

LC-19-Solides cristallins (CPGE)

Maud

12 juin 2022

Pré-requis

- Modèle du cristal parfait
- Structure cristalline = réseau + motif
- Maille
- population, coordinence,
- empilementS ABA, ABC

Références

[1] Fayna Mammeri and Andy Burrows. *Chimie 3*. De Boeck, 2011.

[2] Marc-Alexandre Schott. *Chimie : MPSI-PCSI*, 1ere année : Tout en un*. De Boeck, 2013.

↗ BUP P.439? ↗ BUP 635 p.819 Tableau périodique

↗ Ressources eduscol : modélisation

Table des matières

1	Introduction	2
2	Modèle du cristal parfait	3
2.1	Histoire	3
2.2	Description de la structure cristalline	3
2.3	Maille CFC	3
2.4	Sites interstitiels	4
3	Cohésion des solides	4
3.1	Cristaux métalliques	4
3.1.1	Alliages métalliques	5
3.2	Cristaux covalents	5
3.3	Cristaux ioniques	6
3.4	Cristaux moléculaires	6
4	Pour aller plus loin (extrait des indispensables de chimie)	6
4.1	Définition du rayon	6
4.2	Liaisons chimiques	8
4.2.1	Liaisons ioniques	9
4.3	Alliages	9
4.4	Défauts cristallins	10

1 Introduction

Introduction pédagogique

On va aborder ces deux aspects dans le leçon. On fait le choix d'aborder d'abord la structure spatiale sans se soucier de la nature des interactions, en proposant un modèle d'arrangement spatial des atomes : le modèle du cristal parfait. Ensuite, à l'aide du type de liaison qui agissent à l'échelle microscopique, nous allons comprendre les propriétés thermiques, mécaniques et électriques des matériaux.

Objectifs pour les profs

- vision dans l'espace
- repérer les conditions de tangence (contact)
- revenir que les notions de population et de compacité

Objectifs pour les élèves

- différencier un cristal métallique/ionique/covalent/moléculaire
- connaître les deux types de sites interstitiels, leur population par maille
- retrouver la taille des sites en fonction de l'élément hôte
- relier les propriétés micro et macro des cristaux

Activités pour les élèves

- On pourra aller voir les animation sur géogébra proposées par eduscol, youpi !

Introduction générale

On a les trois états de la matière : G,L,S. Parmi les solides on distingue :

- les **solides cristallins**, assemblage régulier sur de larges domaines à l'échelle microscopique (microcristaux de taille inférieure au mm), température de fusion nette, anisotropie électrique et mécanique (directions de clivage privilégiées). Des expériences d'optique (diffraction de Bragg, biréfringence des cristaux) attestent de la périodicité, de l'ordre et de l'anisotropie des phases cristallines.
- les **solides amorphes** ou vitreux, pas de température de fusion nette, isotropie, état liquide figé. Ex : le verre.
- les **semi-cristallins**

On va ici s'intéresser à la matière cristallisée, étude qu'on appelle cristallographie, qui vient du grec "krústallos" qui signifie "glace".

Définition

Un **cristal** est un corps solide dont les constituants sont assemblés de manière régulière.

Où est ce que l'on retrouve des cristaux dans la vie de tous les jours? le sel de table, les flocons de neige, la mine des crayons de bois ou encore la carrosserie des voitures, l'émail des dents ([Ressources eduscol sur les cristaux dans la nature](#))

Pourquoi on s'intéresse à l'échelle micro des cristaux? Cela permet d'expliquer les propriétés macroscopiques des cristaux. Pour les métaux, on a des propriétés différentes : On peut alors influencer les propriétés macro en modifiant la composition à l'échelle micro. *On parle de l'exemple de l'acier.*

Pour un même éléments chimiques, on a plusieurs formes macroscopiques possibles (ex le diamant) *on montre les photons diamants ; graphite, fullerène, nanotube [1]p.218*

2 Modèle du cristal parfait

2.1 Histoire

XVII^{me} siècle : Johannes Kepler décrit les flocons de neige qui ont une structure hexagonale en imaginant un arrangement régulier de sphères. Cette idée est reprise de manière qualitative au cours des siècles suivants jusqu'aux travaux d'Auguste Bravais, au milieu du XIX^{me} siècle, qui théorise mathématiquement tous les réseaux qu'un cristal peut suivre. Les cristaux sont étudiés expérimentalement par diffraction. En effet, la définition actuelle d'un cristal est "un matériau capable de diffracter les rayons X". Les figures observées par diffraction des rayons X, des neutrons ou des électrons renseignent sur la structure microscopique des cristaux. Dans la sous-partie suivante, retour sur un de ces réseaux déjà étudié pour en approfondir la description.

