losange:

1 atome à chaque sommet : $\frac{1}{12} \times 4 + \frac{1}{6} \times 4$ ou $8 \times \frac{1}{8}$
 1 atome à $c/2$: 1

= 2 atomes / maille élémentaire

maille triple (Le prisme droit à base hexagonale) **maille simple** (Le prisme droit à base losange)
 hexagonale : $a = b$ et $c = 2h$ et angle $(a \wedge b) = 120^\circ$ les autres sont égaux ($\alpha = \beta = 90^\circ$)

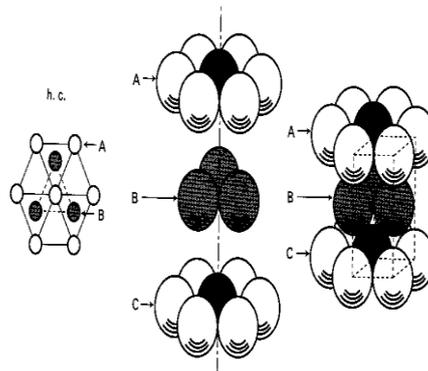
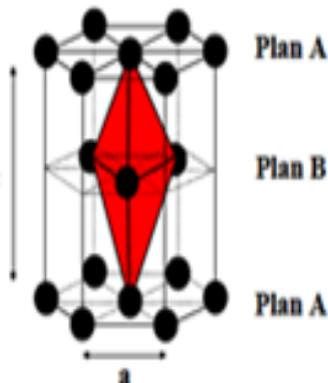
$N = 6$ (aux sommets : $12 \times \frac{1}{6} = 2$; la moitié inférieure de l'atome individualisé sur la figure est partagée entre 3 mailles, $2 \times \frac{1}{2} = 1$ (sur les centres de bases partagées avec les mailles au dessus et dessous de celle qui est dessinée et au centre du prisme : **3 atomes**

on raisonne par rapport a la maille élémentaire = $\frac{1}{3}$ de maille triple $N = \frac{1}{12} \times 4 + \frac{1}{6} \times 4 + 1 = 2$

Les atomes sont tangents selon l'arête de l'hexagone : $a = 2r$

""maille prisme à base losange = 1/3 de maille triple ""

empilement AB : il n'y a que 2 couches A et B.



rayon métallique r : Les atomes sont tangents selon l'arête de l'hexagone : $a = 2r$

g) compacité est pour la maille triple, $c = \frac{6 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{3\sqrt{2}a} = 0.74$

le même raisonnement sur le 1/3 de maille

Coordinance=12 : réparties en;

- * 6 atomes dans le même plan,
- * 3 atomes en dessous
- * 3 atomes au dessus (figure suivante)



masse volumique: $\rho = \left(\frac{\text{masse}}{\text{volume}}\right)_{\text{maille}}$

Remarque

1- la maille prisme à base losange renferme 2 atomes

2- $AJ = h/2$; $BC = DE = EB = AC = AD = AB = d = 2R$

Triangle ABJ: $h/2 = \sqrt{d^2 - BJ^2}$ (*)

$BJ = BH \times 2/3$ (*)

Triangle BCD: $BH = \sqrt{d^2 - (d/2)^2}$ (*)

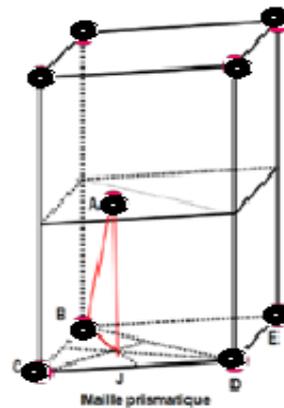
Les 3 relations (*) $\rightarrow h = \sqrt{8/3} \times d \rightarrow k = \sqrt{8/3}$

3- Nombre d'atomes par pseudo-maille (1/3 de maille hexagonale)

