

## **Introduction : diffraction rayon X, prix Nobel**

### **I- Modèle du cristal parfait avec l'exemple du CFC**

#### **1) Description**

- a) Maille élémentaire**
- b) Nombres de motifs et masse volumique**
- c) Coordinence**
- d) Compacité**
- e) Sites interstitiels**

⇒ **Ccsion modèle du cristal parfait**

#### **2) Limites du modèle**

### **II- Les différents types de cristaux**

On les cite

#### **1) Comparaisons des liaisons et lien avec leurs différentes propriétés macroscopiques des solides correspondants**

Faire un tableau recap avec les différentes liaisons.

#### **2) Autres propriétés propres aux différents solides cristallins**

##### **a) Métaux et cristaux métalliques**

**Avantage des alliages par rapport aux métaux purs  
(Substitution/embedding)**

##### **b) Solides macrocovalents et moléculaires**

**Le diamant et la graphite**

##### **c) Solides ioniques**

**Tangence anion-cation et la non tangence anion-anion dans une structure cubique de type AB fournie, à partir des valeurs du paramètre de maille et des rayons ioniques.**

Prérequis :

- États physiques de la matière (gaz, liquide, solide cristallin, solide amorphe et solide semi-cristallin, variétés allotropiques, nombre quantiques ...)
- Nature des liaisons chimiques (covalence, ionique,...), interactions intermoléculaires (Van der Waals, liaison hydrogène)

Introduction :

Les cristaux ont toujours fasciné. Déjà au temps de l'antiquité, les Égyptiens connaissaient les gemmes, c'est-à-dire, le diamant, le saphir, l'émeraude... Leurs formes géométriques, leurs couleurs, leur translucidité y sont pour quelque chose. Toutes ces propriétés viennent des motifs ordonnés de ces pierres qui sont restés longtemps incompris.

Max Von Laue a, au 20<sup>e</sup> siècle, obtenu une figure de diffraction périodique à l'aide de rayon X sur un échantillon de cristal. Il a pu prouver qu'un solide cristallin est un empilement de plan périodique de distance interréticulaire de l'ordre des distances atomiques. Il a obtenu le prix Nobel de physique en 1914 pour cette découverte.



Dans cette leçon, nous nous plaçons dans les classes MPSI ou PCSI en supposant connu les thématiques de « Transformation de la matière » vu au premier semestre qui regroupe notamment les états physiques de la matière, la nature des différentes liaisons chimiques, les interactions intermoléculaires...

Nous verrons en premier lieu le modèle du cristal parfait, sa description et ses limites et en second lieu nous verrons différents types de cristaux ainsi que leurs propriétés.

## I- Modèle du cristal parfait avec l'exemple du réseau cubique face centrée (CFC)

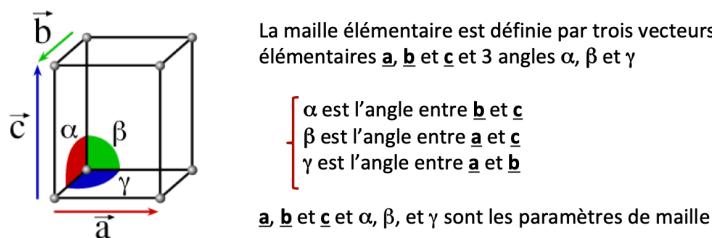
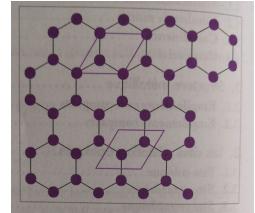
Pour décrire le solide cristallin et anticiper ses propriétés, les physico-chimistes ont établi un modèle du cristal parfait qui découle de Bravais et Frankenheim, deux physiciens ayant établi la combinaison des 7 systèmes cristallins et des 4 types de maille élémentaire et conduit à **14 types de structure cristalline appelés réseaux de Bravais**. Nous reviendrons sur ces différents types de mailles.

### 1) Description

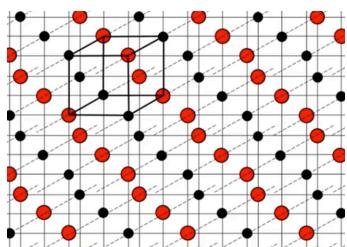
#### a) Vocabulaire élémentaire

Le **motif** est constitué par le plus petit schéma discernable. Cela peut être un atome de cuivre dans un barreau de métal ou alors  $\text{CaCO}_3$  au sein d'un cristal moléculaire de carbonate de calcium.

Une **maille** correspond à la portion minimale d'espace telle que par translation dans les deux directions de l'espace définies par les vecteurs  $a$  et  $b$ , elle définit le réseau. Pour décrire l'espace, et donc la maille, il suffit de rajouter un angle  $\gamma$  entre  $a$  et  $b$ , ainsi qu'un troisième vecteur  $c$ , orthogonal aux deux autres et leurs angles respectifs :



Le **réseau** quant à lui est le lieu d'existence de l'ensemble des motifs. C'est un plan.



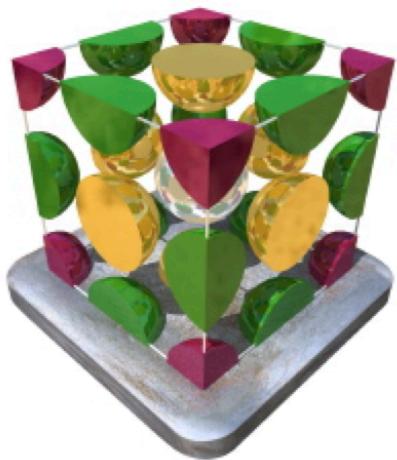
Cette image correspond à la maille mise en perspective dans un plan tridimensionnelle.

### b) Nombre de motifs $Z$ et masse volumique

Au sein d'une maille, nous pourrons constater que certains des éléments du motifs lui appartiennent totalement, alors que d'autres se partagent entre  $n$  mailles.

Dans ce cas, ils comptent statistiquement que pour  $1/n$  de la maille considérée. Ainsi :

- Un élément extérieur à la maille ne lui appartient pas : il compte pour 0.
- Un élément au sommet appartient à 8 mailles. Il compte pour  $1/8$ .
- Un élément sur une arête appartient à 4 mailles. Il compte pour  $1/4$ .
- Un élément sur une face appartient à 2 mailles. Il compte pour  $1/2$ .
- Enfin, un élément intérieur à la maille compte pour 1 puisqu'il n'appartient qu'à elle.



Cette maille contient 8 atomes **A** aux sommets, 6 atomes **B** sur les faces, un atome **C** au centre et 12 atomes **D** sur les arêtes qui comptent chacun pour 1/4.

$$\text{à } A : 8 \times 1/8 = 1$$

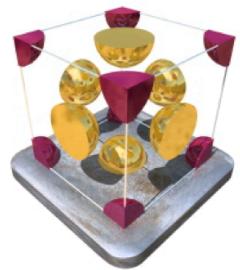
$$\text{à } B : 6 \times 1/2 = 3$$

$$\text{à } C : 1$$

$$\text{à } D : 12 \times 1/4 = 3$$

La maille contient donc un motif **AB<sub>3</sub>CD<sub>3</sub>**.

Pour appliquer les outils nécessaires à cette détermination du nombre de motifs Z par maille nous allons prendre l'exemple de la maille CFC, dite cubique face centrée. C'est la seule maille, dont vous devrez connaître les caractéristiques. Pour ce qui est des autres, vous devrez simplement être capable de les retrouver avec évidemment l'aide qui vous sera apportée dans l'énoncé.



$$\text{Ici nous avons } Z = \frac{1}{2} * 6 + 1/8 * 8 = 4$$

Le CFC a donc 4 motifs au sein de sa maille.