2.2 Description de la structure cristalline

Remarque

Pour cette partie, on peut la mettre en pré-requis. Mais il faut aller voir les définitions précises pour les questions [2] p.394

Hypothèse du cristal parfait. Un solide cristallin est un solide constitué d'empilement régulier d'atomes. Dans le modèle que nous allons développer, on supposera que les atomes sont des sphères dure set que le milieu est infini et sans défauts. Le solide est supposé être périodique et ordonné. Cela signifie qu'il existe un motif qui se répète dans l'espace.

Définition

La structure cristalline est la somme d'un réseau et d'un motif.

Définition

Un cristal parfait est un ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. Il forme une structure tripériodique (dans les trois directions de l'espace) à la base du modèle. Idéalement, il est sans défaut, de dimension infinie et les particules sont représentées par des sphères dures impénétrables.

Différencier les mailles simple/multiple, primitive/conventionnelle.

- Une maille primitive, ou simple, voire élémentaire, est le motif géométrique le plus simple qui, en se répétant indéfiniment, constitue un réseau cristallin. (un seul atome dans la maille)
- la maille conventionnelle est une maille dont les axes sont parallèles aux directions de symétrie du réseau. Dans le cas de réseaux centrés, la maille conventionnelle n'est par conséquent pas une maille primitive.

2.3 Maille CFC

Pour rappel, la maille CFC a :

- une population $P = 4$,
- une coordinance $C = 12$,
- un paramètre de maille $a = 2\sqrt{2}r$ déterminé avec la condition de contact sur la diagonale d'une face,
- une compacité $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.74$, ce qui en fait une maille compacte (on ne pourrait pas avoir une maille plus compacte avec des sphères ayant toutes le même rayon).

Transition

La compacité n'étant pas de 100%, il reste de la place pour insérer des éléments plus petits entre les sphères principales, dans des endroits appelés "sites interstitiels".

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	VIII B	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
1	H																He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uuh	Uus	Uuo	
	* lanthanides		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	** actinides		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

FIGURE 1 – Tableau périodique métaux-non métaux.

2.4 Sites interstitiels

Sites octaédriques Le volume disponible entre six atomes formant un octaèdre. Sites situés au centre de la maille et au milieu de chaque arête. Les sites octaédriques ont :

- une population $P = 4$,
- une coordinnance $C = 6$,
- une habitabilité (rayon maximal hors déformation) de $r_0 = (\sqrt{2} - 1) \approx 0.414r$ déterminée avec la condition de contact le long de l'arête d'une face.

Sites tétraédriques Le volume disponible entre quatre atomes au centre d'un tétraèdre. Sites situés au centre chaque cube d'arête $a/2$ Les sites tétraédriques ont :

- une population $P = 8$,
- une coordinnance $C = 4$,
- une habitabilité de $r_0 = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) \approx 0.225r$ déterminée avec la condition de contact le long d'un quart d'arête de grande diagonale.

Remarquons ici que l'on a considéré que des empilements compacts mais il en existe d'autres. De plus, certains corps simples peuvent exister sous plusieurs formes cristallines différentes : on parle alors de variété allotropiques. C'est le cas par exemple du fer et du carbone que l'on va voir par la suite. [Ressources géogébra](#)

3 Cohésion des solides

[2] [1] p.215 La cohésion des solides se fait grâce à des interactions entre les entités qui le constituent. Les différents types de liaisons qui peuvent s'établir sont : métalliques, ioniques, covalente, de Van der Waals ou d'hydrogène.

3.1 Cristaux métalliques

On peut repérer les métaux dans le tableau périodique.

- Un métal a une surface brillante et réfléchit la lumière.
- Les métaux sont d'excellents conducteurs électriques (conductivité de l'ordre de 10^7S/m) et thermiques dans toutes les directions de l'espace.
- Les métaux sont à la fois malléables (il est facile d'en faire des feuillets de quelques millimètres d'épaisseur seulement) et ductiles (ils se déforment facilement sans se rompre).