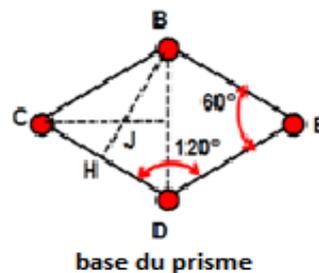
$$N = 4 \times 1/6 + 4 \times 1/12 + 1 = 2 \text{ atomes par maille.}$$

$$C = \frac{N \cdot V_{\text{occupé}}}{V_{\text{maille prisme à base losange}}} = \frac{2 \cdot 4/3 \pi R^3}{h \cdot d^2 \cdot \sqrt{3/2}}$$

$$h = \sqrt{8/3} \cdot d \text{ et } d = 2R \Rightarrow C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$



$$V = \sqrt{2} a^3$$



Alliages

Beaucoup de métaux donnent lieu à la formation d'alliages. Un alliage est un produit métallique obtenu par adjonction d'un ou plusieurs éléments à un métal ; ils constituent des solutions solides et donc constituent une seule phase.

Les alliages sont obtenus par : **insertion et substitution**

• **alliage d'insertion** : Ils apparaissent lorsqu'un des atomes est nettement plus petit que l'autre. Celui-ci peut se loger dans un site du réseau-hôte sans entraîner une déformation trop importante. Les alliages d'insertion les plus fréquents sont issus d'un arrangement de type cubique à faces centrées pour le réseau-hôte, les atomes d'insertion sont disposés dans les sites octaédriques de cette structure. Par exemple le carbure de tungstène est un alliage très résistant utilisé pour les outils de

coupe mécanique. **> un non métal B se place dans les sites de la structure cristalline du métal A ; il faut alors que $r_B < r_O$ ou r_T de la structure cristalline de A.**

• **alliage de substitution** : Ils correspondent au mélange de deux métaux possédant la même structure à l'état pur. **> des atomes B ont pris la place de qq atomes de A / maille de A ; il faut que $r_B \approx r_A$ et que A et B cristallisent suivant le même empilement.** Ils sont observés lorsque leur rayons atomiques sont proches (à moins de 15%) et leurs électronégativités voisines. C'est le cas de l'alliage or/cuivre CuAu .exp: **Ex de l'or à 18 carats : dans 24 g d'or, il y a 18 g d'atomes d'Au et 6 g d'atomes de Cu ce qui correspond à un mélange équimolaire d'atomes dans un réseau CFC.**

*Alliages à connaître : acier (Fe-C), laiton (Zn-Cu), bronze (Cu-Sn)

III - CRISTAUX IONIQUES

III-1. Modélisation

On pourra décrire un cristal ionique, structure électriquement neutre, de la manière suivante : les cations viennent occuper des sites interstitiels du réseau cubique formé par les anions, ou réciproquement. Les ions sont considérés comme des sphères de rayon r^- pour les anions et r^+ pour les cations.

La cohésion du cristal ionique est assurée par les forces électrostatiques d'attraction et de répulsion entre les ions : les anions sont tangents aux cations et les ions de même signe ne sont pas tangents.

NaCl n'est pas une molécule ! c'est un solide constitué d'ions = solide ionique Longueur de la liaison ionique : $d = r^+ + r^-$ Liaison très énergétique : 800 kJ/mol de nature électrostatique (attraction entre ions de signes opposés et répulsion entre ions de même signe).

On note énergie réticulaire Eret l'énergie interne de la réaction : $MX(s) \rightarrow M^+(g) + X^-(g)$

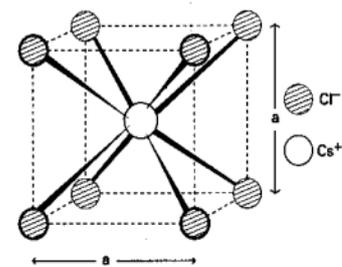
En fait Eret = $\Delta_r U^\circ(0K) = \Delta_r H^\circ(0K)$ valeur calculée par cycles enthalpiques.

- Les ions sont considérés sphériques sans déformation du nuage électronique de l'anion sous l'effet du champ du cation (anion polarisable).
- L'anion en général plus gros impose le réseau et les cations plus petits occupent les sites interstitiels.

