

# Le solide cristallin

La matière, telle qu'elle se présente le plus couramment à nous, existe sous trois formes essentielles : les états solide, liquide et gazeux. Si, à l'état gazeux, la matière ne possède pas de forme propre et occupe la totalité du volume disponible, il n'en est pas de même dans les états condensés : à l'état liquide, la matière n'occupe pas tout le volume disponible et ne possède pas de forme propre, à l'état solide, la matière possède une forme propre.

Comme cela a été exposé dans le chapitre 1 (*Transformation de la matière*, au sein de l'état solide, deux groupes peuvent être distingués : les solides amorphes et les solides cristallisés. Alors que les solides amorphes peuvent prendre une forme quelconque, les solides cristallisés se présentent sous la forme d'une structure polyédrique, forme géométrique limitée par des surfaces planes.

Très abondant dans la nature, l'état cristallin se présente sous forme d'objets de formes et de dimensions très variables. Le type le plus fréquent est la forme polycristalline constituée par des cristaux de petite taille (inférieur au millimètre) assemblés de manière compacte et désordonnée. Malgré cette apparence, la notion de cristal reste valable pour décrire ces structures puisque chaque petit cristal est composé d'un très grand nombre (supérieur à  $10^{18}$ ) d'atomes rangés de manière régulière.

## 1 La cristallographie

### 1.1 Aperçu historique

L'étude des cristaux a commencé très tôt. Ainsi J. KÉPLER au XVII<sup>e</sup> siècle est le premier à faire le lien entre la forme hexagonale des flocons de neige et un arrangement régulier de sphères. Au XVIII<sup>e</sup> siècle J.-B. ROMÉ DE LISLE étudie longuement les cristaux et énonce la **loi de constance des angles** (1772) : « Quelles que soient les dimensions relatives de deux faces déterminées d'un même cristal, elles présentent toujours entre elles le même angle dièdre ». Peu après, R. J. HAÛY émet l'idée qu'un cristal résulte d'un empilement régulier d'unités élémentaires dans les trois directions de l'espace. Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, les formes cristallines sont définitivement classées en sept systèmes géométriques par MOHS ; la théorie de la structure cristalline se développe dans la première moitié du XIX<sup>e</sup> siècle et la cristallographie est véritablement constituée par les travaux d'A. BRAVAIS grâce à l'utilisation des mathématiques. E.S.I. FEDOROV et A. SCHÖNFLIES, à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, énumèrent toutes les symétries possibles des cristaux. Le XX<sup>e</sup> siècle voit l'apparition de

méthodes d'investigation qui permettent de faire le lien entre le niveau microscopique et le niveau macroscopique : diffraction des rayons X puis, plus récemment diffraction des neutrons, microscopies électroniques.

Deux voies sont possibles pour aborder l'étude des cristaux :

- dans une première voie, la diversité des formes est ramenée à quelques organisations simples et la nature des objets ordonnés au sein du cristal est secondaire. Cette voie correspond au développement historique de la cristallographie, laquelle est, pour l'essentiel, achevée (A. BRAVAIS, 1850) à un moment où la théorie atomique est encore à ses débuts. L'analyse des formes prises par les solides cristallisés permet de remonter aux quelques organisations fondamentales à partir desquelles sont construites les différentes structures ;
- dans une deuxième voie, il s'agit d'examiner différents modes possibles d'assemblage géométrique des espèces chimiques entrant dans la composition d'un cristal. À partir de ce mode d'assemblage, la construction de modèles simples faisant intervenir les interactions entre espèces chimiques (atomes, ions et molécules) permet de justifier certaines propriétés physico-chimiques. C'est la voie retenue ici, avec laquelle nous construirons les systèmes cristallins les plus courants.