Modèle du cristal métallique Dans le cas des métaux, on considère que les noeuds du réseau cristallin sont occupés par des cations métalliques. Ces cations baignent dans une "mer d'électrons" mobiles partagés entre tous les atomes et qui assurent la cohésion de l'ensemble. Le rayon r des sphères dures que nous avons défini dans les parties précédentes correspond dans le cas des métaux au rayon métallique.

Cette "mer d'électrons" explique les propriétés des solides métalliques :

- leur grande conductivité thermique et électrique dans toutes les directions de l'espace, les électrons de valence étant libres de se déplacer sur l'ensemble du solide.
- Leur aspect brillant et réfléchissant. En effet, un photon arrivant sur le solide métallique est absorbé par excitation d'un électron de la "mer, d'où l'opacité de ces solides, mais il est rapidement réémis par désexcitation de cet électron : la lumière est donc réfléchie.
- Leur malléabilité et leur ductilité. La cohésion de l'ensemble du cristal est assurée par des électrons mobiles, les liaisons sont non directionnelles donc les plans d'empilement peuvent glisser les uns sur les autres. (déplacer des lignes d'ions les unes par rapport aux autres ne change pas l'environnement des ions)

On a un réseaux de cations dans un gaz d'électrons libres.

Pour revenir aux variétés allotropiques dont on a parlé précédemment, on a le fer *alpha* et le fer γ . voir la [Vidéo](#).
petit plus Fer α : Etat stable du fer pur en dessous de 912°C. Il a une structure cristalline cubique centrée. Il ne dissout

pratiquement pas le carbone, il est doux, très malléable et très magnétique. Fer γ : État stable du fer entre 912°C et 1400°C. Il a une structure cristalline cubique à faces centrées. Il dissout facilement le carbone et il est paramagnétique.

Transition

Pour améliorer les propriétés des solides métalliques composés de corps purs, il est possible de les mélanger à d'autres éléments pour obtenir des alliages. Selon la taille des éléments impliqués et la façon dont il se mélangent au sein de la maille, on distingue deux types d'alliages.

3.1.1 Alliages métalliques

Alliages de substitution Dans un alliage de substitution, certains atomes du réseau hôte sont remplacés par des atomes d'un autre élément. Ces alliages sont possibles lorsque les éléments cristallisent dans le même type de maille et que leurs rayons métalliques sont comparables. C'est le cas notamment de l'or, de l'argent et du cuivre, qui cristallisent tous les trois dans une maille CFC et ont des rayons métalliques proches ($r_{Cu} = 128\text{pm}$; $r_{Ag} = 144\text{pm}$; $r_{Au} = 147\text{pm}$). Ainsi, si on mélange en quantité stoechiométrique de l'argent et du cuivre fondu, après refroidissement on obtient un cristal de maille CFC. L'empilement est plus serré, ce qui empêche le glissement entre les plans d'empilement. Par conséquent l'alliage est plus résistant aux déformations.

Exemple : le laiton (jusqu'à 40% du cuivre est remplacé par du Zinc au sein de la structure CFC)

Alliage d'insertion Des atomes ou des ions suffisamment petits peuvent occuper les sites interstitiels d'une maille élémentaire. A cause de leur présence, l'empilement compact se relâche un peu pour donner des interstices plus grands. La présence de petits atomes entre les plans d'empilement de l'élément principale **empêche le glissement** entre les plans, ce qui rend les alliages moins déformables et plus durs que le corps pur. On montre le petit tableau avec l'exemple de l'acier (le carbone peut représenter jusqu'à 2% du métal), on montre bien que l'enrichissement au niveau microscopique de la maille permet de renforcer la résistance de l'acier.

A l'inverse, on peut aussi insérer des atomes trop gros par rapport à la taille des sites (ex : bismuth). Dans ce cas, le matériau devient plus mou et les température de fusion sont basses.

Transition

Tous les éléments solides cristallins ne présentent pas les propriétés des métaux, il existe donc d'autres familles de cristaux. Nous allons nous intéresser ici à la famille des solides covalents, en étudiant les principales formes du carbone.

3.2 Cristaux covalents

On peut montrer à nouveau le tableau périodique et dire que l'on s'intéresse particulièrement au cas du carbone. Le carbone existe sous deux formes à l'état naturel : la graphite et le diamant. *On montre le tableau.*

Malgré les différences apparentes entre ces deux formes, il faut noter leur point commun : les liaisons entre atomes de carbone sont très fortes dans les deux cas, comme le montrent les températures de fusion et de sublimation. En fait, les liaisons entre atomes de carbone sont covalentes : on parle de cristal macrocovalent, c'est-à-dire qu'il est constitué d'un enchaînement de liaisons covalentes à grande échelle (au moins quelques nanomètres). Dans les deux cas, on dit que le cristal est **macrocovalent** (en 3D pour le diamant et en 2D pour le graphite) On pourra aller lire les explications dans [2]p.403.