III-2. Structure cristallines

III.2.1 Structure CsCl (Chlorure de Césium)

- les ions Cl⁻ cristallisent suivant un système cubique
- l'ion Cs⁺ occupe le centre de ce cube
- On peut intervertir les 2 ions
- nombre d'ions Cl⁻ par maille : $1/8 * 8 = 1$
- nombre d'ions Cs⁺ par maille : 1 au centre du cube.
- coordinence : (8/8) (pour un ion, elle correspond au nombre de voisins de signe opposé placés à la plus petite distance ; on indique la coordinence du cation puis celle de l'anion)



relation entre rayons ioniques et a : Un cation et un anion sont tangents suivant la grande diagonale du cube : En combinant toutes les formules, on trouve que pour qu'un cristal ionique ait pour modèle le chlorure de césium, il existe une condition sur le rapport des rayons ioniques

rem : pour CsCl, $r^+ / r^- = 169/181 = 0,934$ (rayons en pm)

• Compacité C: $V_{ions} = 4/3 \pi r^+{}^3 + 4/3 \pi r^-{}^3$ $V_{maille} = a^3$ $C = V_{ions}/V_{maille} = 0,68$ (pour CsCl)

Pour les solides ioniques, la compacité dépend de la valeur des rayons ioniques.

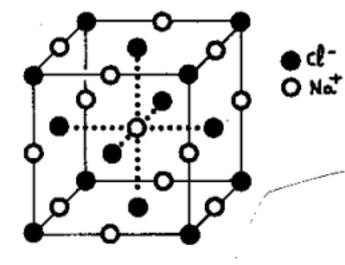
• Masse volumique $\rho = \text{masse (ions d'une maille)}/V_{maille} = (M_{Cs^+} + M_{Cl^-}) / (a^3)$ $M_{Cs} = 133,9 \text{ g/mol}$, $M_{Cl} = 35,45 \text{ g/mol}$ et $a = 404 \text{ pm}$ donc $\rho = 4240 \text{ kg/m}^3$

III.3. 2 Structure NaCl (Chlorure De sodium)

- les ions Cl⁻ cristallisent suivant un système CF
- les ions Na⁺ occupent tous les sites O
 - nombre d'ions Cl⁻ par maille : $1/8 * 8 + 1/2 * 3 = 4$
 - nombre d'ions Na⁺ par maille : $1 + 1/4 * 12 = 4$

coordinence : (6/6)

• Compacité C $V_{ions} = 4 * (4/3 \pi r^+{}^3 + 4/3 \pi r^-{}^3)$ $V_{maille} = a^3$ $C = V_{ions}/V_{maille} = 0,64$

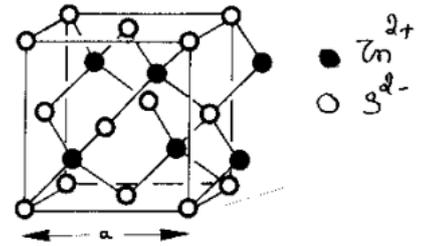


a pour

• **Masse volumique** ρ : $\rho = \text{masse (ions d'une maille)} / V_{\text{maille}} = 4 * (M_{\text{Na}^+} + M_{\text{Cl}^-}) / (a^3) M_{\text{Na}} = 23 \text{ g/mol}$, $M_{\text{Cl}} = 35,45 \text{ g/mol}$ pour NaCl : $\rho = 2164 \text{ kg/m}^3$

2.3. Structure ZnS blende (sulfure de zinc, variété blende)

- les ions S^{2-} (sulfures) cristallisent suivant un système CFC
- les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites T



• nombre d'ions S^{2-} par maille : $1/8 + 1/2 * 6 = 4$

• nombre d'ions Zn^{2+} par maille: 4 dans la moitié des sites tétraédriques.

