

3 CRISTAUX MÉTALLIQUES

3.1 Définitions

La **coordinnence** d'un atome (ou d'un ion) dans un solide cristallin est le nombre de plus proches voisins que possède cet atome.

Remarque : Dans un métal pur, tous les atomes possèdent la même coordinnence, mais ce n'est pas toujours le cas dans un alliage ou un cristal ionique. Par ailleurs, un atome peut avoir plusieurs voisins différents, on peut donc définir une coordinnence pour chacun des voisins.

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

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

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

3.2 Empilements compacts

La plupart des métaux ont une structure dite **compacte**, c'est à dire avec le maximum d'atomes par unité de volume. En effet nous avons vu que la liaison métallique n'étant pas directionnelle, il est stabilisant de s'entourer d'un maximum d'atomes pour être plus stable.

Pour réaliser un empilement compact de sphères dures, on commence, dans un premier plan, par entourer chaque atome par 6 atomes.

On recouvre ce premier plan compact d'atome par un autre plan compact, de sorte à recouvrir une partie des trous de la structure. Une partie des trous restent visibles !

On recouvre cette structure par un troisième plan, mais il y a deux possibilités : soit le troisième plan se superpose au premier. Les trous restent encore visibles. On obtient alors un **empilement de type AB** (ABABABABAB), qui donne une **structure hexagonale compacte**.

Soit le troisième plan ne se superpose pas au premier plan. Les trous ne sont plus visibles. On obtient alors un **empilement de type ABC** (ABCABCABCABC), qui donne une **structure cubique face centrée**.

3.3 structure cubique face centrée

La structure cubique face centrée, notée *c.f.c* résulte d'un empilement compact ABC d'atomes selon la **grande diagonale du cube**.

3.3.1 Maille

3.3.2 Sites cristallographiques

Puisque la compacité de la structure *c.f.c* est de 0,74, plus de 25% du volume de la maille ne contient pas de matière. Cet espace est susceptible d'accueillir des atomes, des molécules ou des ions à des positions particulières de la maille, appelées **sites cristallographiques**. Il en existe deux types : les sites **octaédriques** et les sites **tétraédriques**.

L'**habitabilité** est la valeur maximale du rayon r d'une sphère que l'on peut placer dans un site cristallographique sans déformer la structure. On notera r_o pour les sites octaédriques et r_t pour les sites tétraédriques.

3.3.3 Masse volumique

La masse volumique d'un solide cristallin peut se calculer facilement grâce à la connaissance de sa structure.

Soit M la masse molaire du motif, la masse volumique ρ du solide cristallisant selon une maille *c.f.c* s'exprime :

$$\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A a^3}$$

Exemple : Calculer le paramètre de maille a du calcium (structure *c.f.c*), sachant que sa masse volumique vaut $1550 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($M_{\text{Ca}} = 40,08 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

3.4 structure hexagonale compacte

La structure hexagonale compacte, notée *h.c* résulte d'un empilement compact AB d'atomes selon l'axe \vec{c} du réseau.

3.4.1 Maille

3.4.2 Sites cristallographiques

Puisque la compacité de la structure *h.c* est de 0,74, plus de 25% du volume de la maille ne contient pas de matière. Cet espace est susceptible d'accueillir des atomes, des molécules ou des ions à des positions particulières de la maille, appelées **sites cristallographiques**. Il en existe deux types : les sites **octaédriques** et les sites **tétraédriques**.

3.4.3 Maille volumique

Soit M la masse molaire du motif, la masse volumique ρ du solide cristallisant selon une maille $c.f.c$ s'exprime :

$$\rho = \frac{4M}{\sqrt{3}\mathcal{N}_A ca^2}$$

Exemple : Calculer la masse volumique ρ du titane (Ti). Il cristallise selon une structure $h.c$ avec les paramètres de mailles : $a = 295,1$ pm, $c = 469,2$ pm. $M_{\text{Ti}} = 47,88 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

3.5 structure cubique centrée

La structure cubique centrée, notée $c.c$ est différente des deux structures précédemment présentées, car elle ne résulte pas d'un empilement compact.

3.5.1 Maille