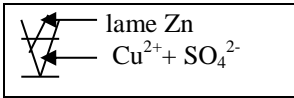


I) LE MODELE DU CRISTAL PARFAIT**1°) Etat cristallin et état amorphe****a) Expérience**

Introduisons une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre. Nous voyons qu'immédiatement la lame de zinc se recouvre d'un

Attendons une dizaine de minutes supplémentaires. Nous constatons que le dépôt devient, couleur caractéristique du

b) Interprétation

Les premiers atomes de cuivre qui se déposent sur la lame de zinc le font de manière désordonnée. La structure du cuivre est dite **amorphe** (= absence de forme en grec). Cette structure amorphe ne réfléchit pas la lumière. D'où l'apparence de la plaque.

Lorsque davantage de cuivre se dépose, les atomes s'empilent de façon ordonnée en une structure dimensionnelle, dite **cristalline**. Un **cristal** de cuivre se forme.

c) L'orange du marchand...

Pour comprendre la différence entre structure cristalline et amorphe à l'état macroscopique, observons un étalage d'oranges où, à l'ouverture du marché, les fruits sont parfaitement empilés en pyramide sur leur présentoir (notion **d'ordre**). Plus tard, s'ils continuent toujours à l'être côté client, ils s'entassent de plus en plus au hasard (notion de **désordre**), côté marchand, sous l'effet des prélèvements successifs. Par la suite, tout le tas devient informe.

**2°) Le modèle du cristal parfait**

L'examen de la surface de n'importe quel cristal montre que le caractère ordonné, qui constitue le critère principal de l'état cristallin, n'est jamais pleinement satisfait. En effet, des perturbations y apparaissent (taches de couleur indicatrices d'une inhomogénéité de composition ou de la présence d'impuretés).

Il en est de même à l'échelle atomique, où des défauts viennent perturber la périodicité de l'édifice atomique (insertion si un atome est rajouté quelque part, lacune si l'un d'eux est absent).

Dans l'étalage d'oranges précédent, nous voyons que les oranges ne sont pas parfaitement alignées sur un axe horizontal.

Conclusion : le cristal parfait n'existe pas. C'est un modèle.

Cristal parfait et état amorphe complet constituent alors deux limites du niveau d'organisation de la matière à l'état solide. Entre les deux, il existe tout l'éventail des possibilités, ordre et désordre atomiques alternant sur des distances plus ou moins grandes.

Les exemples les plus connus de solides amorphes sont les verres. On dit parfois que ce sont des liquides figés, car la transition entre l'état liquide et l'état solide n'est pas nette et se fait par simple diminution de viscosité, accompagnant la diminution de température du verre fondu.



Dans la pratique, un cristal sera considéré comme parfait, si l'ordre atomique est respecté sur une cinquantaine de distances interatomiques, soit, compte tenu du fait que les tailles des atomes varient entre 50 et 200 pm, sur une distance d'au moins 5 nm.

3°) Description d'un cristal parfait**a) Motif**

Un cristal parfait est formé par un arrangement triplement périodique (c'est-à-dire dans 3 directions de l'espace) d'un **motif** (constitué d'ions, d'atomes ou de molécules). Par exemple dans le chlorure de sodium, le motif est constitué d'un ion Na⁺ et d'un ion Cl⁻, alors que dans le sodium solide le motif est constitué par un de sodium.

Définition : un **motif** est la plus petite entité chimique qui se répète à l'intérieur du cristal de façon périodique dans les trois directions de l'espace.

En se limitant à deux dimensions, on pourrait par exemple avoir un motif représenté par une orange et sa tige dont l'arrangement serait le suivant (fig 1).

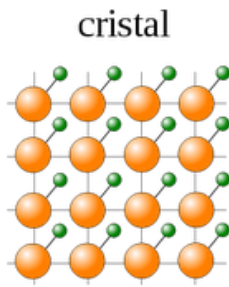


Fig 1

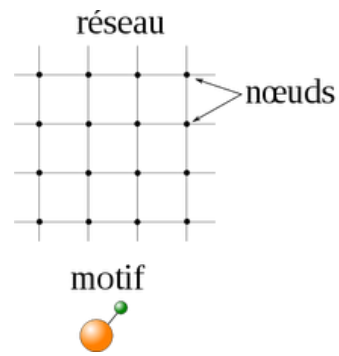


Fig 2

b) Réseau cristallin

Pour tout point d'un cristal, on peut trouver d'autres points dont l'environnement est exactement le même. Cet ensemble de **points** forme un **réseau** régulier (fig 2). Il sera bien sûr judicieux de placer ces points de façon simple: ainsi dans l'exemple ci-dessus nous pourrions placer ces points au centre du « fruit », comme sur le schéma, ou