• coordinence :(4/4)

• **relation entre rayons ioniques** et a : Un cation et un anion sont tangents suivant le quart de la grande diagonale du cube :

• **stabilité de la structure** :

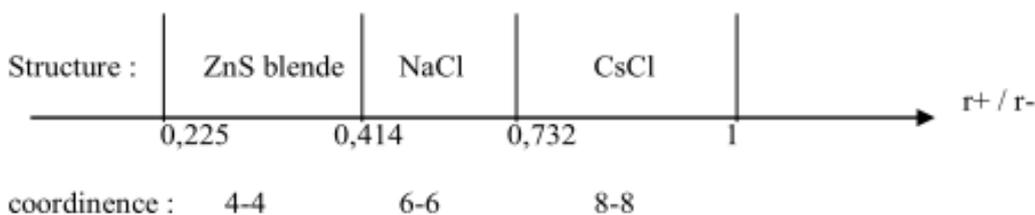
- il n'y a pas de chevauchement entre anions suivant la diagonale d'une face :
- En combinant toutes les formules, on trouve que pour qu'un cristal ionique ait pour modèle ZnS blende, il existe une condition sur le rapport des rayons ioniques :

rem : pour ZnS, $r_+ / r_- = 74/184 = 0,402$ (rayons en pm)

• Compacité $C = 4 * (4/3 \pi r_+^3 + 4/3 \pi r_-^3) / V_{\text{maille}} = a^3$. pour ZnS : $a = 596 \text{ pm}$ et $C = V_{\text{ions}} / V_{\text{maille}} = 0,525$

• Masse volumique ρ : $\rho = \text{masse (ions d'une maille)} / V_{\text{maille}} = 4 * (M_{\text{Zn}} + M_{\text{S}}) / (a^3) M_{\text{Zn}} = 65,37 \text{ g/mol}$, $M_{\text{S}} = 32,06 \text{ g/mol}$ pour ZnS : $\rho = 3058 \text{ kg/m}^3$

RESUME POUR LES STRUCTURES DU TYPE AB :



Conclusion : les cristaux étudiés sont des modèles ; il suffit de calculer le rapport r_+ / r_- pour un solide ionique inconnu et suivant la valeur trouvée, vous en déduisez la structure modèle.

III-3. Stabilité d'une structure

• Dans une structure cristalline, la plus petite distance entre deux atomes (ou ions) est égale à la somme de leurs rayons. • La condition de stabilité d'une structure consiste à trouver l'encadrement du rapport des rayons atomiques (ioniques) pour que le réseau de Bravais soit stable (Energie de cohésion minimale, Chapitre 6: Cohésion des solides). Si le rapport change, l'énergie du système augmente considérablement conduisant ainsi à un changement de la coordinence et, par la suite un changement du réseau de Bravais.

Par exemple pourquoi le chlorure de sodium NaCl cristallise dans un réseau cubique à faces centrées et non dans un réseau cubique simple type CsCl? ■ Dans le cas d'un réseau cubique simple type CsCl où les cations et les anions se touchent le long de la diagonale sans que les plus gros ne se recouvrent partiellement, le rapport entre les rayons du cation et de l'anion vérifie:

$$\sqrt{3} - 1 = 0,732 \leq \frac{r_{\text{anion}}}{r_{\text{cation}}} \leq \frac{1}{\sqrt{3} - 1} = 1,366$$

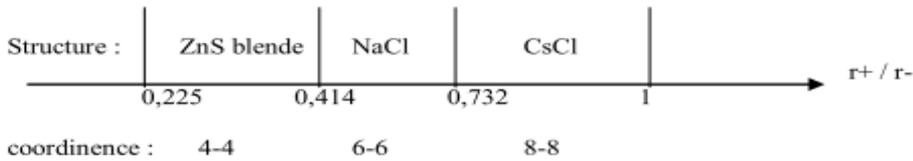
Dans le cas d'un réseau cubique à faces centrées, où les ions de signes opposés sont disposés le long de la rangée [100] se touchent sans que les plus gros des ions de même signe disposés selon des rangés [110] ne se recouvrent partiellement, le rapport entre les rayons du cation et de l'anion vérifie:

$$\sqrt{2} - 1 = 0.414 \leq \frac{r_{anion}}{r_{cation}} \leq \frac{1}{\sqrt{2} - 1} = 2.414$$

Dans le cas du chlorure de sodium: $r_{anion} / r_{cation} = \frac{1.81}{0.98} = 1.85$

Ce rapport ne vérifie pas la première inégalité, le chlorure de sodium ne peut pas cristalliser dans un réseau cubique simple.