En considérant le volume V de la maille élémentaire, il faut évaluer la masse des atomes de la maille. Celle-ci est égale au nombre de motifs Z que multiplie la masse atomique du motif qui s'exprime par l'expression M/N.

Avec M la masse molaire

N le nombre d'Avogadro

D'où :

$$\rho = \frac{M Z}{N V}$$

Pour une maille de fer gamma on trouve :

$$M(Fe) = 55,9 \text{ g/mol} = 55,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$Z(Fe) = 4$$

$$a = 364,8 \text{ pm} \rightarrow \text{paramètre de la maille}$$

$$N = 6,02 \cdot 10^{23}$$

On trouve le volume d'une maille de fer en faisant  $a^3$

$$\text{Cela nous donne : } \rho = 7,68 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

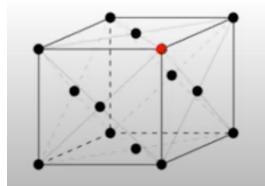
Fer alpha/beta ou gamma

Dans le handbook pour le fer appelé alpha la masse volumique est différente.

Il peut donc exister d'autres empilements. On appelle cela les formes allotropiques.

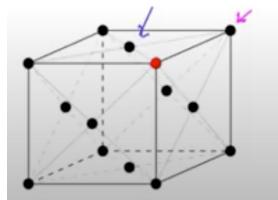
### c) Coordinence

La coordinence d'un atome ou d'un ion au sein d'une maille correspond au nombre de plus proches voisins.

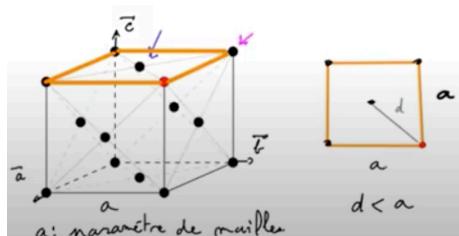


Si on considère l'atome rouge, sachant que sa coordinence sera la même pour les autres atomes de la maille.

La première question à se poser est quels sont les plus proches atomes ?

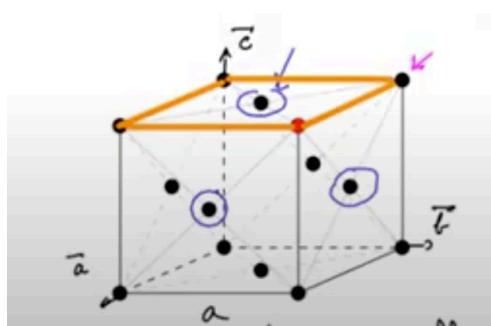


Ici nous avons deux possibilités, soit celui désigné par une flèche rose soit une flèche bleue. Il semble que ce soit celui de la flèche bleu.



Le mieux est de faire un plan de coupe pour s'en assurer.

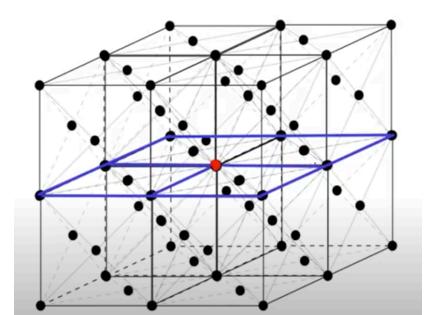
Si  $a$  est le côté du cube (aussi appelé paramètre de maille) et  $d$  la distance entre le centre du plan de coupe et un côté, alors il est clair que  $d < a$ .

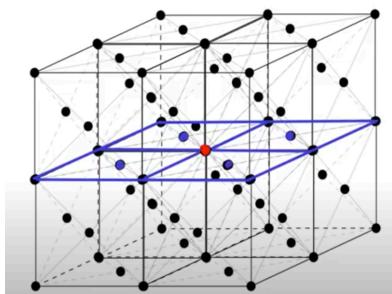


Maintenant, combien sont-ils ? Ici on en repère trois, qui sont appartenants aux faces adjacentes de notre atome rouge.

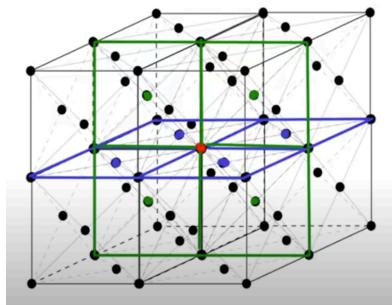
Toutefois il s'agit de ne pas oublier que d'autres mailles entourent notre maille d'étude.

Les faces bleues sont toutes des faces communes auxquelles appartient notre atome rouge.

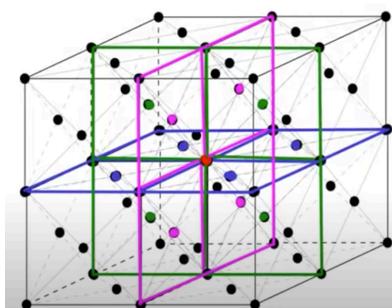




Ainsi on peut colorer chacun des atomes qui sont aux centres des faces adjacentes à l'atome rouge.



Même chose pour les faces vertes.



Puis les faces roses.

On dénombre ainsi  $4 \times 3 = 12$  plus proches voisins pour notre cubique face centré. Sois une coordinence de 12.

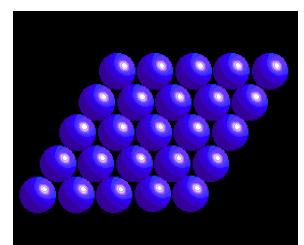
#### d) Compacité

Dans les cristaux monoatomiques de métaux ou de gaz rare, les atomes sont considérés comme des **sphères rigides pleines** qui s'empilent de façon à occuper le moins de place possible.

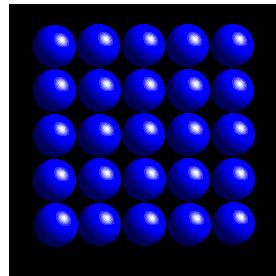
Une grande compacité permet de maximiser les forces de cohésion du cristal.

**Deux types d'empilements :**

- - **empilements compacts**



- empilements non compacts



On quantifie la compacité grâce à la formule :

$$\text{Compacité} = \frac{\text{Volume des sphères}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{4/3\pi R^3 \times Z}{V}$$

Modèle qui donne des bons résultats, même si d'un point de vue quantique ce n'est pas vraiment ça.

En ce qui concerne notre exemple le CFC pour un cristal de fer :

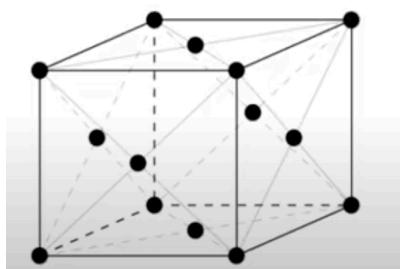
On a :

- $Z(\text{Fe}) = 4$
- Volume de la maille =  $V = a^3$  avec  $a = 364,8 \text{ pm}$

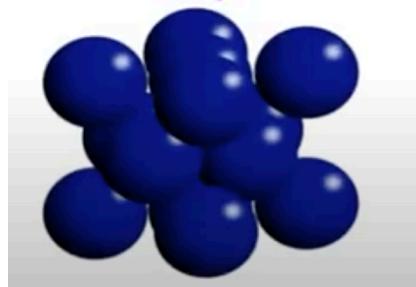
Il nous manque donc le rayon  $R$  pour le fer.

Nous pouvons le trouver en établissant une formule géométrique qui lie  $a$  et  $R$ .

En effet, nous avons jusqu'ici, représenté la version éclatée de la maille CFC. Or en réalité, les atomes au sein de la maille ne sont pas représentés par des points mais sont tangents entre proches voisins.