Définition : le **réseau** est l'outil géométrique (ensemble de points) permettant de décrire la périodicité d'un cristal.

c) Nœuds

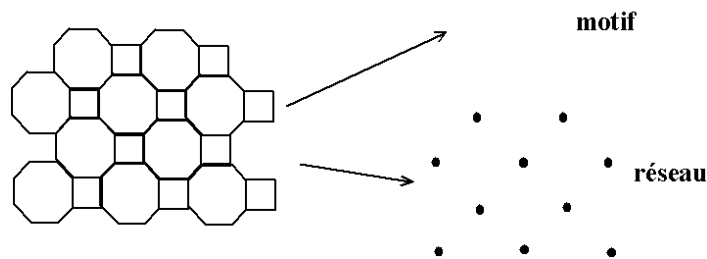
Chacun des points précédents est appelé **nœud** du réseau. Nous pouvons donc considérer que **le réseau est l'arrangement tridimensionnel des nœuds**. (fig 2).

Définition : un **nœud** est un point mathématique positionné de façon périodique dans le réseau.

Pour obtenir la structure cristalline il suffit donc de placer **un motif en chacun des nœuds**. (Il y a donc toujours autant de nœuds que de motifs). Nous pouvons donc écrire:

STRUCTURE CRISTALLINE = RESEAU CRISTALLIN + MOTIF

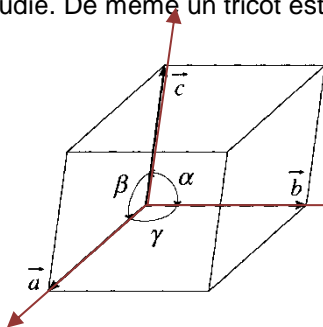
Exercice : dans la structure cristalline virtuelle ci-dessous, dessiner le motif.



d) Maille

Définition : On appelle **maille**, un parallépipède à partir duquel on peut engendrer tout le cristal par translation suivant trois axes, appelés **axes cristallins**.

Les 3 axes (Ox, Oy et Oz) ne sont pas forcément orthogonaux mais sont parallèles aux axes de symétrie du cristal étudié. De même un tricot est formé de mailles répétées, mais dans deux directions seulement.



La maille est un parallépipède (pas forcément rectangle) qui peut être décrit à partir de 6 paramètres géométriques:

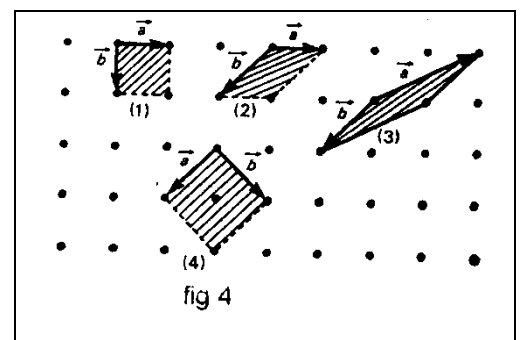
- trois longueurs: OA = a, OB = b, OC = c appelés **paramètres** de la maille
- trois angles: α , β et γ (voir schéma)

Si on se donne trois entiers m, n et p on peut définir le vecteur translation $\vec{T}(m, n, p) = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ où \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs de base de la maille, de longueurs respectives a, b et c.

Ce vecteur translation permet de décrire tout le cristal à partir de la maille, en faisant subir à celle-ci différentes translations en donnant aux entiers m, n et p différentes valeurs.

Définition: une maille est dite **simple** si elle ne contient qu'un nœud. Si elle contient n nœuds elle dite **maille multiple d'ordre n**.

Attention: lors du calcul du nombre de nœuds appartenant en propre à une maille, il faut tenir compte du fait qu'un nœud peut être commun à p mailles de sorte qu'il n'appartient que pour 1/p à la maille considérée.



Application: on considère le réseau bidimensionnel de la figure 4. Donner la multiplicité des mailles hachurées.

(1) : (2) : (3) : (4)

Exercice : représenter la maille obtenue à partir de la maille (1) et du vecteur translation $\vec{T} = 5\vec{a} + 3\vec{b}$

Définition : une maille simple est dite **primitive** si elle possède les mêmes symétries que le réseau.

