

Solides cristallins

#chapitre32

#chimie

L'étude des solides pour lesquels il existe un arrangement régulier des constituants dans l'espace est appelée cristallographie.

Modèle du cristal parfait

Cristal parfait

- **Espèce chimique** : Entités modélisées par des "sphères dures", pas d'interpénétration possible.
- Arrangement géométrique périodique : en particulière dimension infinie dans les 3 directions.

Formes allotropiques

C'est les différents formes cristallines d'une même **entité chimique** dont les propriétés peuvent être très différents.

Catégories de solides

Un solide est caractérisé par un volume propre ainsi que une forme propre modifiable que par une contrainte mécanique.

Amorphes

Arrangés désordonnée à grand échelle.

- Refroidissement rapide de liquides.

Cristallins

Géométrie régulière périodicité spatial 3D

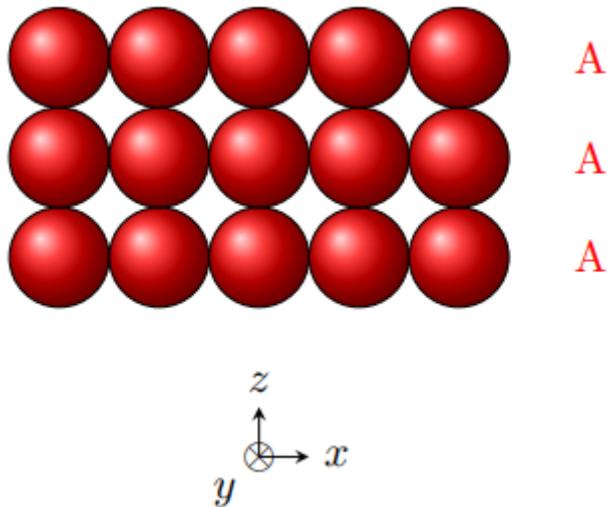
Semi-cristallins

Alternance entre régions : cristallines et amorphes.

- Taux de cristallinité : $X_m = \frac{x_c}{x_{tot}}$

Empilements compacts de sphères dures

Empilement cubique

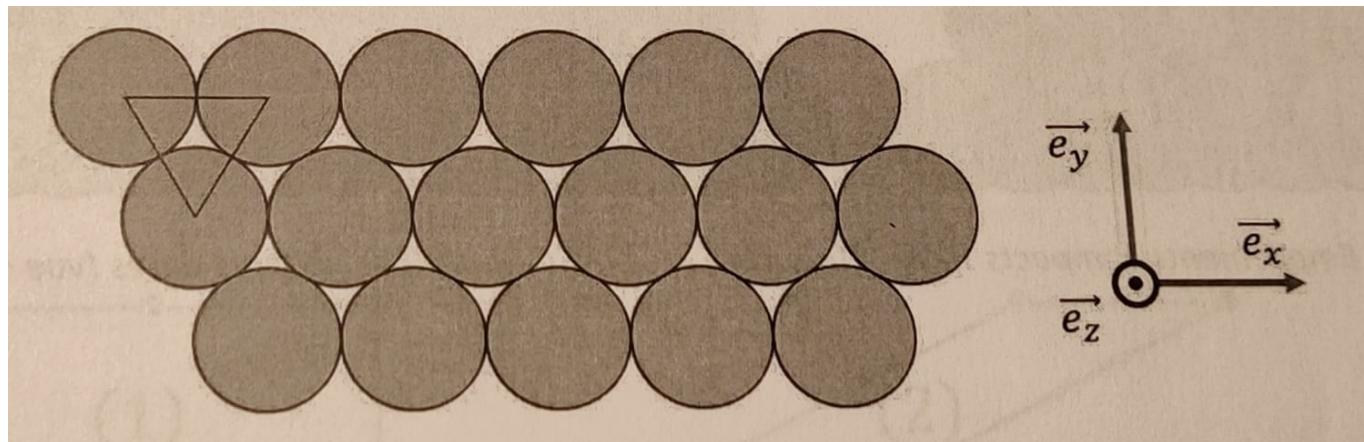


- Empilement $A - A$: couches horizontales successives égales.