Transition

Les cristaux ne sont pas confinés aux corps purs simples, ils peuvent être composés de plusieurs éléments. Nous allons nous intéresser ici à une nouvelle famille de solide, les cristaux ioniques, en étudiant particulièrement l'un de ses membres, le chlorure de sodium NaCl, constituant principal du sel de table.

3.3 Cristaux ioniques

On a des sphères dures chargées dont la tangence est vérifiée par le contact anion-cation.

Propriétés physiques de NaCl

- Son aspect est transparent lorsqu'on observe un cristal seul et de dimension assez importante (la fleur de sel par exemple).
- Sa température de fusion est relativement élevée (801 °C).
- Sous forme solide, c'est un isolant électrique.
- Il devient conducteur sous forme fondue. (les sels liquides c'est rare)
- Lorsqu'il est dissous dans l'eau, la solution obtenue est elle aussi conductrice d'électricité.
- fragiles (cisailier le cristal a pour effet d'aligner des cations ensemble et des anions ensemble : effet répulsif),

Le modèle du cristal ionique Les sphères dures sont ici des ions, avec une séparation totale des charges positives et négatives. Le rayon des sphères est appelé rayon ionique. Les électrons sont donc localisés sur les anions, ils sont immobiles, ce qui explique le caractère isolant de ces cristaux, ainsi que leur transparence : aucun électron n'est assez peu énergétique pour absorber la lumière. Le cristal respecte l'électronéutralité. La cohésion du cristal est assurée par l'équilibre entre les forces coulombiennes attractives entre ions de charges opposées et répulsives entre ions de charges de même signe. Les interactions coulombiennes sont fortes, il en résulte une énergie de cohésion élevée (780 kJ/mol pour NaCl).

3.4 Cristaux moléculaires

Dans les cristaux moléculaires, les motifs sont des molécules de faible atomicité, et la cohésion de ces cristaux est donc assurée par des forces intermoléculaires (interactions de van der Waals ou liaisons hydrogène). Ces forces intermoléculaires étant d'énergie assez faible (quelques dizaines de kJ/mol),

les cristaux moléculaires ont des températures de fusion ou de sublimation relativement basses $T_{fus} = 0$ °C pour la glace et 113,5°C pour le diiode, $T_{sub} = -78,5$ °C pour le dioxyde de carbone. Ces solides sont isolants électriques, les électrons ne pouvant pas se déplacer d'une molécule à l'autre dans la structure. Les propriétés optiques de ces cristaux dépendent des propriétés optiques des molécules qui constituent leur motif : l'eau est incolore, il en est donc de même pour le cristal de glace. En revanche, le diiode gazeux est violet, et le cristal de diiode est lui aussi d'une couleur très sombre.

Dans les cristaux moléculaires, le plus souvent les motifs (les molécules) ne sont plus assimilables à des sphères. Néanmoins, par analogie avec les autres cristaux, on définit le rayon de van der Waals d'une molécule comme la moitié de la distance entre deux molécules voisines.

BO

4 Pour aller plus loin (extrait des indispensables de chimie)

4.1 Définition du rayon

Dans le cas de l'hydrogène Il se trouve que c'est justement à la distance r_0 , le rayon de Bohr (maximum de probabilité de la fonction d'onde d'un électron). Cela ne signifie certainement pas que l'électron a est à 0,529 Å du noyau n. Voici des chiffres : l'électron a la probabilité 1/2 d'être situé à une distance comprise entre 0,17 et 0,72 Å du noyau, et seulement 1,3 % d'en être à $0,529 \pm 0,005$ Å.

C'est que la notion de rayon atomique ne concerne pas de façon intrinsèque l'atome isolé, mais bien l'atome assemblé à d'autres dans les molécules et les cristaux. C'est une notion expérimentale qui est ressortie de la comparaison raisonnée d'un grand nombre de structures atomiques. La valeur, attribuée au rayon atomique dépend de **l'entourage de l'atome, de la nature des liaisons** avec ses voisins.