## 1.2 L'étude expérimentale des cristaux

Historiquement l'étude des cristaux a commencé par l'approche de type macroscopique. Ainsi, bien que les différents cristaux de chlorure de sodium ou ceux de quartz soient de formes et de tailles très variables, leurs faces forment entre elles le même angle ( $90^\circ$  pour le chlorure de sodium,  $120^\circ$  pour le quartz) qui se retrouve dans tous les échantillons. L'observation de cette régularité a conduit les chimistes à la notion d'un cristal constitué d'un **empilement régulier d'unités élémentaires identiques** dont la structure microscopique se traduit dans leur forme macroscopique. Ces travaux ont abouti à l'idée du cristal comme milieu triplement périodique dans lequel les atomes sont rangés dans des plans ayant des directions définies. Les progrès de la théorie atomique et l'essor de méthodes physiques d'analyse de plus en plus précises ont permis d'obtenir l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans un cristal : **quelques centaines de picomètres**.

Avec la connaissance puis la maîtrise du rayonnement électromagnétique, l'approche de type microscopique des solides cristallins est devenue possible au début du XX<sup>e</sup> siècle. L'étude expérimentale des structures cristallines repose sur leur propriété de diffraction des rayons et des particules. Les sources utilisées pour l'analyse sont les rayons X, les neutrons ou les électrons, les **rayons X** étant les plus couramment employés. Les rayons X sont nécessaires pour obtenir des **figures de diffraction** du rayonnement électromagnétique sur un cristal (qui se comporte comme un réseau) car la longueur d'onde du rayonnement doit être du même ordre de grandeur que la distance entre les traits du réseau. Les travaux de M. VON LAUE puis de W.H. et W.L. BRAGG ont permis l'élaboration d'une méthode générale qui sert aujourd'hui à déterminer les structures d'espèces naturelles ou de synthèse dans différents domaines : minéralogie, chimie organique et inorganique, métallurgie, biologie. En 1971, M. PERUTZ réussit la première détermination de la structure spatiale de la myoglobine (une protéine comprenant plusieurs centaines d'atomes) par diffraction des rayons X sur un cristal.

La technique de diffraction des rayons X utilise un cristal de l'ordre du millimètre monté sur un système permettant la rotation selon différents axes, un rayonnement X monochromatique et un système de détection du rayonnement.

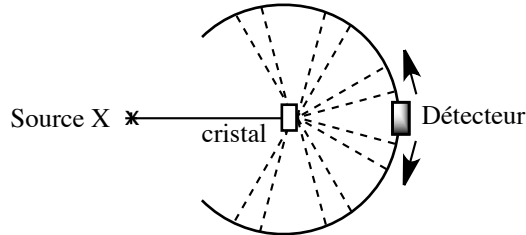


FIGURE 6.1 – Principe de la diffraction des rayons X.

L'analyse des propriétés de diffraction d'un cristal a deux objets : identifier la **disposition des atomes** et déterminer leur **nature**. La disposition des atomes dans le cristal se déduit de la loi de BRAGG. Chaque famille de plans atomiques parallèles et périodiquement espacés peut réfléchir le faisceau incident, chaque plan contribuant partiellement au faisceau diffracté. La méthode utilise les phénomènes d'interférence entre les ondes électromagnétiques réfléchies par les plans réticulaires. La loi de BRAGG indique que l'intensité diffractée est maximale lorsque la différence de marche entre deux rayons se réfléchissant sur deux plans réticulaires contigus est un multiple de la longueur d'onde du rayonnement (contributions en phase), condition satisfaite lorsque :

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

dans laquelle :

- $d$  est la distance interréticulaire (en m) ;
- $n$  est un nombre entier positif ;
- $\theta$  est l'angle entre la direction de la radiation et le plan interréticulaire ;
- $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique (en m).

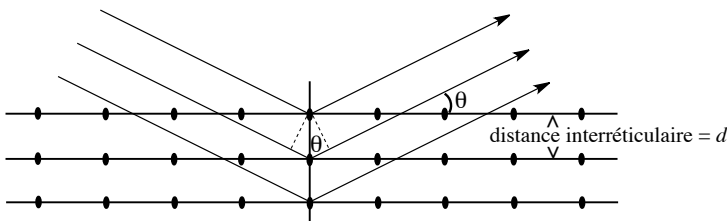


FIGURE 6.2 – Diffraction d'un rayonnement X sur les atomes d'un cristal.