Empilements compacts

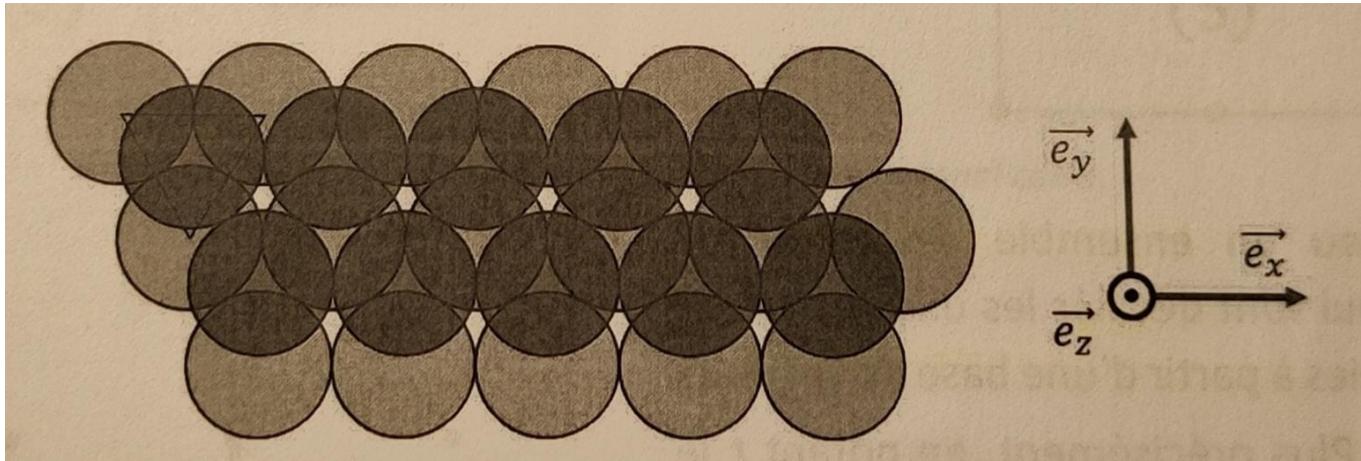
Dans le plan

L'empilement plus compacte s'obtient en disposant les sphères sur les sommets de triangles équilatéraux.

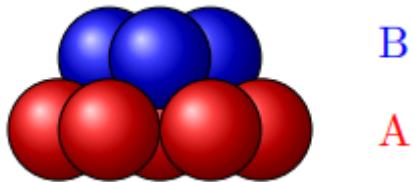


Dans l'espace

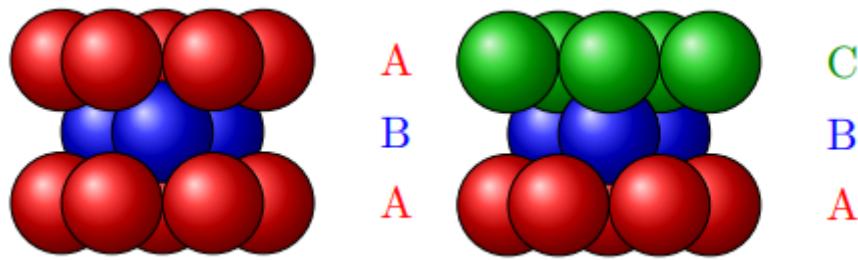
Pour l'empilement plus compact, il faut positionner les sphères à l'aplomb des centres des triangles.



- Or cette couche est décalée de la première, on parle d'un empilement $A - B$



Or on a plusieurs façons de faire la deuxième et la troisième couche, on peut avoir $A - B - A$ ou $A - B - C$



Description du Cristal parfait

Réseau

Ensemble de points appelés nœuds décalés à partir d'une base de vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$.

Mailles

Cellule géométrique permettant de réaliser un pavage de l'espace par translation.

Maille simple

1 nœud

- Maille privé : maille simple et avec toutes les propriétés de symétrie.

Maille multiple

2 ou plus nœud

- Maille conventionnel : maille multiple et avec toutes les propriétés de symétrie.

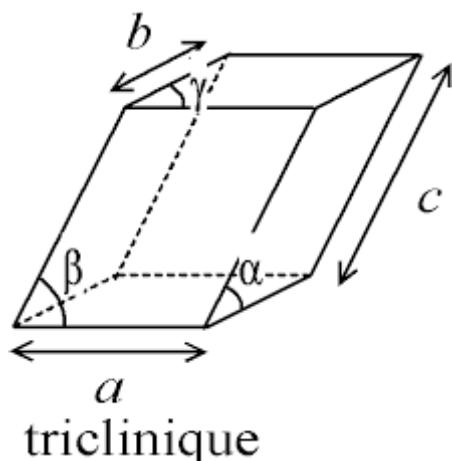
Multiplicité ou population

Nombre de nœuds dans la maille.