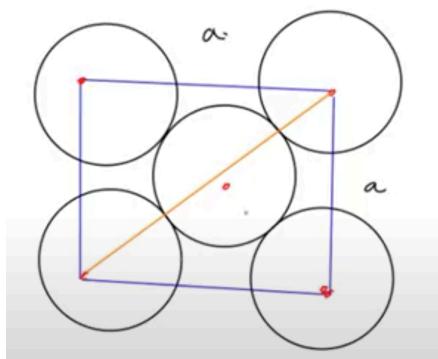


Représentation éclatée du CFC



Représentation compacte

Afin de faire le lien entre  $a$  et  $R$ , on observe un plan de notre maille compacte :



Plan de la maille compacte

On exprime la diagonale de la face en fonction de R et a telle que :  
 $a\sqrt{2} = 4R$

Ce qui nous permet de trouver  $R = 130,0 \text{ pm}$

Ainsi  $C = 0,74 = 74\% \Rightarrow$  Compacité maximale.

Les atomes de fer prennent 74% du volume de la maille.

### e) Sites interstitiels

**Un site interstiel ou cristallographique est une cavité existante entre les atomes.**

On reprend la maille conventionnelle CFC. On distingue plusieurs sites :

- Les sites octaédriques (polyèdre constitué de 8 faces triangulaires, 6 sommets, 12 arêtes)

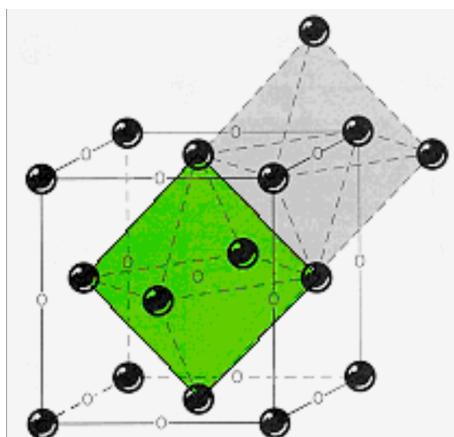
Les sites tétraédriques (C'est un polyèdre constitué de quatre faces triangulaires, 4 sommets et six arêtes.)

Il en existe d'autres comme le site cubique mais nous ne le développerons pas ici.

Tout d'abord, les sites octaédriques dans le CFC :

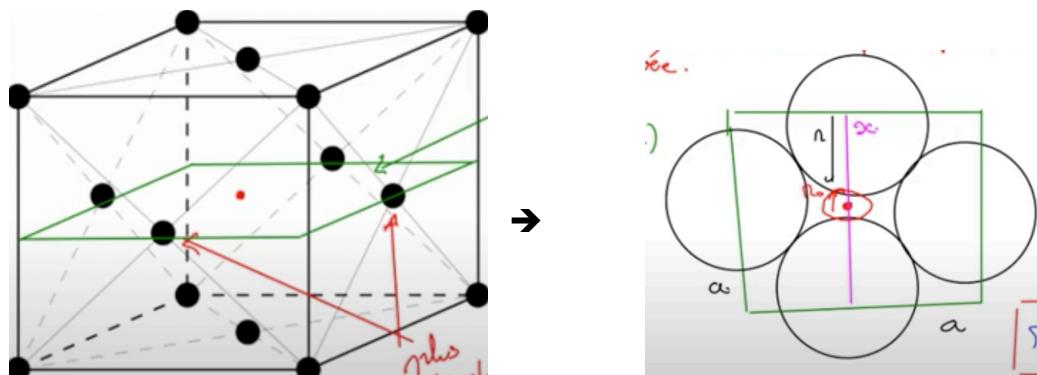
On en dénombre un au centre ainsi qu'un quart de site au milieu de chaque arrête du cube.

Ce qui nous donne  $1 + 12 * \frac{1}{4} = 3$  sites octaédriques en tout dans une maille CFC.



Reste à déterminer l'**habitabilité du site** : c'est le rayon maximal que peut avoir une sphère insérée dans le site interstitiel sans modifier la maille.

Dans le même esprit que lorsque l'on a relié le paramètre de maille  $a$  et  $R$  le rayon de l'atome, on cherche des formules géométriques qui vont lier le rayon maximal  $r_0$  que l'on pourrait insérer dans le site interstitiel, le paramètre de maille  $a$  ainsi que le rayon  $R$  de l'atome.



Sachant que la tangence des atomes est respectée ;

On trouve deux équations en se référant au carré délimité par la couleur verte :

- $a = 2R + 2 r_0$
- $a = 4 R / \sqrt{2}$  (car  $a\sqrt{2} = 4 R$ )

En combinant les deux équations, on trouve :

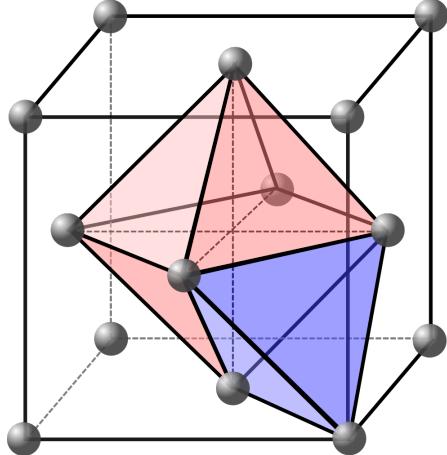
$$2 r_0 = 2R(\sqrt{2}-1)$$

Ainsi en reprenant le rayon du fer on a  $r_0=53,8$  pm (ce qui est petit)

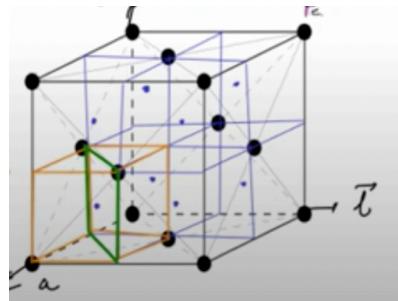
*NB : Na<sup>+</sup> peut rentrer dedans par ex. Structure NaCl (Cl<sup>-</sup> en CFC et Na<sup>+</sup> dans les sites octa)*

*Attention, la tangence ici n'est pas respectée (répulsion anion anion) donc le rayon  $r_0$  n'est pas totalement valable pour cet exemple.*

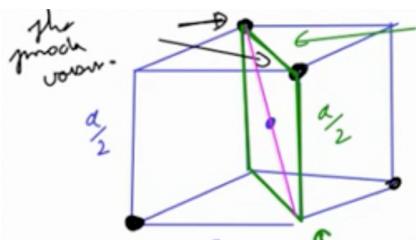
Ensuite on passe aux sites tétraédriques :



On en dénombre 8. En effet, si on découpe notre cube en 8 autres petits cubes, on peut aisément se représenter les sites tétraédriques qui s'y trouvent.

