

3.5.2 Masse volumique

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

$$\rho = \frac{2M}{N_A a^3}$$

3.6 Alliages

Beaucoup de métaux peuvent être fondu ensemble pour former des **alliages**, par exemple le laiton qui est un alliage de cuivre (Cu) et de zinc (Zn), ou le bronze qui est un alliage de cuivre (Cu) et d'étain (Sn). Ces alliages conduisent à des structures nouvelles et des meilleures propriétés. Nous allons étudier deux alliages simples : les **alliages de substitution** et les **alliages d'insertion**.

3.6.1 Alliages de substitution

Les alliages de substitution sont issus d'un mélange de deux métaux qui ont la même structure à l'état pur, des rayons atomiques proches (moins de 15% de différence) et des électronégativités voisines. Ceci est le cas pour l'alliage cuivre/or : ces deux métaux existent sous la forme $c.f.c$ et leur alliage adopte la même structure.

3.6.2 Alliages d'insertion

Les alliages d'insertion sont issus d'un mélange d'un métal ayant généralement une structure $c.f.c$ et d'un **petit atome** (H ($r = 37$ pm); B ($r = 82$ pm); C ($r = 77$ pm); N ($r = 75$ pm)) capable de se loger dans les **sites cristallographiques** de la structure $c.f.c$ du **réseau hôte**. C'est le cas de l'**austénite**, qui est un alliage fer-carbone (Fe/C) avec une faible teneur en carbone (inférieur à 2% en masse) ce qui le range dans la catégorie des **aciers**. Le fer forme un réseau $c.f.c$ et le carbone occupe aléatoirement une partie des sites octaédriques.

Remarque : Si le taux de carbone est supérieur à 2% en masse, on parle de **fonte**.

3.6.3 Effet sur les propriétés

Propriétés mécaniques : Le fer pur, comme de nombreux métaux, n'est pas mécaniquement très performant : il a une faible résistance à la traction, et une faible dureté. L'introduction d'atome de carbone dans la structure permet d'augmenter la résistance mécanique du fer : la présence d'atomes étrangers dans la structure permet de limiter la propagation des fissures.

Résistance à la corrosion : Le fer est connu pour être facilement oxydé (le seul fer Fe rencontré sur terre se trouve dans des météorites, le fer forme facilement de la rouille lorsqu'il est exposé à l'humidité). Les aciers inoxydables sont des alliages à base d'acier contenant du chrome (Cr), du nickel (Ni) ou du molybdène (Mo).

4 CRISTAUX COVALENTS

Le carbone existe sous deux formes cristallines, on parle de formes **allotropiques** : le diamant et le graphite.

4.1 Le diamant

Dans la structure diamant, le carbone forme un réseau *c.f.c* dont la moitié des sites tétraédriques est occupée.

Remarque : D'autres solides covalents possèdent la même structure : le silicium (Si, $a = 357$ pm), le germanium (Ge, $a = 357$ pm), l'étain gris (Sn, $a = 357$ pm).

4.2 Le graphite

Dans la structure graphite, le carbone forme un réseau hexagonal.

5 CRISTAUX IONIQUES

5.1 Structures AB

Les gros ions (en général les anions) se groupent de manière compacte autour des petits ions (en général les cations). Ainsi les cations s'entourent d'un nombre maximal d'anions et ce nombre dépend des tailles relatives des anions et des cations.

Considérons donc un réseau formé par des anions, le site d'insertion du cation dans la structure dépend du rapport (r_+/r_-). Ainsi, le type de structure adopté par un cristal ionique AB dépend du rapport des rayons ioniques (r_+/r_-) :

(r_+/r_-)	0,23 - 0,41	0,41 - 0,73	0,73 - 1,37
Site d'insertion du cation	tétraédrique	octaédrique	cubique
Coordinance	4	6	8
Type de structure	ZnS	NaCl	CsCl

En effet, partons d'une situation initiale pour laquelle $r_+ = r_-$, la structure stable de compacité maximale est de type CsCl. Chaque cation est au centre d'un cube dont les sommets sont occupés par des anions. Dans cette structure, les anions ne sont pas en contact. Lorsque le rapport (r_+/r_-) diminue, les anions rentrent en contact selon une arête, on peut donc écrire :

$$2r_- = a$$

Le cation inséré dans le site doit être en contact avec les anions, pour des raisons de stabilité, selon la grande diagonale du cube. On peut donc écrire :

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

D'où :

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

On en déduit donc la taille minimale du cation inséré dans le site cubique :

$$r_+ \geq r_-(\sqrt{3} - 1)r_- \geq 0,73r_-$$

Si $r_+ < 0,73r_-$, le cation ne remplit pas le site cubique, et la structure adopte une structure plus compacte de type NaCl. Dans cette structure, chaque cation est situé dans un octaèdre donc les sommets sont occupés par un anion. Lorsque le rapport (r_+/r_-) diminue, les anions arrivent au contact selon la diagonale de face du cube, on peut donc écrire :

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

On peut déterminer la taille minimale du cation à insérer dans le site octaédrique pour avoir un contact cation-anion selon l'arrête du cube :

$$a = 2r_+ + 2r_-$$

D'où :

$$2r_+ + 2r_- = 2\sqrt{2}r_-$$

On en déduit la taille minimale du cation inséré dans le site octaédrique :

$$r_+ \geq r_-(\sqrt{2} - 1) \geq 0,41r_-$$

Si $r_+ < 0,41r_-$, le cation ne remplit pas le site octaédrique, et la structure adopte une structure plus compacte de type ZnS. Dans cette structure, chaque cation est situé dans un tétraèdre dont les sommets sont occupés par un anion. Lorsque le rapport (r_+/r_-) diminue, les anions arrivent au contact selon la diagonale de face du cube, on peut donc écrire :

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

On peut déterminer la taille minimale du cation à insérer dans le site octaédrique pour avoir un contact cation-anion selon la grande diagonale du cube :

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

D'où :

$$r_+ + r_- = \frac{4\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}$$

On en déduit la taille minimale du cation inséré dans le site tétraédrique :

$$r_+ \geq r_-(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1) \geq 0,22r_-$$

5.2 Structure type CsCl

Le chlorure de césium CsCl cristallise dans un réseau cubique simple. L'ion césium Cs^+ occupe le site cubique au centre de la maille formée par les anions Cl^- .

5.3 Structure type NaCl

Le chlorure de sodium NaCl (halite) cristallise dans un réseau cubique face centrée. Les ions sodium Na^+ occupent tous les sites octaédriques de la maille formée par les anions Cl^- .

5.4 Structure type ZnS

Le sulfure de zinc ZnS (sphalérite) cristallise dans un réseau cubique face centrée. Les ions zinc Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques de la maille formée par les anions sulfure S^{2-} .

6 CRISTAUX MOLÉCULAIRES

Les cristaux moléculaires sont des assemblages de molécules qui conservent leur individualité, à la différence des cristaux métalliques, ioniques et covalents. Presque toutes les molécules organiques cristallisées appartiennent à ce type. L'énergie de cohésion provient de liaisons de type VAN DER WAALS et parfois de liaisons hydrogènes.

La glace I (0 °C, 1 bar) cristallise dans une structure hexagonale. Chaque molécule H_2O est liée à quatre molécules voisines par liaison hydrogène.