<p>Modèle du cristal parfait Solide amorphe, solide cristallin, solide semi-cristallin ; variétés allotropiques.</p>	<p>Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins.</p>
<p>Description du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique. Rayons métallique, covalent, de van der Waals ou ionique.</p>	<p>Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie. Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie. Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.</p> <p>Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.</p>
<p>Description des modèles d'empilement compact de sphères identiques.</p>	<p>Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.</p>
<p>Maille conventionnelle CFC et ses sites interstitiels.</p>	<p>Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.</p>
<p>Limites du modèle du cristal parfait.</p>	<p>Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.</p>
<p>Métaux Cohésion et propriétés physiques des métaux.</p>	<p>Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux. Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.</p>

<p>Solides covalents et moléculaires Cohésion et propriétés physiques des solides covalents et moléculaires.</p>	<p>Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des interactions par pont hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.</p>
<p>Solides ioniques Cohésion et propriétés physiques des solides ioniques.</p>	<p>Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.</p>

FIGURE 2 – BO MPSI

Rayons ionique La distance d'équilibre entre ions de signes opposés résulte de la compensation des forces attractives coulombiennes par des forces répulsives dues à l'impénétrabilité des deux atmosphères électroniques : ceci n'est pas un phénomène explicable classiquement ; c'est à cause du principe de PAULI qu'un nouvel électron ne peut se loger dans un ion dont les couches - ou souscouches - sont complètes. Or, il se trouve que tout se passe à très peu près comme si chacun des ions était une sphère indéformable de rayon déterminé par l'espèce de ion, l'attraction électrostatique amenant au contact un ion + et un ion -.

Liaisons covalente Comme pour les cristaux ioniques, on a pu déterminer la carte de la répartition des électrons dans le cristal de diamant (fig 3). On trouve que la densité électronique ne s'annule pas entre deux atomes de carbone liés par covalence, comme elle le fait entre deux ions : c'est cette charge négative intercalaire qui assure la liaison covalente. On peut l'évaluer à environ 0,2 électrons : on est bien loin du doublet d'électrons entre atomes par lequel on représente de façon élémentaire la liaison covalente.

Rayon de Van der Waals A côté des cristaux, ioniques, métalliques et covalents où l'élément est l'atome (neutre ou ionisé), il y a les cristaux moléculaires formés de molécules, tassées les unes contre les autres par les forces dites de Van der Waals. Ces forces sont d'origine électrostatique, bien que, dans son ensemble, la molécule soit neutre ; elles sont faibles relativement aux autres forces de cohésion atomique (d'où la faible température de fusion des cristaux moléculaires).

L'état solide : la molécule y est monoatomique. La structure est celle d'un empilement compact de sphères. L'expérience nous donne donc une valeur de rayon atomique pour les atomes de gaz rare : on l'appelle "de Van der Waals" étant donné la nature des forces de liaison. C'est, par exemple, 1,60 Å pour le Néon, 2,21 Å pour le Xénon). L'empilement de molécules aux formes complexes n'a pas de solution géométrique simple, comme il en est pour des sphères identiques. Mais des structures connues, on déduit que deux atomes situés dans des molécules voisines, et soumis aux seules forces attractives de Van der Waals, ne s'approchent pas au dessous d'une certaine limite, comme si l'atome avait un "rayon de garde" : c'est ce qu'on appelle son rayon de Van der Waals. Les sphères dessinées avec ce rayon autour de tous les atomes

4.2 Liaisons chimiques

Selon la nature des éléments mis en jeu et leur position dans la classification périodique, les liaisons chimiques sont de trois types :

- la liaison de covalence, qui donne naissance aux espèces moléculaires ; elle est dirigée dans l'espace.
- la liaison ionique, qui est due à des interactions purement électrostatiques entre des ions simples ou combinés ; elle n'est pas dirigée dans l'espace.
- la liaison métallique, qui fait intervenir un nuage d'électrons libres baignant dans un réseau d'ions positifs ; elle n'est pas dirigée dans l'espace.

Ce sont des liaisons d'énergie comprise entre 10^2 et 10^3 kJ/mol.

Liaisons/solides covalentes

Une liaison chimique dans un composé moléculaire se fait par l'intermédiaire des électrons de la couche externe appelée "couche de valence", par la mise en commun d'un ou plusieurs doublets d'électrons. Chaque atome de la molécule tend à saturer sa couche électronique externe de façon à acquérir la structure électronique des gaz nobles.