Le réseau d'un cristal est déterminé par la mesure de plusieurs angles de diffraction suivie d'une résolution du système d'équations dont les inconnues correspondent aux paramètres du réseau. Cependant, la loi de BRAGG ne donne aucune information sur la nature et l'arrangement des atomes dans le cristal. Cette information nécessite l'examen des amplitudes des ondes diffractées dans toutes les directions de l'espace, ce qui suppose la collecte de milliers de données. Les mesures ne donnant accès qu'à l'intensité des faisceaux diffractés et

non à l'amplitude, la détermination d'une structure atomique est effectuée au moyen d'une modélisation. La comparaison des intensités mesurées et calculées permet la validation du modèle.

## 2 Le cristal parfait

Comme le gaz parfait est le modèle idéal de la matière à l'état gazeux, le cristal parfait constitue la base de l'étude de la matière à l'état solide cristallisé. Ce modèle devra évidemment être amendé pour rendre compte des propriétés réelles des matériaux étudiés. L'étude du cristal parfait nécessite préalablement la définition de quelques notions fondamentales.

### 2.1 Définitions

#### Cristal parfait

Un **cristal parfait** est un ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. Il forme une structure tri périodique à la base du modèle ; idéalement, il est **sans défaut** et de **dimension infinie**. Les particules du cristal peuvent être constituées d'atomes, d'ions, d'une ou de plusieurs molécules, dont la structure peut contenir plusieurs milliers d'atomes (protéines).

#### Réseau

Le **réseau** est un ensemble infini triplement périodique de points (appelés **nœuds**), c'est une entité géométrique. Ces nœuds se déduisent les uns des autres par des opérations de translation, combinaisons linéaires de trois vecteurs ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ ) non coplanaires et non colinéaires :

$$\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

dans lesquelles les nombres  $u$ ,  $v$  et  $w$  sont des entiers positifs ou négatifs. Le réseau associé à un cristal parfait est l'ensemble des vecteurs de translation qui superposent le cristal à lui-même.

Un réseau cubique est obtenu lorsque les vecteurs de base sont orthogonaux entre eux et de même longueur ; un réseau orthorhombique, lorsque les vecteurs de base sont orthogonaux mais de longueur différente.

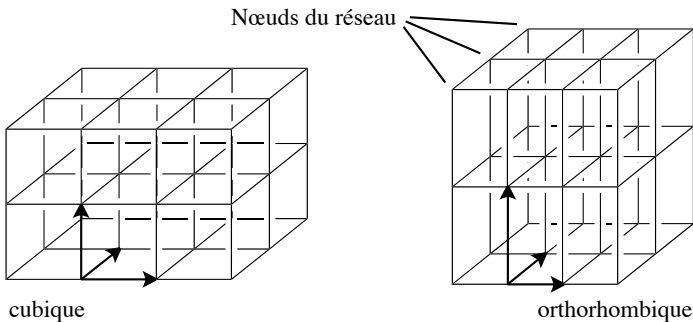


FIGURE 6.3 – Réseaux cubique et orthorhombique.

## Mailles

La construction d'un cristal est un problème géométrique de pavage dans un espace à trois dimensions. L'unité de pavage du réseau est une structure parallélépipédique : la **maille**. Elle est définie au moyen de trois vecteurs ( $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ) ou de six scalaires : trois longueurs ( $a, b, c$ ) et trois angles ( $\alpha, \beta, \gamma$ ). Le terme générique de maille s'applique à tous les parallélépipèdes permettant de construire par translation la figure périodique infinie sans laisser de vide.

Dans un réseau bidimensionnel tel que celui présenté figure 6.4 (le réseau est l'ensemble des points), il existe de nombreuses mailles (des parallélogrammes dans ce cas) permettant un pavage de l'ensemble du plan.