Paramètres d'une maille

Longueurs : normes de $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

Angles : $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$, $\beta = (\vec{a}, \vec{c})$, $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$



Motif

Contenu d'une maille simple.

- Plus petite entité discernable qui se répète.

Limites du modèle

Défauts cristallins

Ecarts entre une structure solide et un cristal parfait.

Défaut ponctuels

- Inclusions locales d'entités supplémentaires.
- Lacunes

Défaut surfacique

- Joins de grains

Défaut tridimensionnels

- Pores
- Surface

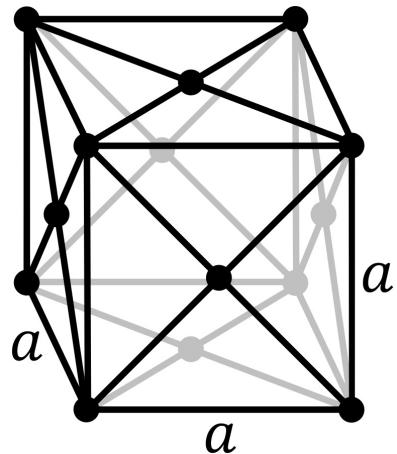
Exemple de la structure cubique face centrée (CFC)

Présentation

Réseau cubique avec :

- 1 nœud à chaque sommet.
- 1 nœud au centre de chaque face.

- On obtient cet arrangement avec une empilement $A - B - C$



Propriétés

Multiplicité

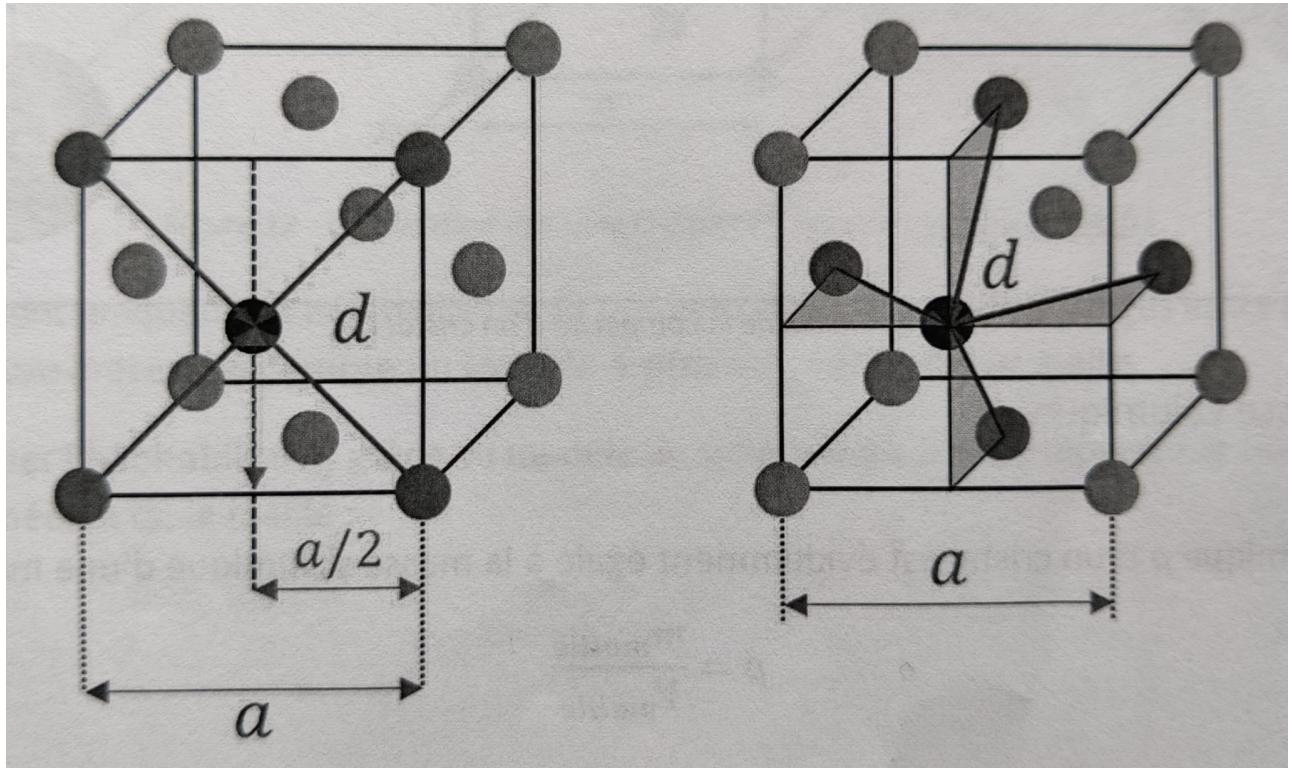
méthode : On compte les nœuds.