Application : parmi les 4 mailles ci-dessus, quelle est la seule maille primitive?

4°) Les différents modèles de cristaux

Considérons quelques propriétés physiques de 3 corps simples (Na, Cl₂, Si) de la troisième ligne du tableau périodique ainsi que celles de NaCl.

	Na	Si	Cl ₂	NaCl
température de fusion (°C)	98	1410	- 101	801
température d'ébullition (°C)	883	2355	- 35	1413
masse volumique (g.cm ⁻³)	0,97	2,3	3,2	2,17
propriétés électriques	conducteur	semi-conducteur	isolant	isolant

Ces différentes propriétés traduisent des arrangements différents des entités élémentaires dans les solides correspondants.

On peut classer les cristaux d'après la nature de la liaison chimique assurant la cohésion des atomes, ions ou molécules des cristaux. On est ainsi amené à considérer 4 types de cristaux que nous allons successivement étudier.

- * cristaux métalliques (Na)
- * cristaux ioniques (NaCl)
- * cristaux covalents (Si)
- * cristaux moléculaires (Cl₂)

Dans ce chapitre nous allons étudier les **cristaux métalliques**.

II) LES CRISTAUX METALLIQUES COMPACTS

1°) Les métaux

Un métal est composé qui possède les caractéristiques suivantes :

- Bonne conduction électrique et thermique
- Pouvoir réflecteur (éclat métallique)
- Malléabilité
- Pouvoir réducteur (les métaux forment des oxydes métalliques)

2°) La maille hexagonale compacte

Assimilons les métaux à des sphères dures de rayon R. Plaçons les sphères dans un plan de façon à ce qu'elles occupent un **minimum de place (la structure correspondante sera dite**). Elles sont tangentes les unes aux autres, chaque sphère étant entourée de sphères voisines dont les centres forment Soit A le plan contenant le centre de ces ... sphères.

Posons d'autres sphères sur le plan A. Pour que l'ensemble occupe un minimum de place, les sphères du second plan B doivent se loger sur les creux laissés par le premier. Ainsi, chaque sphère du plan B repose sur sphères du plan inférieur, Les centres des 4 sphères formant un régulier de côté, où R est le rayon d'une sphère. Sur les 6 cavités du plan inférieur, seules peuvent être occupées simultanément (voir schéma).

Pour former la troisième couche, nous devons placer les sphères au-dessus des creux de la deuxième couche. **Nous avons deux possibilités:**

La première est obtenue en disposant les sphères du troisième plan à la verticale des sphères du plan A. On a donc une succession de plans A,B,A,B....., ce qui correspond à une **maille hexagonale compacte**. La maille est **un prisme droit à base de losange** (représenté en pointillés sur la figure de droite) dont l'angle γ vaut 120°. Les **paramètres de maille a et b** sont égaux à ...

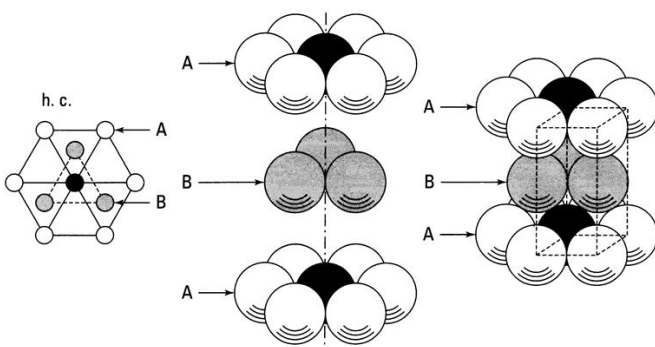


Schéma de la maille

Les métaux suivants cristallisent dans une structure hexagonale compacte: Be, Mg, Zn, Cd.

3°) La maille conventionnelle cubique à faces centrées (cfc)

a) Description

Elle est obtenue en plaçant les sphères du troisième plan au-dessus des cavités inoccupées du plan A, ce qui conduit à 3 plans différents d'où la succession A,B,C,A,B,C... Cela conduit à une **maille cubique à faces centrées** comme le montre le schéma ci-dessous.