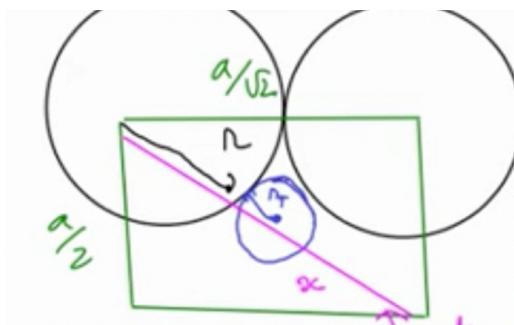


Habitabilité des sites tétraédriques :



Prenons un des petits cubes de la maille CFC de côté  $a/2$ . Sachant que la diagonale (en vert) du carré se calcule de la manière suivante :  $a\sqrt{2} / 2$   
Et la diagonale du cube (en rose) que l'on nomme  $x = a\sqrt{3} / 2$  (1)

Si on représente sa forme compacte, on peut déterminer où se situe exactement le site tétraédrique :



Ainsi on peut écrire que  $x/2 = R + r_0$  (2)  
Ce qui nous donne si l'on combine (1) et (2)

$$\Rightarrow 2(R + r_0) = a\sqrt{3} / 2$$

On retrouve également la relation entre  $R$  et  $a$  qui est donnée par  $a\sqrt{2}/2 = 2R$

Ainsi on obtient :

$$\Rightarrow 2r_0 = a/2 * (\sqrt{3} - \sqrt{2})$$

→  $r_0 = 29,0 \text{ pm}$

avec  $a = 364,8 \text{ pm}$

Encore plus petit

EX : ZnS, la Blende (Zn<sup>2+</sup> dans  $\frac{1}{2}$  des sites tétraédriques et S<sup>2-</sup> dans les CFC)

## CONCLUSION DE PARTIE / TRANSITION

Pour conclure cette description du modèle du cristal parfait, on a considéré dans chacune de nos études :

- Une extension spatiale infinie (pas d'effet de bords)
- Une périodicité parfaite

Ainsi, une bonne définition d'un cristal serait un arrangement spatiale périodique en trois dimensions d'atomes ou de groupes d'atomes.

Toutefois, cela ne reste qu'un modèle et comme tout modèle, il connaît des limites.

### 2) Limites du modèle

En effet, un cristal réel connaît de nombreuses imperfections qui peuvent être notamment :

- Des effets de bords (le cristal a une taille finie)
- Des lacunes (atomes ou groupes d'atomes qui manquent)
- Des atomes qui ne sont pas à la bonne place
- Des impuretés (défauts ponctuels)

Conséquence de défauts ponctuels :

Ils peuvent former des « centres colorés ». En effet, une impureté peut engendrer une modification des niveaux d'énergie des ions ou atomes du cristal, ce qui modifie les longueurs d'ondes absorbées et donc la couleur.

Par exemple, le rubis et le saphir sont tous deux des cristaux de corindon (alumine  $\alpha$ , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ayant des impuretés différentes :

- les traces de chrome donnent la couleur rouge au rubis ;
- « les » saphirs peuvent être incolores ou prendre des couleurs variées en fonction des impuretés :
  - o fer et de titane pour « le » saphir (bleu),
  - o chrome pour le rose,
  - o vanadium pour le violet,
  - o fer pour le jaune et vert.



Saphir (avec du fer et du titane)

Rubis



## II- Les différents types de cristaux

On distingue différents types de cristaux avec différentes propriétés en lien avec les interactions à la base de la cohésion du solide cristallin.

### 1) Comparaisons des liaisons et lien avec leurs différentes propriétés macroscopiques des solides correspondants

On distingue quatre types de solides cristallins :

- Les cristaux ioniques, composés d'ions. La cohésion entre les ions est alors très forte, et assurée par **l'interaction électrique (ou coulombienne)** EX : NaCl  
Energie très forte, engendre une t de fusion élevée
- Les cristaux covalents, composés d'atomes. La cohésion entre les atomes est ici assurée par **les liaisons covalentes** entre les atomes. EX : Si (s)
- Les cristaux moléculaires, composés de molécules. La cohésion entre les molécules étant assurée par **des liaisons de Van der Waals ou par des liaisons hydrogène**, est par conséquent assez faible. Exemple pour les liaisons hydrogènes : glace (H<sub>2</sub>O (s) )

elles sont donc plus faible que les autres liaisons que l'on a cité, ce qui explique une moins grande cohésion des cristaux moléculaires. T de fusion faible.

- Les cristaux métalliques, avec des **liaisons métalliques** créées par les électrons libres ; Cu (s) , Fe (s). Le **fluide d'électrons libres** assure à la fois une conductivité électrique et une conductivité thermique élevées en permettant la **circulation du courant électrique** ; elle rend compte de la ductilité, de la malléabilité et de la plasticité des métaux **en maintenant leur cohésion en cas de déformation brisant les autres liaisons interatomiques**

Cristaux	<i>Ioniques</i>	<i>Covalents</i>	<i>Métalliques</i>	<i>Moléculaires</i>
<i>Nature de la liaison</i>	Interactions électrostatiques Échanges d'électrons	Électrons mis en commun et localisés	Mise en commun d'électrons délocalisés	<u>Van Der Waals :</u> Attraction dipolaire permanente ou fluctuante Et <u>liaisons hydrogènes</u>
<i>Exemples</i>	NaCl	Molécules organiques (C, diamant, ...)	Métaux, alliages (Na, Cu, Fe...)	Cristaux moléculaires ( $\text{H}_2\text{O}$ (s))
<i>Énergie de liaison (eV/atomes)</i>	6 à 20	1 à 7	1 à 5	0,01 à 0,1
<i>T de fusion</i>	Élevée	Élevée	Moyenne à élevée	Faible
<i>Conductivité électrique</i>	Faible	Faible	Élevée	Faible
<i>Ductilité</i>	Faible	Faible	Élevée	Moyenne à Faible

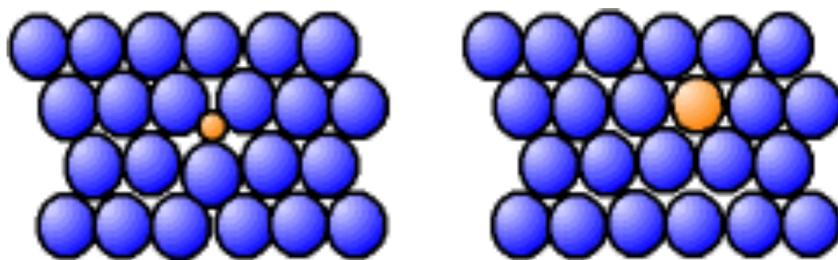
## 2) Autres propriétés propres aux différents solides cristallins

### Métaux et cristaux métalliques

#### Avantage des alliages par rapport aux métaux purs

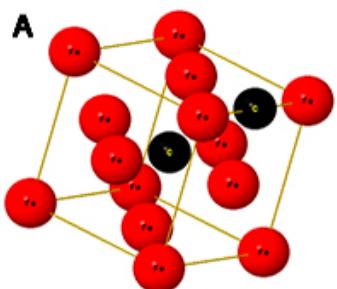
#### (Substitution/insertion)

Tout au long de cette leçon, nous avons vu la maille cubique face centrée dans le cas du cristal parfait, puis nous avons vu qu'il pouvait y avoir des impuretés dans le réseau cristallin.



C'est le cas des alliages métalliques homogènes.

En effet, l'impureté peut dans ce cas remplacer un atome du métal de base par *substitution* si les atomes sont de tailles semblables. Ou alors, elle peut s'intercaler dans le réseau atomique par *insertion*, par exemple d'un atome de petite taille dans un réseau d'atomes plus gros. C'est le cas par exemple de l'acier :



Acier: Insertion d'atomes de carbone (en noir) dans une structure cubique à face centrée de fer (en rouge)  
(source : [iut en ligne](#)).

Outre, l'avantage économique qu'ils apportent puisque les matériaux dont ils sont constitués sont abondants sur Terre, les alliages permettent d'obtenir des caractéristiques uniques propres à leur constitution. L'acier est pour sa part plus solide et résistant à mesure que sa constitution en C est faible.

*On le constate d'ailleurs avec l'or pur. Autrefois, pour vérifier si les pièces d'or étaient des vraies, on mordait dedans afin de voir si elles étaient bien malléable. Pour rendre nos bijoux*

*plus solides, les bijoutiers y ajoutent du cuivre (or rouge), du nickel (or blanc), de l'argent et du cuivre (pour l'or jaune)...*

*Or CFC*

*Cu CFC*

→ Donc alliage de substitution.