Total : $m = 4$

Coordinence

Nombre de plus proches voisins équidistants.

- Distance d séparant deux voisins les plus proches : $d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$



- Ici on a une coordinence de 12.

Compacité

C'est le rapport entre le volume effectivement occupé par la matière et le volume de la maille.

$$C = \frac{V_{motif}}{V_{maille}} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} \text{ et } a = 2\sqrt{2}R$$

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$$

Masse volumique

$$\rho = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{mM}{N_A a^3}$$

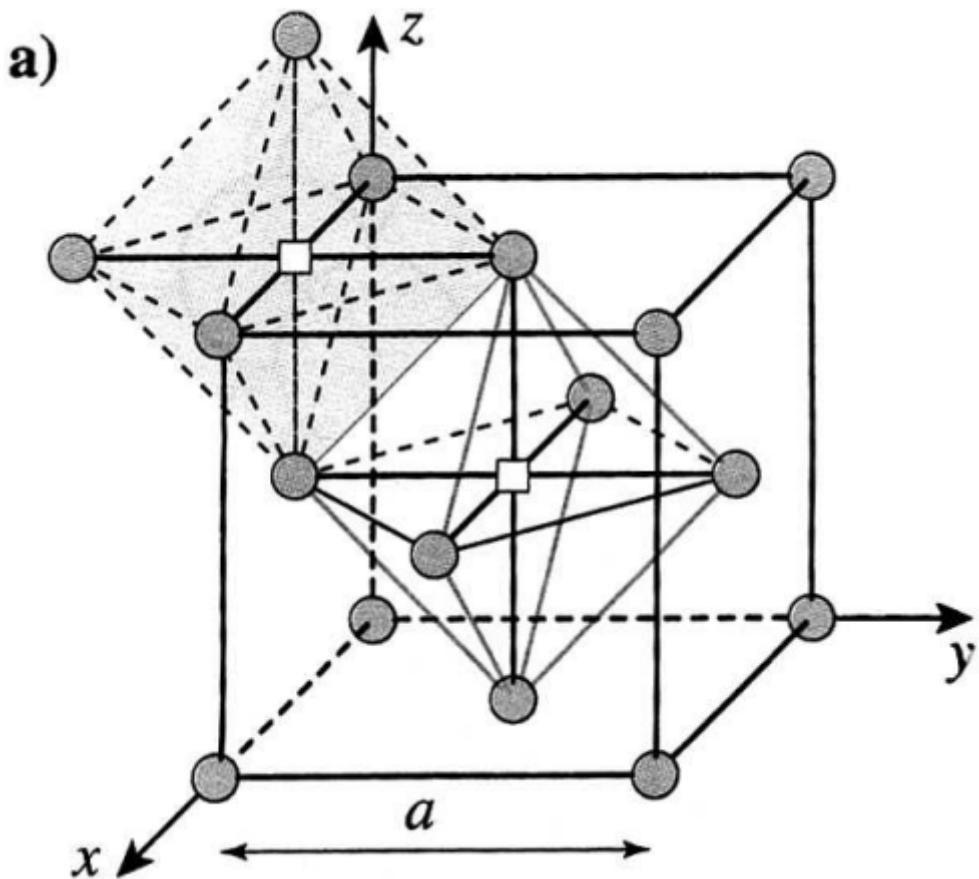
Sites intersticiels

Volume inoccupé.