La structure des cristaux dont la cohésion est assurée par des liaisons de type métallique ou de type ionique a été étudiée dans les fiches précédentes. La cohésion d'autres cristaux est assurée par des liaisons de type covalent ou de type intermoléculaire (interactions de Van der Waals ou liaisons hydrogène) ;

Cristal covalent Le cristal covalent est constitué d'un arrangement régulier d'atomes liés entre eux par des liaisons de covalence. Ces liaisons sont fortes (quelques centaines de kilojoules par mole) et orientées dans l'espace. La géométrie du cristal est imposée par l'orientation des liaisons et non plus par le principe de compacité maximale comme pour la plupart des cristaux métalliques ou ioniques. La compacité est donc plus faible que dans ces derniers et la masse volumique comprise entre 2000 et 5000 kg/m³, Selon la position de l'élément dans la classification périodique et la variété allotropique le cristal peut être isolant, semi-conducteur ou conducteur (plus rarement) de l'électricité.

Exemples : Un petit nombre d'éléments de la classification périodique forme des cristaux constitués d'atomes liés par covalence. Ce sont notamment ceux de la colonne du carbone. La fiche 23 décrit la structure de deux variétés allotropiques de ce dernier (diamant et graphite). Certaines variétés allotropiques de non métaux (S, P, As...) peuvent se rattacher au cristal covalent. Par exemple, le phosphore noir se présente sous une forme cristalline bidimensionnelle formée de feuillets en double couche. Elles sont homonucléaires lorsque le cristal est constitué d'atomes d'un seul élément. Dans de rares cas elles sont hétéronucléaires lorsqu'elles relient des atomes différents (citons l'exemple du carborandum SiC).

Le cristal moléculaire Le cristal moléculaire est constitué d'un arrangement régulier de molécules liées entre elles par des forces de faible énergie (3 à 30 kJ/mol!) et orientées dans l'espace. Ce sont des liaisons de type Van der Waals ou hydrogène. L'énergie de cohésion étant faible, ces solides n'existent qu'à basse ou relativement basse température. Ainsi, sous la pression atmosphérique, le dihydrogène (H₂) fond à 14 K et la glace (H₂O) à 273 K ; la carboglace (CO) se sublime à 195 K et le diiode (I₂) vers 333 K.

La compacité de ces solides ne peut pas être définie comme pour les cristaux métalliques ou ioniques (Fiche 3) car l'approximation des sphères rigides pour représenter les motifs du réseau n'est pas valable. En revanche, le taux d'occupation de la maille, rapport du volume des atomes supposés sphériques et isolés au volume de la maille, peut être calculé. Il est plus faible que celui des métaux ou des cristaux ioniques. En conséquence, la masse volumique de ces solides est relativement faible mais augmente avec la masse molaire des molécules : $\rho(\text{H}_2) = 76 \text{ kg/m}^3$, $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 910 \text{ kg/m}^3$, $\rho(\text{CO}_2) = 1680 \text{ kg/m}^3$, $\rho(\text{I}_2) = 4940 \text{ kg/m}^3$. Les cristaux moléculaires ne conduisent pas l'électricité, ils sont en général cassants et friables. La majorité des éléments non métalliques forment entre eux des molécules qui, par refroidissement, cristallisent et constituent donc des cristaux moléculaires. La fiche 24 décrit les structures de la carboglace (CO), du diiode (I₂) et de la glace (H₂O).

Liaison métalliques

Les métaux forment 80 % des éléments de la classification périodique.

Pour décrire l'énergie de cohésion des métaux dans l'état solide, on est amené à introduire le concept de gaz d'électrons libres. Le cristal métallique correspond à un empilement régulier, en général compact, d'ions positifs fixes baignant dans un nuage d'électrons libres, les électrons de conduction. Ce «nuage» d'électrons libres est formé par un électron (en moyenne) de la couche de valence de chaque atome métallique. C'est lui qui explique la bonne conductibilité thermique et k électrique des métaux.

4.2.1 Liaisons ioniques

Si la différence d'électronégativité entre deux éléments constitutifs du solide est grande, la séparation des charges peut se faire ; elle donne naissance à des ions de charges opposées. C'est le cas par exemple du chlorure de sodium, NaCl. Contrairement à la liaison de covalence qui est dirigée, la liaison ionique s'exerce de façon isotrope car elle résulte d'interactions purement électrostatiques entre les ions. Ceux-ci se disposent selon un arrangement régulier dans les trois directions de l'espace de façon à minimiser l'énergie du système. Ils donnent naissance à un réseau cristallin dont la géométrie (cubique, hexagonale, ...) dépend de la taille relative des ions.