Pour conclure :

Il existe d'autres mailles cristallines que nous avons brièvement évoqué et que nous reverrons plus en détail en TD.

En outre, nous avons également vu que bien qu'un solide soit constitué des mêmes atomes, ses propriétés sont différentes selon leurs arrangements dans l'espace ainsi que leurs proportions.

Un exemple flagrant est celui du diamant et du graphite qui sont constitués tous deux de carbones mais qui sont extrêmement éloignés tant au niveau de leurs caractéristiques qu'au niveau de leur abondance sur Terre.

Questions que l'on pourrait poser :

- De quoi dépend la force de la liaison métallique ? Et comment peut-on la quantifier ?

La force d'une liaison métallique dépend notamment du nombre d'électrons libres par atome métallique, et est la plus élevée parmi les métaux de transition : cette liaison subsiste dans un métal liquide, alors que les autres liaisons interatomiques sont rompues, de sorte que la température d'ébullition d'un métal est un meilleur indicateur de la force de sa liaison métallique que sa température de fusion.

- Qu'est-ce qu'une variété allotropique ?

L'**allotropie**<sup>1</sup> (du grec *allos* autre et *tropos* manière) est, en chimie, en minéralogie et en science des matériaux, la faculté de certains **corps simples** d'exister sous plusieurs formes **cristallines** ou **moléculaires** différentes

- Acier ?

Les aciers :

*Un des alliages les plus utilisé dans l'industrie aujourd'hui est l'acier mais c'est un alliage relativement récent car découvert véritablement à la fin du 18ème siècle (contrairement à la*

*fonte et le bronze qui sont connus depuis plus de 2000 ans). L'acier est un alliage très inégal car il est constitué de fer avec seulement 0,02% à 2% de carbone (au-delà de 2%, c'est de la fonte). Il existe aujourd'hui plusieurs centaines d'aciers différents selon la teneur en carbone et l'addition d'autres métaux dans l'alliage. Les procédés de fabrication sont extrêmement complexes avec des recettes de cuisine bien spéciales. Dans une voiture, on trouve plus de 40 types d'aciers différents (voir [cet article](#) intéressant sur l'acier).*

Ex ; **acier inoxydable** (fer contenant moins de 1,2% de carbone avec plus de 10,5% de chrome), **acier galvanisé** (ici on vient recouvrir l'acier d'une couche de zinc pour le protéger contre la corrosion. Ce dépôt fait entre 50 et 100 microns selon les applications et la durée de vie souhaitée. En milieu rural, un dépôt de 100 microns permet une protection pour 100 ans ! **Aacier trempé** : l'homme a découvert qu'en chauffant l'acier à haute température (autour de 900 °C pendant environ 30 minutes) et en le trempant dans l'eau froide soudainement, on améliore par la suite ses propriétés mécaniques en le rendant plus dur (mais plus fragile))

- Différents types d'alliages ?

Il en existe plusieurs types :

- les alliages à base de fer (fonte, acier, inox)
  - les alliages à base de cuivre (bronze/arain, laiton, billon)
  - les alliages à base d'aluminium
- 
- 24 carats correspondent à quoi ?

L'alliage est de rigueur en bijouterie ! Si vous aviez des bijoux en or pur, ils se déformerait trop, un coup de dent modéré laissant une empreinte dans l'or pur sans problème ! En France, un bijou est qualifié « en or » s'il possède au moins 75 % d'or, soit 18 carats (24 carats = 100%). Les joailliers ajoutent donc d'autres métaux pour des raisons mécaniques et esthétiques. Par exemple, on ajoute du cuivre pour faire de l'or rouge, du nickel pour l'or blanc, de l'argent et du cuivre pour l'or jaune ou rose selon les proportions. Avec de l'argent, c'est pratiquement toujours du cuivre qui est ajouté. On trouve aussi des bijoux en platine (plus cher encore que l'or), en bronze, en laiton, en cuivre ainsi qu'en vermeil (argent à 92,5% recouvert d'au moins 5 microns d'or à 75%).

Autres thèmes non abordés mais dans le BO :

- Solides ioniques, quelles hypothèses il faut prendre en compte pour calculer les rayons des sphères que l'on peut insérer dans les sites interstitiels ?

**Tangence anion-cation et la non tangence anion-anion dans une structure cubique de type AB fournie, à partir des valeurs du paramètre de maille et des rayons ioniques :**

hyp.

① Contact entre anions / côte + proches voisins.

② Absence contact entre anions (absence de contact entre cations).

↳ empirical + petit.  
de si grande p. anions, n' y prate.

Coordonnance

$$\text{Cs}^+/\text{Cl}^- = 8$$
$$\text{Cs}^+/\text{Cs}^+ = 8$$

$$\text{Cl}^-/\text{Cl}^- = 8$$

$$\text{Cs}^+/\text{Cs}^+ = 6.$$

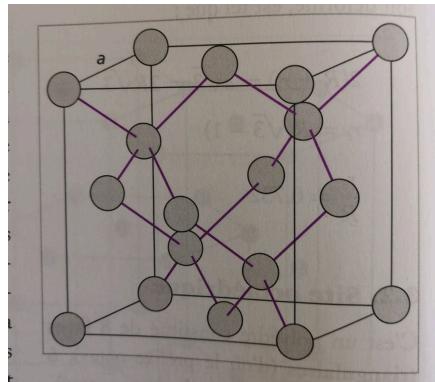
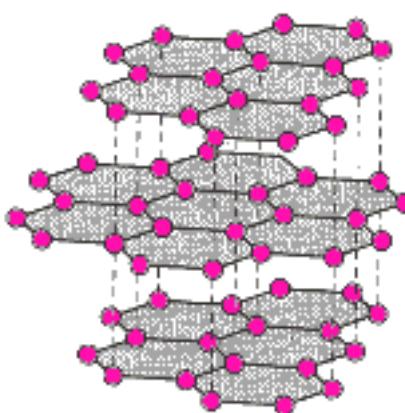
① 1ere relati

$$\sqrt{3}a = 2r\text{Cl}^- + 2r\text{Cs}^+$$

②.  $a \geq 2r\text{Cl}^-$  absence de contact anel.

→ Cond. de stab : il faut satisfaire les

2eq.



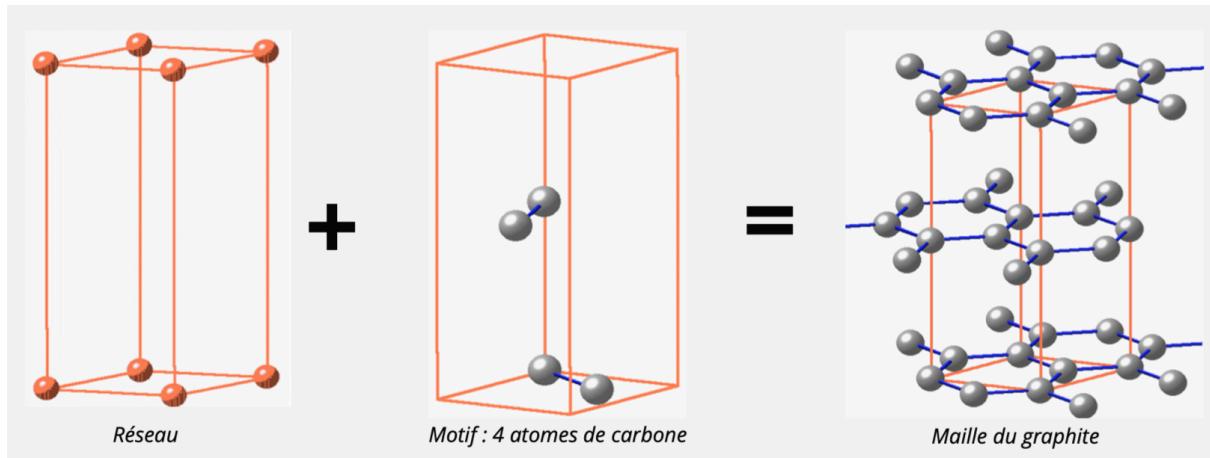
« Comparer les propriétés macroscopiques du diamant et du graphite et interpréter les différences en relation avec les structures microscopiques (structures cristallines fournies) »