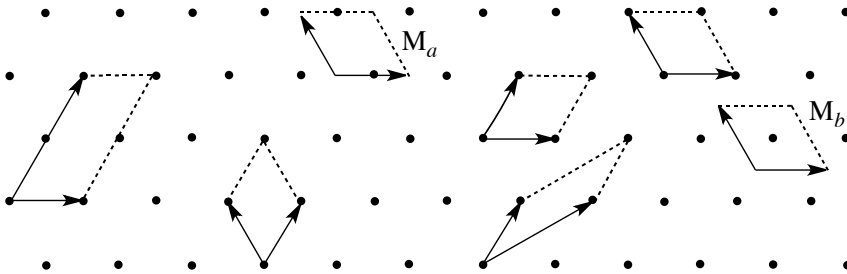


FIGURE 6.4 – Mailles dans un réseau bidimensionnel

Une maille de ce réseau est décrite par le contenu du parallélogramme défini par deux vecteurs. Comme une infinité de mailles sont utilisables pour effectuer le pavage de la surface, il est nécessaire de lever l'indétermination sur la maille retenue pour décrire le réseau. Par convention, on choisit d'utiliser des mailles dans lesquelles les nœuds du réseau correspondent aux extrémités des vecteurs servant à la construction de la maille. Cette convention permet d'écarter les mailles ( $M_a$ ) et ( $M_b$ ) de la figure 6.4 pour décrire le réseau.

### Maille simple et maille multiple

On distingue deux genres de mailles : les **mailles simples** et les **mailles multiples**.

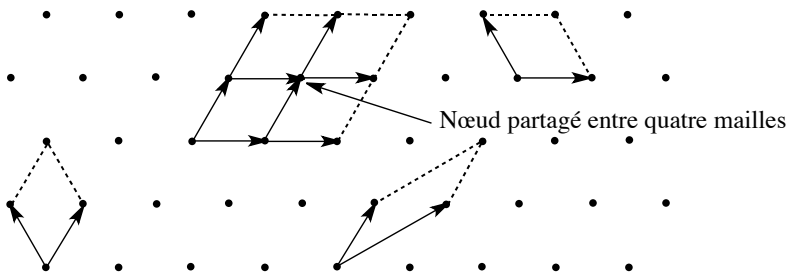


FIGURE 6.5 – Mailles simples dans un réseau bidimensionnel

Les **mailles simples** d'un réseau sont celles ne contenant qu'un nœud. Dans le réseau bidimensionnel précédent, chaque nœud est partagé entre quatre mailles contiguës et est compté comme un quart de nœud par maille ; dans un réseau tridimensionnel, chaque nœud du réseau

compte pour un huitième de nœud par maille. Dans un réseau bidimensionnel, les mailles simples sont des parallélogrammes avec un nœud à chaque angle, dans un réseau tridimensionnel ce sont des parallélépipèdes avec un nœud à chaque sommet.

Toutes les autres mailles qui contiennent plus d'un nœud sont des **mailles multiples**. On parle de maille multiple d'ordre  $n$  pour indiquer le nombre de nœuds contenus dans la maille.

### Maille primitive

L'existence d'une infinité de mailles simples permettant de décrire le réseau suppose de choisir une maille particulière ; ce choix repose sur l'examen des propriétés de symétrie du réseau. La notion de propriété de symétrie peut être intuitivement saisie en examinant un carré ; ce polygone est retrouvé identique à lui-même au terme d'une **opération de symétrie** par rapport à un **élément de symétrie** (un axe ou un plan par exemple). Les opérations de symétrie sont des réflexions, des rotations ou des opérations composées de rotation et de réflexions.

Il n'entre pas dans l'objectif de ce cours de décrire les opérations de symétrie, il suffit de savoir que l'ensemble des opérations de symétrie possibles pour une figure donnée (ici une maille) définit un groupe mathématique et que ce groupe constitue le critère de choix entre les mailles simples.