Dans le cas de NaCl, chaque ion Na^+ ou Cl^- se trouve au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par les ions Cl^- ou Na^+ . Le caractère ionique de la liaison est d'autant plus fort que la différence d'électronégativité entre les éléments est élevée. Les composés ioniques sont donc formés à partir des éléments électropositifs du tableau périodique (ceux des colonnes 1 et 2 et les métaux) qui forment des cations, et à partir des éléments électronégatifs situés en haut à droite du tableau périodique (colonnes 16 et 17) qui forment les anions. Ainsi, Cs ($\chi_{\text{Pauling}} = 0,7$) et F ($\chi_{\text{Pauling}} = 4,0$) donnent un composé (Cs^+, F^-) pratiquement purement ionique alors que Zn ($\chi_{\text{Pauling}} = 1,6$) et S ($\chi_{\text{Pauling}} = 2,5$) se combinent pour former la blende ($\text{Zn}^{2+}, \text{S}^{2-}$) qui possède un caractère covalent relativement important, dirigé dans l'espace.

4.3 Alliages

Un alliage est un composé à caractère métallique résultant de l'incorporation à un métal d'un ou de plusieurs éléments simples, métalliques ou non. Cette incorporation permet d'améliorer certaines propriétés du métal initial (dureté, rigidité, plasticité, résistance aux agents chimiques ou à la corrosion par exemple).

Généralités sur les solutions solides L'étude microscopique et submicroscopique d'un alliage montre que, dans certains cas, on obtient un système homogène appelé : «solution solide ». Elle résulte d'une véritable dissolution d'un ou de plusieurs métaux ou nonmétaux (soluté) dans un métal de base qui joue le rôle d'un solvant. On distingue deux types de solutions solides :

- les solutions solides de substitution,
- les solutions solides d'insertion.

Solutions solides de substitution Il y a substitution partielle d'atomes du métal de base A (solvant) par des atomes d'un élément B (soluté), qui occupent de façon aléatoire certains noeuds de la maille cristalline de A. Il est possible d'observer dans certains cas une distribution homogène des deux atomes dans la maille, on dit alors qu'on a une surstructure. C'est ce qu'on observe par exemple pour l'alliage Au-Cu pour une teneur atomique en or de 50% (CuAu). Les plans réticulaires parallèles à la face (001) du réseau c.f.c. sont alternativement constituées de plans d'or et de plans de cuivre (figure 1) ; pour une composition atomique en or de 25 % (Cu ;Au) l'or occupe exclusivement

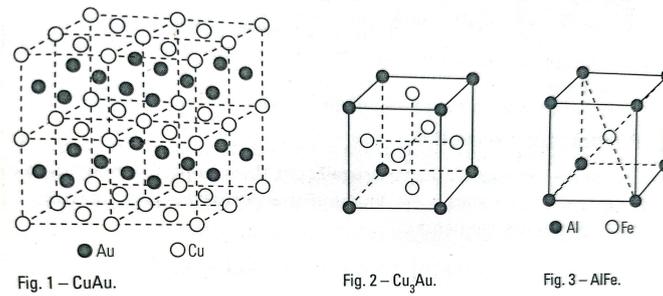


FIGURE 3 – Maille (indispensable (etat solide))

Exemples :

- Système or-argent (Au-Ag) :

	Réseau	R (nm)	Électronégativité
Au	c.f.c.	0,147	1,9
Ag	c.f.c.	0,144	2,4

L'or et l'argent forment des solutions solides en toutes proportions car ils répondent aux critères précédents.

- Système fer-nickel (Fe-Ni) :

	Réseau	R (nm)	Électronégativité
Ni	c.f.c.	0,124	1,8
Fe _γ	c.f.c.	0,126	1,8
Fe _α	c.c.	0,124	1,8

Le nickel forme une solution solide en toute proportion avec le fer γ mais pas avec le fer α .

FIGURE 4 – Exemple de la limite de solutions solide de substitution, L'indispensable, état solide

les sommets du cube du réseau c.f.c. (figure 2). De même, dans un alliage Fe-Al constitué à 50% d'atomes de fer et à 50 % d'atomes d'aluminium, ces derniers se substituent exclusivement aux atomes de fer situés au centre du réseau c.c. du fer (figure 3).