Pointillé : liaison faible entre les couches

Noir : liaison covalente, donc forte entre les atomes

Cette structure forme des feuillets parallèles d'atomes de carbone, agencés entre eux à la manière d'un hexagone. Ces feuillets, appelés « graphènes », sont entassés les uns sur les autres à approximativement 0.34nm les uns des autres. Au sein d'un même feuillet, chaque

atome de carbone est lié à trois autres (ce qui explique la présence d'hexagone) par des liaisons covalentes fortes, sa coordinence est donc de 3. Les électrons qui ne sont pas mobilisés par ces liaisons (un par atome de carbone) sont engagés dans des liaisons bien plus faibles, de type van der Waals et qui lient les feuillets entre eux. De ce fait, les feuillets ne sont pas aussi bien « attachés » que les atomes, si bien qu'ils peuvent glisser les uns par rapport aux autres.

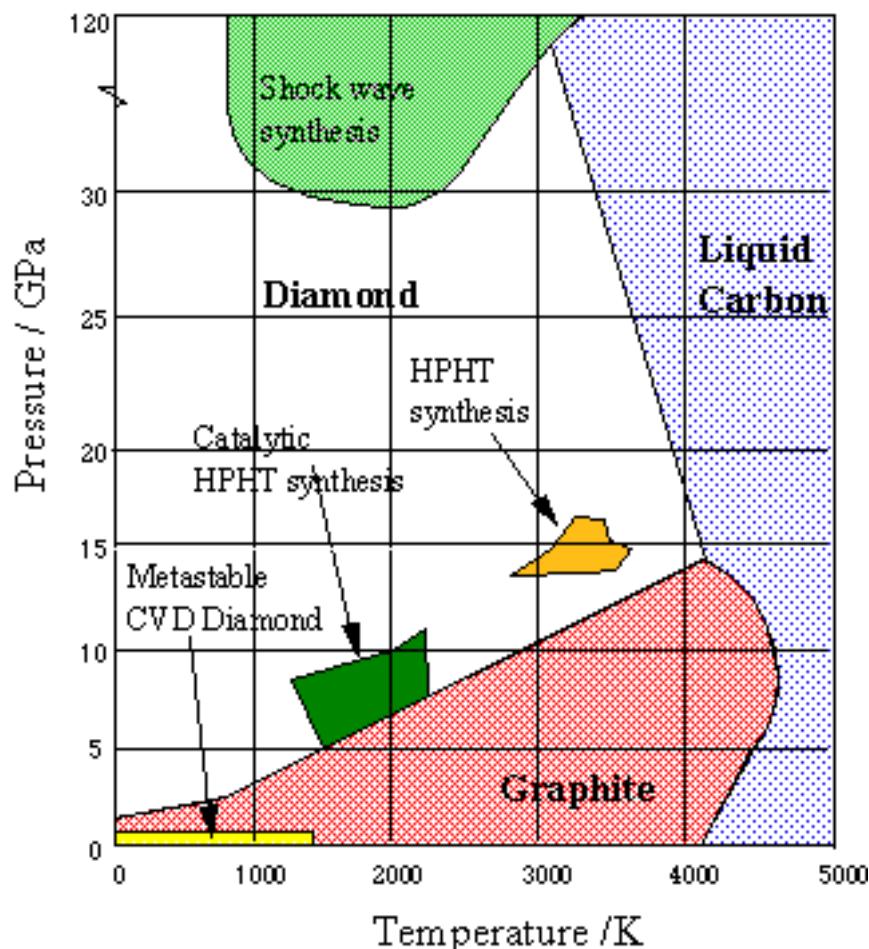


Pour le diamant : CFC avec la moitié des sites tétraédriques occupés par des atomes de carbone.

➔ Structure tridimensionnelle et rigide

Conséquence :

	Graphite	Diamant
Echelle de Mohs (caractérise la dureté des matériaux de 1 à 10)	1 à 2	10



La figure fournie ci-dessus, extraite de [here](#), est ce que nous appelons un diagramme de phase. En abscisse, la température est exprimée en unités de Kelvin et en ordonnée, la pression exprimée en unités de Gigapascals. (Pour votre propre référence, 1 GPa correspond à près de 10 000 fois la pression sous laquelle nous vivons, le noyau de la Terre est estimé à plus de 300 GPa!) Ce diagramme représente la contribution des travaux expérimentaux et l'extrapolation à l'aide d'outils mathématiques fournis par la thermodynamique. Ce que cette figure montre très clairement, c'est que, pour une température et une pression données, cette phase est thermodynamiquement préférée. Une ligne entre les phases diamant et graphite représente une limite de phase et indique précisément la température et la pression nécessaires pour que ces deux phases soient en équilibre. La limite de phase entre le carbone liquide et le graphite représente la température de fusion du graphite; il en va de même pour la ligne diamant/carbone, c'est encore la température de fusion du diamant.

Notre température de fusion dépend donc de la phase et de la pression. Donc, si vous n'avez que deux points de fusion, est-ce que cela vous dit vraiment quel est le thermodynamiquement préféré à la pression ambiante (0,0001 GPa)? Non. C'est plus subtil que ça.

Alors, comment pourrions-nous déterminer la stabilité relative du graphite et du diamant à la température et à la pression ambiantes? Pour cela, nous calculons l'énergie standard de réaction de Gibbs (en [STP](#)), ce qui nécessite d'utiliser certaines valeurs issues de [table](#):  $\Delta G_f^\circ(\text{diamant})=2.90 \text{ (kJ/mol)}$  et  $\Delta G_f^\circ(\text{graphite})=0 \text{ (kJ/mol)}$ .

La réaction que nous voulons calculer est la suivante: C(diamant)→C(graphite)

Nous savons maintenant

que  $\Delta G_{rxn} = \sum \text{produits} \Delta G_f - \sum \text{réactants} \Delta G_f = 0 - 2,90 = -2,90 \text{ (kJ/mol)}$ . Ainsi,  $\Delta G_{rx}$   $n < 0$  nous indique qu'à 298 K et 1 atm de pression, le diamant formerait spontanément du graphite s'il le pouvait; toutefois, pour cette transition, les atomes de carbone devraient changer de position dans un réseau et la vitesse à laquelle cela se produit dans un solide a tendance à être très lente aux basses températures. Par conséquent, nous appelons le diamant une phase métastable sous STP.

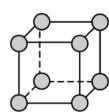
Maintenant, si vous fournissez une énergie suffisante pour surmonter cette barrière d'activation, vous pourrez voir ce que la thermodynamique préfère. Personnellement, je trouve la vidéo [this](#) très convaincante.

- Bravais, 7 systèmes cristallins ?