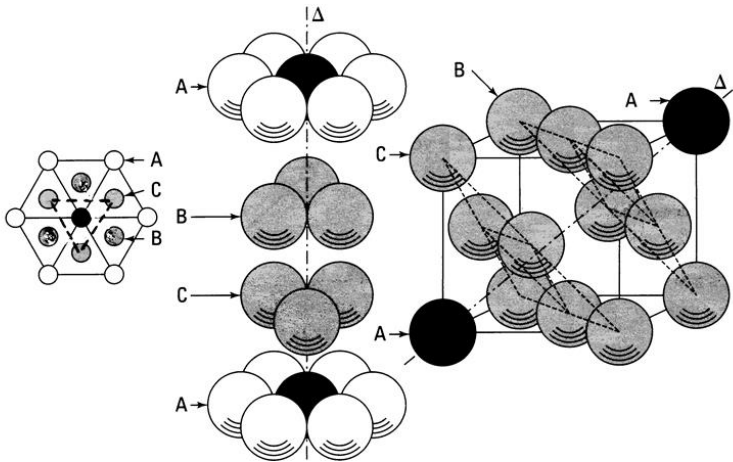


Schéma de la maille

Nous constatons que dans ce cas il n'existe pas de maille simple possédant la symétrie du réseau. On utilise alors une maille conventionnelle : la maille cfc décrite ci-dessus.

Définition : une maille conventionnelle est une maille **multiple** possédant tous les éléments de symétrie du réseau

Les métaux suivants cristallisent dans une structure cfc : Ni, Cu, Ag, Au, Fe, Al

b) Population p

Définition : la population est le nombre de motifs par maille (les motifs sont ici les atomes métalliques).

Pour la structure cfc la population vaut :

c) Coordinance ou indice de coordination

Définition : la coordinance est le nombre de sphères en contact avec une sphère donnée.

Pour la structure cfc elle vaut

Exercice : que vaut la coordinance pour la maille hexagonale compacte?

d) Compacité

Définition : la compacité est le rapport entre le volume occupé par les atomes et le volume de la maille.

La maille étant représentative de la structure, la compacité de la structure est égale à la compacité de la maille.

Exercice : Calculer la compacité de la structure cfc.

e) Masse volumique

Son calcul peut se faire au niveau de la maille puisqu'elle est représentative de la structure. On peut donc écrire :

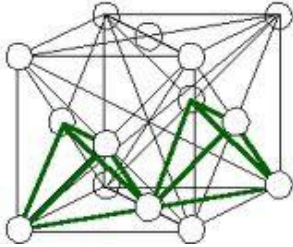
$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} \quad \text{avec } m_{\text{maille}} = p \cdot M_{\text{motif}}$$

Exercice : Entre 906 et 1390 °C, le fer cristallise dans une structure cfc. Sa densité est de 8,21. En déduire l'arête métallique de la maille et le rayon métallique.

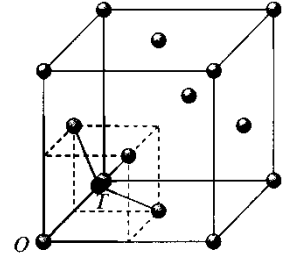
Nous retiendrons l'ordre de grandeur du rayon métallique : 150 pm

4°) Les sites interstitiels de la maille cfc

a) Sites tétraédriques

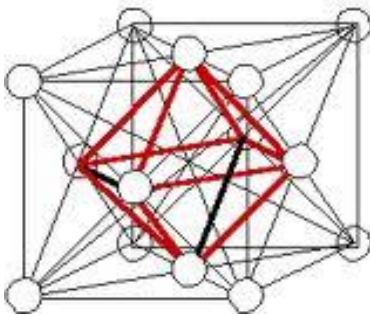


4 sphères organisées en tétraèdre laissent un espace inoccupé autour du centre de gravité G de ce tétraèdre. Déterminons le nombre et la position de ces sites pour une maille: pour cela, divisons le cube en 8 petits cubes d'arête $a/2$. Chacun de ces 8 petits cubes possède 4 sphères sur des sommets alternés. Le centre du petit cube correspond donc à un **site tétraédrique**.