RESUME POUR LES STRUCTURES DU TYPE AB :



IV. Cristaux covalents

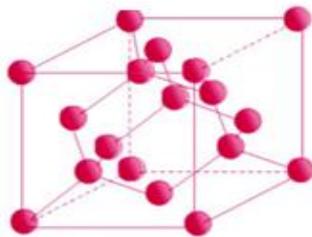
Les cristaux sont constitués d'atomes non métalliques d'électronégativité voisine et liés par liaisons covalentes.

EXP

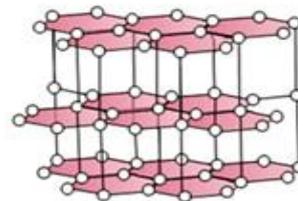
Le carbone présente plusieurs variétés allotropiques: les plus célèbres étant le diamant (figure 2) et le graphite.

IV-1 structure bidimensionnelle: le graphite

La variété graphite cristallise dans une structure lamellaire (Figure 2), constituée par des feuillets régulièrement espacés. Ils sont disposés aux sommets d'hexagones réguliers de côté 1.42 Å.



diamant



graphite

Figure 2

IV-2 Molécule tridimensionnelle : Structure du diamant

- les atomes de carbone cristallisent suivant un système CFC et occupent la moitié des sites T (parallèle avec la blende) , a = 355 pm

coordinnence : 4

2 atomes sont tangents suivant le quart de la grande diagonale du cube

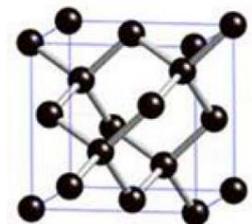
- Compacité C

$V_{atome} = 8 * (4/3 \Pi r^3)$ $V_{maille} = a^3$ pour diamant a = 355 pm et $C = V_{ions}/V_{maille} = 0,34 \Rightarrow$ peu compact

- **Masse volumique ρ**

$\rho = \text{masse (atomes d'une maille)}/V_{maille} = (8 * M_C) / (Na. a^3)$, $M_C = 12 \text{ g/mol} \Rightarrow \rho = 3547 \text{ kg/m}^3 \Rightarrow$ très dur

- Le carbone diamant est un isolant.



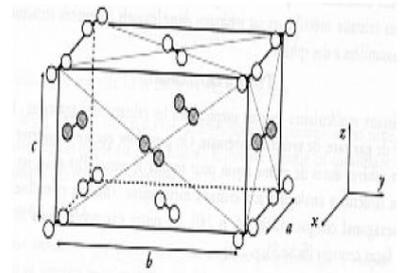
V. Cristaux moléculaires

Les cristaux sont constitués de molécules ou d'atomes non métalliques (gaz rares par ex) ; entre les molécules se créent des liaisons faibles type VDW ou liaison H suivant la nature des molécules.

1) Cristaux type VDW

V.2.1 Cristal de diiode

L'atome d'iode appartient à la colonne des halogènes, il est donc monovalent. En conséquence, le corps simple est constitué de molécules diatomiques qui s'empilent de façon à former un cristal. Le cristal de diiode peut être décrit par une maille orthorhombique à faces centrées, de paramètres $a = 725 \text{ pm}$, $b = 977 \text{ pm}$ et $c = 478 \text{ pm}$. Chaque noeud du réseau est occupé par une molécule de diiode. Les molécules de diiode s'alignent suivant deux directions de l'espace, écartées d'environ 30° et symétriques par rapport au plan Oxz . On obtient ainsi la maille élémentaire :



V-2.2) Carboglace

L'application de la théorie de Lewis de la liaison, puis de la théorie V. S. E. P. R., indique que la molécule de dioxyde de carbone est linéaire. Il faut donc empiler des « bâtons » pour former la carboglace. Le cristal de carboglace est de symétrie cubique simple ($a = 558 \text{ pm}$).

Les noyaux des atomes de carbone des molécules de CO_2 sont confondus avec les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées; les molécules s'alignent parallèlement aux diagonales du cube, soit selon quatre orientations.