## 7 systèmes cristallins

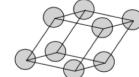
### Cubique

$$a = b = c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



### Trigonal

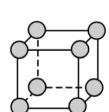
$$a = b = c \\ \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



*ou rhomboédrique*

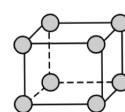
### Quadratique

$$a = b \neq c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



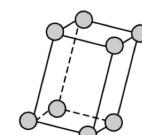
### Orthorhombique

$$a \neq b \neq c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



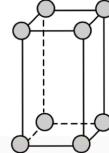
### Monoclinique

$$a \neq b \neq c \\ \alpha = \gamma = 90^\circ \\ \beta \neq 120^\circ$$



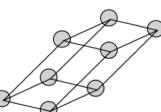
### Hexagonal

$$a = b \neq c \\ \alpha = \beta = 90^\circ \\ \gamma = 120^\circ$$



### Triclinique

$$a \neq b \neq c \\ \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



# Réseaux de Bravais

La combinaison des 7 systèmes cristallins et des 4 types de maille élémentaire conduit à **14 types de structure cristalline appellés réseaux de Bravais.**

<u>Système cristallin</u>	<u>Maille élémentaire possible</u>
Cubique	simple, centrée, faces centrées
Quadratique	simple, centrée
Orthorombique	simple, centrée, base centrée, faces centrées
Hexagonale	simple
Rhomboédrique	simple
Monoclinique	simple, base centrée
Triclinique	simple
<b>Total</b>	<b>14 réseaux de Bravais</b>

- 
- Loi de Bragg ?? Rayon X

loi empirique qui interprète le processus de la diffraction des radiations sur un cristal. Elle fut découverte par W.H. et W.L. Bragg vers 1915.

Lorsque l'on bombarde un cristal avec un rayonnement dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance inter-atomique, il se produit un phénomène de diffraction. Les conditions de diffraction donnent les directions dans lesquelles on observe de l'intensité diffractée par le cristal.

Considérons un monocristal bombardé de rayons X. Les rayons X frappent chaque atome avec une phase différente (ils parcouruent un chemin optique plus ou moins long).

Les ondes n'ont pas toutes la même phase lorsqu'elles frappent les atomes. En un point de l'espace, les ondes électromagnétiques proviennent de tous ces atomes et subissent encore un déphasage dû à la différence de chemin optique. Du fait de l'organisation régulière du cristal, dans certains endroits de l'espace, les ondes s'annulent (interférences destructives), et dans d'autres, les ondes s'additionnent et l'on a une intensité positive. Ces lieux d'intensité positive sont alignés par rapport au « point d'impact » du faisceau incident, on parle donc de « directions de diffraction ».

- Enoncé de la loi :

Si  $\lambda$  est la longueur d'onde de la radiation et  $d$  est la distance interréticulaire du plan cristallin diffractant, alors les directions  $2\theta$  de l'espace dans lesquelles on aura des pics d'intensité (le 0 pour  $2\theta$  étant la direction du faisceau incident) vérifient :

avec :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

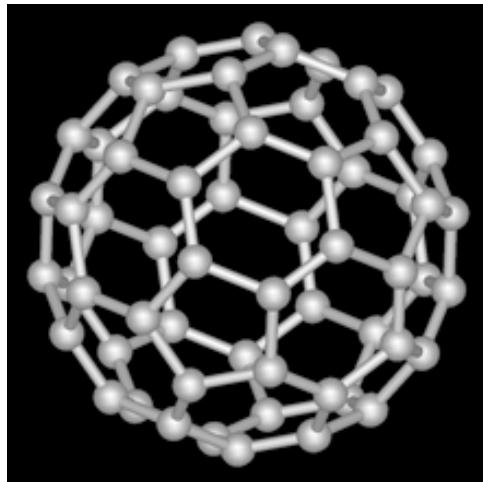
- $d$  = **distance interréticulaire**, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- $\theta$ , angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- $n$  = ordre de diffraction (nombre **entier**) ;
- $\lambda$  = **longueur d'onde** des rayons X.

### Autres formes allotropiques du carbone ?

#### Nanotube de carbone fullorène :

Un **fullerène** est une **molécule** composée de **carbone** pouvant prendre une forme géométrique rappelant celle d'une **sphère**, d'un **ellipsoïde**, d'un **tube**(appelé **nanotube**) ou d'un **anneau**. Les fullerènes sont similaires au **graphite**, composé de feuilles d'anneaux **hexagonaux** liés, mais contenant des anneaux **pentagonaux** et parfois **heptagonaux**, ce qui empêche la feuille d'être plate. Les fullerènes sont la troisième forme connue du carbone.

Les fullerènes ont été découverts en [1985](#) par [Harold Kroto](#), [Robert Curl](#) et [Richard Smalley](#), ce qui leur valut le [prix Nobel de chimie](#) en [1996](#).



- Forme allotropique du fer ???

- Le fer a .4.1.1

Le fer alpha (a) est l'état stable du fer jusqu'à 906°C, sa structure cristalline est cubique centrée. Chaque maille comporte un ion central et 8 ions aux sommets, partagés entre 8 cubes voisins. L'arête de ce cube mesure 2.87 Å ( $2.87 \cdot 10^{-10}$ m). L'ion central est tangent aux ions des sommets, ceux-ci n'étant pas en contact. Cette maille contient 2 atomes de fer

- Le fer g .4.1.2

Si l'on fournit de la chaleur au fer, sa température s'élève régulièrement jusqu'à 906°C, puis reste constante pendant un certain temps, bien que l'on continue à chauffer. Le métal est alors le siège d'une transformation isotherme qui consiste essentiellement en un remaniement de la distribution des ions (transformation allotropique). S'il y a toujours un ion à chaque sommet, il y en a plus au centre du cube ; par contre, le centre de chaque face, partagée entre deux cubes voisins, est occupé par un ion. Cette maille contiendra alors 4 atomes de fer et son arête mesure 3.63 Å

- Le fer d .4.1.3

À 1401°C, une nouvelle transformation allotropique se produit : le fer reprend une structure cubique centrée, analogue à celle du fer a et dont l'arête mesure 2.93 Å

---

- Comment pourrait-on les mettre en évidence expérimentalement ?

On place un fil de fer entre deux potences. On fait circuler un courant de plusieurs ampères (OMG), le fil va s'échauffer par effet joule (tu m'étonnes !), le fer se dilate lorsque l'on arrive à sa transition allotropique : alpha à gamma.

Une petite masse, remonte, ce qui signifie que la masse volumique du fer diminue sous sa forme gamma.

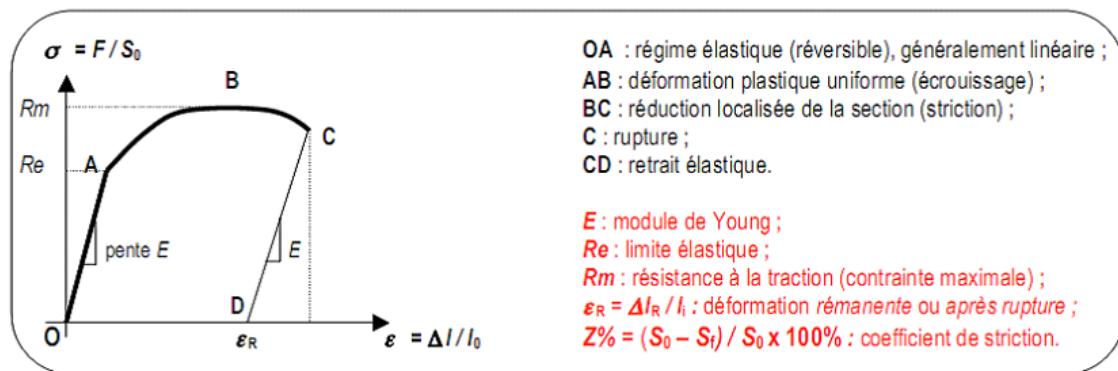
- D'autres techniques pour observer des cristaux ?

En biologie, la cryomicroscopie électronique permet de reconstituer la structure à basse résolution de complexes macromoléculaires. Un échantillon en solution de l'objet à étudier est soumis à une congélation "flash", par immersion rapide dans un liquide cryogénique (éthane liquide maintenu dans un bain d'azote liquide). Dans ces conditions, l'eau constituant le solvant est vitrifiée en une structure amorphe, qui préserve la forme des macromolécules qu'elle contient.