Limite de solubilité

Deux (ou plusieurs) éléments ne sont pas nécessairement «solubles» entre eux en toutes proportions. Plusieurs facteurs contribuent à définir les domaines de stabilité des solutions solides, ce sont :

- les réseaux cristallins de chacun des éléments,
- la taille relative des éléments,
- l'électronégativité des éléments.

Ainsi, une solution solide en toute proportion n'est possible que si les éléments ont :

- le même réseau cristallin,
- des tailles voisines,
- des électronégativités peu différentes.

4.4 Défauts cristallins

Défauts de Frenkel Les métaux et alliages, les composés ioniques et covalents ont été décrits comme des solides parfaitement ordonnés. Par translation de la maille élémentaire on obtient un réseau cristallin infini et sans défaut. En réalité, la plupart des cristaux peuvent présenter des irrégularités (défauts intrinsèques) ou contenir des impuretés

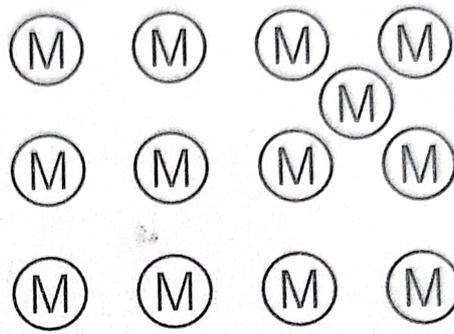


Fig. 3

FIGURE 5 – Défauts anti-schottky

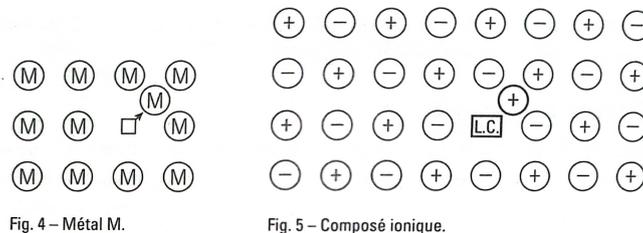


Fig. 4 – Métal M.

Fig. 5 – Composé ionique.

FIGURE 6 – Défauts Frenkel

(défauts extrinsèques) induisant des modifications de certaines propriétés. On distingue : + Les défauts ponctuels dus à une répartition irrégulière ou à la présence anormale de certaines entités dans le réseau. Les défauts extrinsèques constituent des défauts ponctuels. * Les défauts dimensionnels dus à des irrégularités selon différentes directions de l'espace. Ce sont essentiellement des dislocations, des modifications d'empilement, des cisaillements, des joints de grains ou encore des macles (défauts mono ou bidimensionnels). La présence de zones amorphes ou vitreuses au sein du cristal correspond à des défauts tridimensionnels.

Défauts ponctuels dans un métal M ou dans un composé stœchiométrique AB

Ces défauts sont très répandus, on distingue les défauts de Schottky, les défauts anti-Schottky et les défauts de Frenkel.

Défauts de Schottky Par suite de la migration en dehors du matériau d'un atome M ou d'une paire d'ion A- et B+, il y a création de lacunes sur le site laissé vacant. Dans le cas des composés ioniques le nombre de lacunes cationiques, notées [LC] et anioniques, notées [LA] est le même (figure 2). Ces défauts lacunaires se forment d'abord à la surface des cristaux puis diffusent à l'intérieur. **Défauts anti-Schottky** Un atome M ou un ion A- ou B+ migre de la surface du cristal, vers l'intérieur où il se met en position interstitielle (figure 3). Ce type de défauts beaucoup plus rare dans les composés ioniques à cause de la grande taille des anions. Contrairement aux défauts de Schottky ils peuvent se former directement au sein du cristal. Ils résultent de la migration d'un atome ou d'un ion de sa position initiale, où se forme une lacune, vers une position interstitielle voisine (figures 4 et 5). On a donc le même nombre d'atomes ou d'ions en positions interstitielles que de lacunes. Ce type de défauts peut être considéré comme la juxtaposition des défauts de Schottky et anti-Schottky. La présence des défauts de Frenkel dans les halogénures d'argent explique la sensibilité de ces sels à la lumière. Un quantum de lumière $h\nu$ absorbé par le cristal provoque la formation d'un couple positon-électron. L'électron est capté par un ion Ag^+ pour former de l'argent atomique (principe de la photographie argentique).