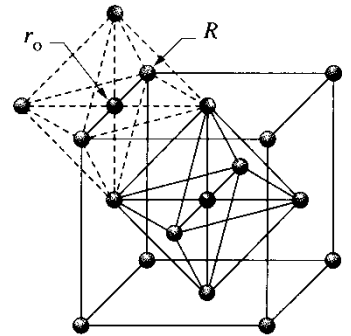
Exercice: Déterminer le nombre de sites tétraédriques pour une maille. Déterminer en fonction du rayon R de l'atome métallique, le rayon r_T de l'atome de rayon maximal pouvant être logé dans une lacune tétraédrique.

b) Sites octaédriques



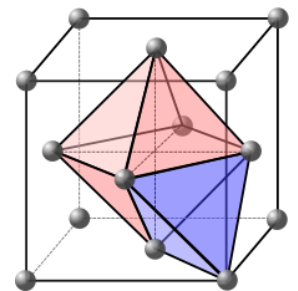
Considérons le centre du cube du système cfc. Celui-ci n'est occupé par aucun atome. Ce centre est entouré par 6 atomes, situés au centre de chacune des faces et à la distance $a/2$ de ce centre. On dit que le centre est un **site octaédrique**.

Exercice: Déterminer le nombre et la position de ces sites pour une maille. Déterminer en fonction du rayon R de l'atome métallique, le rayon r_O de l'atome de rayon maximal pouvant être logé dans une lacune octaédrique.



Conclusion: pour le système cfc on a pour une maille:

- 4 atomes
- ... sites octaédriques
- ... sites tétraédriques.



Remarque: la maille peut être construite par assemblage des octaèdres et tétraèdres précédemment définis, comme l'illustre le schéma précédent.

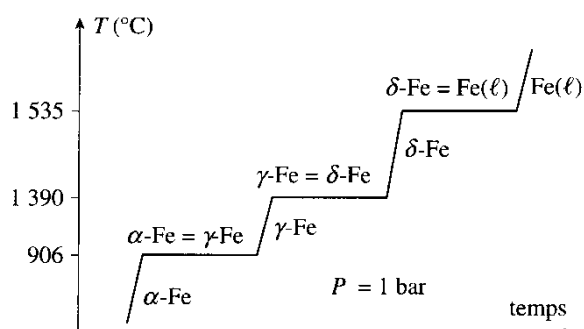
III) AUTRES STRUCTURES METALLIQUES

1°) La structure cubique centrée

A côté des structures compactes (..... et) certains métaux comme les alcalins ou le baryum cristallisent suivant un réseau **cubique centré (cc)** (voir réseaux de Bravais). L'empilement n'est plus compact

Exercice: déterminer la population, l'indice de coordination et la compacité de la structure cc après avoir fait un schéma de la maille.

2°) Notion de variété allotropique



Lorsqu'on élève la température du fer solide, on constate que son mode de cristallisation change. On dit qu'il présente différentes **variétés (ou formes) allotropiques**. Jusqu'à 906°C on a une structure c.c. (notée α -Fe). De 906 à 1390°C on a une structure c.f.c. (notée γ -Fe). De 1390 à 1535°C on a à nouveau une structure c.c. (notée δ -Fe et non α -Fe car le paramètre de maille est différent de la structure α -Fe). Au-delà de 1535°C, le fer est

La courbe d'échauffement du fer solide, à vitesse faible et régulière, est résumée ci-dessus. Sur chaque pallier horizontal, la masse volumique et le volume molaire du solide

Le même type de transition est observé à T constante en faisant varier la pression.

3°) Alliages

Des atomes étrangers peuvent, selon leur taille, pénétrer dans le réseau d'une structure métallique de base. Ils forment une solution solide :

- **d'insertion**, par occupation des sites interstitiels. C'est le cas lorsque de petits atomes comme H, C ou N viennent s'insérer dans les sites métalliques, par exempleou d'une structure c.f.c. sans ou avec une légère déformation de la structure métallique de base.

- ou de **substitution**, par remplacement des atomes. C'est le cas des laitons (alliage de et de), ou des bronzes (alliage de et). Cela est possible lorsque les solides sont **chimiquement proches**, qu'ils possèdent le **même type de structure cristalline** et des **rayons métalliques voisins**.

Intérêt :

Le but est soit d'améliorer les caractéristiques physiques (dureté, façonnage, densité), soit d'améliorer les caractéristiques chimiques (résistance à la corrosion).

- Par exemple, l'acier inoxydable est un alliage où l'élément de base est le fer et où les éléments d'alliage sont du carbone (à moins de 2 %) et du nickel, du chrome et du molybdène (à moins de 4 %).
- Les alliages d'aluminium sont des alliages légers en raison de la faible densité de Al. Ils sont utilisés pour leur facilité de déformation pour obtenir une forme désirée.
- Le titane est très intéressant : il existe des ferrotitane et des aluminotitane. Le TA6V (titane + 6 % d'aluminium + 4 % de vanadium) est très utilisé dans l'industrie aéronautique.
- Le nickel est lui aussi très utilisé dans les « superalliages », excellents pour leur résistance à la corrosion à haute température, et utilisés dans les turbines des moteurs d'avion.