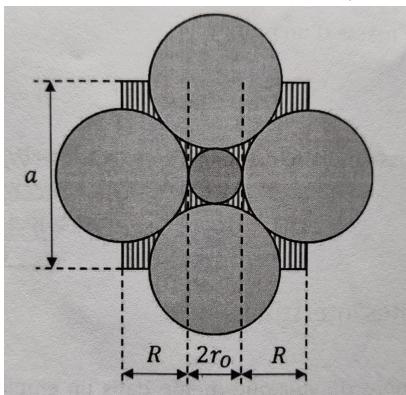
- Il est possible d'y insérer des atomes plus petits que ceux du motif.
- Habitabilité : Valeur maximale du rayon d'un atome que l'on peut insérer.

Sites octaédriques

Volume disponible au milieu de six atomes formant un octaèdre régulier. Ici on a 4 par maille.



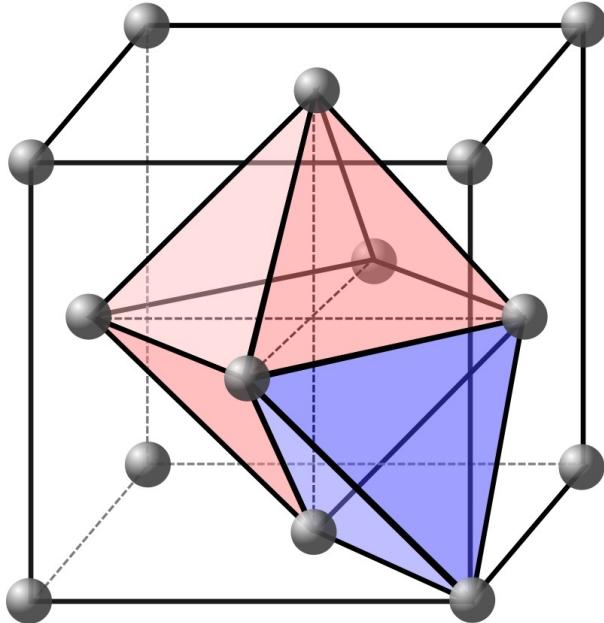
- Habitabilité : $r_0 = R(\sqrt{2} - 1)$



Sites Tétraédriques

Volume entre 4 atomes formant un tétraèdre régulier. Il y a 8 par maille.

- Habitabilité : $r_T = R(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1)$



Types de cristaux

Classification

Edifice cristallin	Entités occupant les nœuds	Nature des forces de cohésion
Métallique	Cations d'éléments	Liaison métallique cations ↔ "gaz d'électros"
Moléculaire	molécules	Van der Waals / hydrogène
Covalent	Atomes	Liaisons covalentes
Ionique	Anions et cations	Force de Coulomb

Cristaux métalliques

Eléments métalliques

	I	Métaux Métalloïdes Non-métaux										VIII						
1	1 H	II											2 He					
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Tb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	13 Ut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	128 Uuo

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Description des cristaux et propriétés des métaux

Motif composé d'un seul type d'atome. chaque atome fourni à l'ensemble du cristal un ou deux électrons. Ces électrons se comportent comme un "gaz" d'électrons libres.

Propriétés

- Bon conducteurs électriques et thermiques.
- Réflecteurs.
- Conductivité électrique décroissante avec T .
- Bonne malléabilité et ductilité.
- Caractère réducteur.
- Liaison métallique plus faible que la liaison covalente.

Cristaux ioniques

On ne considère que les plus simples : constitués de deux ions monoatomiques ou le doublet de la liaison appartient à l'élément plus électronégatif (l'anion).

Propriétés

- Liaison ioniques énergie comparable à celle des liaison covalentes.
- Température de fusion élevé.

- Fragile.
- Les solides ne sont pas des bonnes conducteurs électroniques mais les liquides le sont.

Cristaux covalentes

Motif composé d'un ou deux types d'atomes.

Propriétés

- Température de fusion élevée.
- Cristal peu déformable.
- Mauvais conduction thermique et électrique.

Cristaux moléculaires

Le motif est la molécule qui conserve ses propriétés.

Propriétés

- Les liaisons de **Van der Waals** et **hydrogène** sont plus faibles que celles vue précédemment.
- Température de fusion relativement basse.
- Fragile.
- Isolent électrique.
- Mauvais conducteur thermique.