On réalise alors un cliché de microscopie électronique à transmission, dans lequel vont figurer un grand nombre d'images de la molécule d'intérêt, vue sous les différentes orientations dans laquelle elle a été prise dans la glace. Au moyen d'outils informatiques, on va repérer et classifier ces différentes images, afin de regrouper celles qui se ressemblent et correspondent à une vue de l'objet biologique étudié sous une orientation similaire. Sur chacune de ces classes, on va ensuite effectuer des opérations de sommation/moyenne des images ainsi que de filtrage du bruit de fond, pour améliorer le rapport signal sur bruit.

- Module d'Young ?

### 3. Propriétés mécaniques du matériau déduites de l'essai de traction

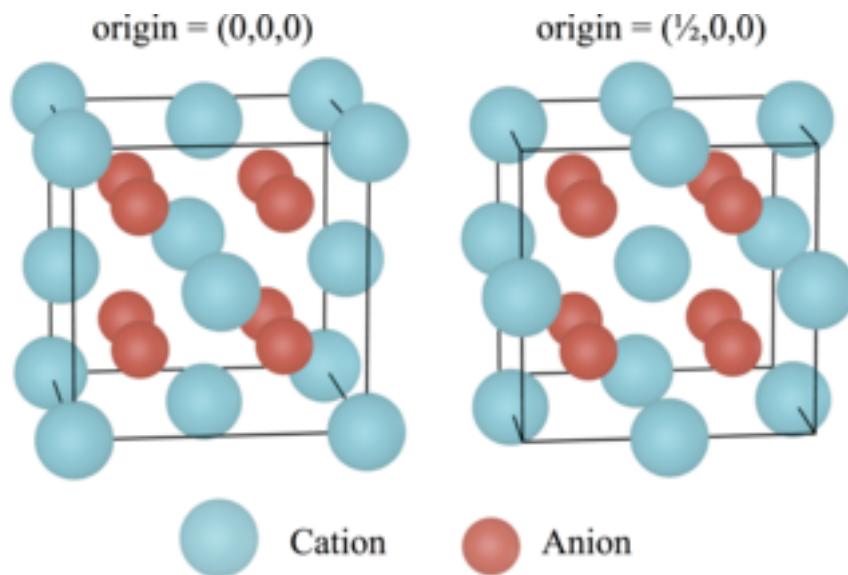


-

- Est-ce que les cations sont toujours dans les sites interstitiels ?

Non il peut y avoir également des anions, mais cela reste rare. Souvent les cations sont plus petits que les anions.

La fluorine, CaF<sub>2</sub>



### Bibliographie :

[http://fred.elie.free.fr/liaison\\_hydrogène.pdf](http://fred.elie.free.fr/liaison_hydrogène.pdf)

- CAPES de Sciences physiques, troisième édition, Belin sup chimie S.Bach, F.Buet, G.Volet

- <http://theo.ism.u-bordeaux.fr/~castet/doc1/CH9-Cristaux.pdf>

- Cours youtube <https://www.youtube.com/watch?v=bnOYyKDgf4>
- <https://diamantgraphite.wixsite.com/tpecristaux/structure#!>

- <https://lasciencepourtous.cafe-sciences.org/articles/la-metallurgie-et-les-alliages/>

## Leçon 17 – Solides Cristallins

### Remarques :

Attention on dit cubique à faces centrées !

Max von Laue

Des physiciens et non un seul

Diapo 24 : Face en jaune est bien en 2D attention → Empilement des sphères rigides.

Définition non complète : Compact : Max de sphère dans chaque maille ??

Non compact : ce n'est pas le cas.

Attention aux dessins !

### Questions :

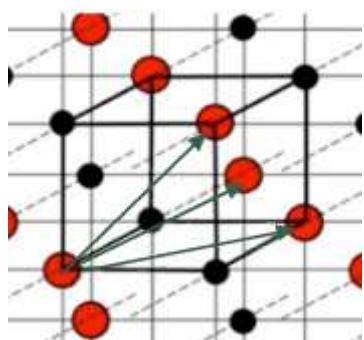
- Symétrie obligatoire du cube ? Attention les angles sont une conséquence.
- Que veut dire le plus petit schéma discernable ? Est-ce que cela traduit le nombre d'atome/le motif dans la maille ?
- C'est quoi la maille ? Différence avec le plan ?

On est en 3D. On empile un réseau bidimensionnel.

Maille multiple → plusieurs motifs. Maille élémentaire → un motif.

- Quel type de maille est représenté diapo 10 ?

Ce qui est dessiner n'est pas une maille, ce n'est rien. Il faut tracer entre les mêmes atomes. Même choses aux sommets.



C'est un Rhomboèdre.

- Qu'est ce que c'est que la maille de l'animation ?

Diamant, CFC avec atome dans les sites tétra

- Unité de la masse volumique ? Ordre de grandeur ?

Chimiste → g/cm<sup>3</sup> et entre 1 et 20\*

Physicien → kg/m<sup>3</sup>.

- Fer gamma, fer béta ?
- Que signifie forme allotropique ?

Expérience du fer → testé en interne et le jury n'a rien dit.

- Température de changement entre le fer gamma et béta
- Pourquoi le maréchal-ferrant chauffe le fer ?

Il monte le fer à une haute température pour le rendre plus malléable car le fer gamma est plus malléable car le fer alpha est fragile.

Trappe → permet d'avoir du fer gamma à température ambiante. Fige le métal.

Elle permet de figer une forme stable à haute température en la rendant stable à basse température.

- Coordinence dans un composé ionique ?

Anion-anion, cation-cation et anion-cation.

- Habilité dans un composé ionique ?
- Exemple structure NaCl que cela signifie-t-il car on parle de l'habileté ?

Structure NaCl ne déforme pas l'empilement ? Le chlorure n'est pas tangent. Attention on ne se trouve pas dans le cas limite, remplissage limite. Il y a toujours tangence entre anion et cation.

Attention dans les limites du modèles → les trois derniers sont des défauts ponctuels différents.

- Pourcentage d'impureté dans les saphirs ?

Moins de 1%

- Diapo 66 ? C'est quoi le rôle du carbone dans l'alliage ?
- ➔ Il va fragiliser l'alliage. Plus il y en a moins c'est solide.

Fonte → fer avec beaucoup de carbone pourcentage supérieur à 2% et moins de 10%.

Acier → fer avec moins de 2% de carbone.

Métallurgie du fer → on va le chauffer avec du carbone → CO<sub>2</sub> et fer carboné → fonte que l'on va réduire pour enlever du carbone.

- Quel est le type d'insertion sur l'or ?

Cuivre en cfc et or en cfc → rayon similaire → insertion type substitution.

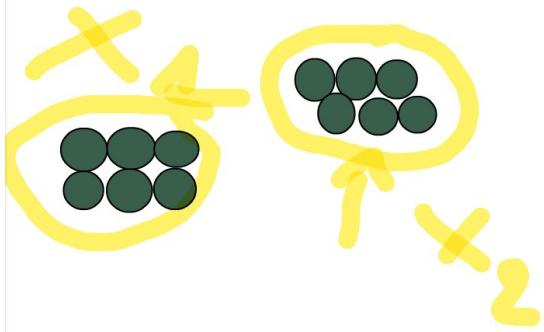
- Quel ce que l'on peut faire comme manipe ?

Celle du fer et regarder les types d'empilement avec des billes ce qui permet de voir la ductilité après.

- Compact et non compact ?

X1 → non compact

X2 → compact



On ne peut pas avoir quelque chose de plus compact que 74%

Tangence entre les sphères sont différentes