4°) La liaison métallique

a) Données expérimentales

Nous avons vu que les métaux sont de bons conducteurs du courant électrique, c'est à dire que les électrons se déplacent facilement sous l'action d'un champ électrique. Leur résistivité (inverse de la conductivité) est donc

Ex. $\rho = 1,6 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ pour Cu

$\rho = 1,5 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ pour Ag

La résistivité croît avec la température selon une loi du type $\rho = \rho_0 (1 + \alpha t)$ avec $\alpha \approx 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Pour certains métaux, à basse température, la résistivité s'annule: on dit que le métal devient

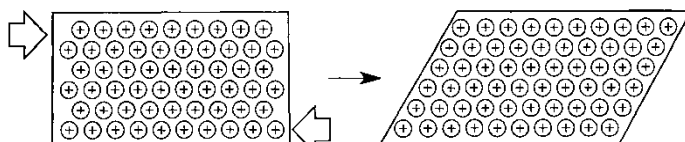
b) Interprétation

La liaison métallique peut être schématisée ainsi:

- les ions positifs du métal (par exemple Ag^+) constituent le réseau tridimensionnel qui vient d'être étudié
 - les électrons de valence (environ un par atome métallique) peuvent se déplacer facilement sous l'action d'un champ extérieur sur l'ensemble de la structure métallique. Ils constituent une sorte de « gaz d'électrons » qui « baigne » les ions. Les électrons sont constamment en mouvement de façon totalement désordonnée. **Nous remarquons que cette liaison n'a pas de direction privilégiée, contrairement à une liaison covalente.**

Ce modèle explique la **forte cohésion** (les atomes restent liés les uns aux autres) du cristal métallique, puisque la mise en commun d'un grand nombre d'électrons conduit à des liaisons très fortes. L'énergie de la liaison métallique vaut $\approx 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ♥ .

Ce modèle permet aussi de comprendre que les métaux sont plus ou moins **malléables** puisque le déplacement d'une couche d'ions par rapport à l'autre ne modifie pas fondamentalement la situation (voir schéma ci-dessous)



Ce modèle justifie également la **conductivité électrique** des métaux: si l'on établit une différence de potentiel entre deux régions d'un solide métallique, les mouvements des électrons, normalement désordonnés, s'orientent vers le pôle + du générateur, créant ainsi un courant électrique.

Lorsque la température augmente, l'agitation des ions positifs augmente également. Sans quitter leurs positions, ils oscillent autour d'elles avec une amplitude de plus en plus grande. Ceci explique que la **conductivité** des métaux quand la température augmente, car ces mouvements des ions le déplacement des électrons.

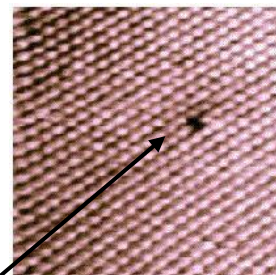
IV) LE CRISTAL REEL : LIMITE DU CRISTAL PARFAIT

Tout comme un gaz parfait est le modèle d'un gaz réel aux faibles pressions, le cristal parfait est le modèle du cristal réel aux faibles températures.

Le cristal réel présente des défauts par rapport à l'ordre parfait tridimensionnel dont le nombre augmentant avec la température.

Certaines données expérimentales mettent clairement en évidence ces défauts

- une diminution locale de la masse volumique qui fait penser à l'existence de **lacunes** (.....)
- une diminution locale du paramètre cristallin mesuré par diffraction des rayons X qui fait penser à un « tassement local »
- une observation au microscope électronique (voir ci-contre) montrant localement des entités manquantes ou supplémentaires ((a) et (b) ci-dessous).
- une facilité de déformation ou de clivage qui fait penser à l'existence de lignes ou de plans particuliers ;
- des propriétés électriques (conductivité) ou optiques (couleur) originales
- la non-stœchiométrie d'un cristal : par exemple l'oxyde ferreux n'a pas la formule attendue FeO ($\text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-}$) mais une formule du type $\text{Fe}_{0,93}\text{O}$ pour un échantillon étudié.



Exemples de défauts cristallins