La **maille primitive** est une maille simple qui possède tous les éléments de symétrie du réseau. Ainsi dans le réseau présenté figure 6.6, la maille primitive est le carré (maille a) puisque tous les éléments de symétrie de cette maille sont ceux du réseau lui-même, les mailles b et c ne possèdent pas tous les éléments de symétrie du réseau et ne sont pas des mailles primitives, bien qu'elles soient aussi des mailles simples.

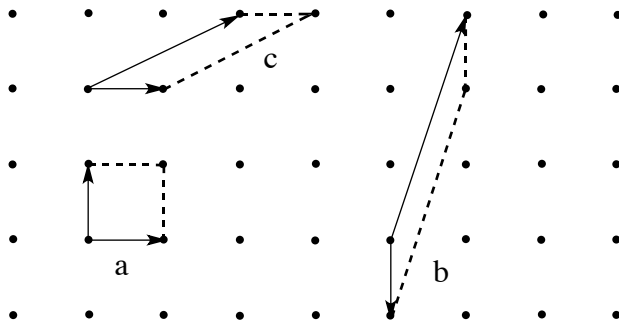


FIGURE 6.6 – Mailles simples (a, b, c) et maille primitive (a)

Lorsqu'une maille primitive existe, elle est choisie pour construire le réseau, ainsi dans un réseau cubique, la maille primitive est un cube.



La maille simple fait référence au seul parallélépipède (objet de dimension finie analysé au moyen des groupes ponctuels de symétrie) ; la maille primitive intègre le réseau (objet de dimension infinie). L'analyse de la maille primitive suppose l'utilisation des groupes d'espace adaptés aux objets de dimension infinie.

## Maille conventionnelle

Dans le cas de certains réseaux tridimensionnels, il peut ne pas exister de maille primitive, c'est-à-dire de maille simple possédant tous les éléments de symétrie du réseau. On emploie alors la **maille conventionnelle** qui est la maille multiple possédant tous les éléments de symétrie du réseau ; elle contient donc plusieurs nœuds. La figure 6.7 résume les relations entre les différents types de mailles.

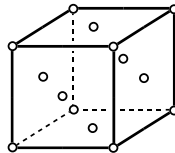
Ensemble des mailles		possédant la symétrie du réseau	
n nœuds	Maille multiple		Maille conventionnelle
un nœud	Maille simple		Maille primitive

FIGURE 6.7 – Types de mailles et leurs relations.

### Exercice résolu

#### Noeuds dans une maille

Dans la maille présentée ci-dessous, les cercles indiquent les nœuds du réseau. Déterminer le nombre de nœuds par maille ainsi que la multiplicité de cette maille.



#### Réponse :

Chaque nœud positionné au sommet de la maille compte pour  $1/8$  de nœud, chaque nœud positionné sur une face de la maille compte pour  $1/2$  nœud. Le nombre total de nœuds par maille est donc :

$$8(1/8) + 6(1/2) = 4.$$

Il s'agit d'une maille multiple d'ordre 4.

#### Motif

L'étude de la maille conduite jusqu'à présent est purement géométrique (nœuds d'un réseau assimilés à des points) et ne préjuge pas de la disposition des objets à l'intérieur de la maille. Pour la majorité des cristaux il est nécessaire de définir le **motif** qui est le contenu de la maille simple ; ce peut être un atome ou un groupe d'atomes (ou de molécules) qui permet de retrouver le cristal par pavage de l'espace.

**Définition**

Le **crystal** est l'association d'un **réseau** et d'un **motif**.

À partir de l'exemple présenté figure 6.8 nous observons que :

- s'il est possible de proposer une infinité de motifs pour effectuer le pavage de la surface, ces motifs contiendront toujours les mêmes objets ;
- le motif peut posséder (ou pas) une symétrie propre (le motif de la figure 6.8 n'en possède pas), laquelle est *a priori* différente de celle du réseau ;
- les nœuds du réseau peuvent être occupés ou non par des atomes en fonction du motif.

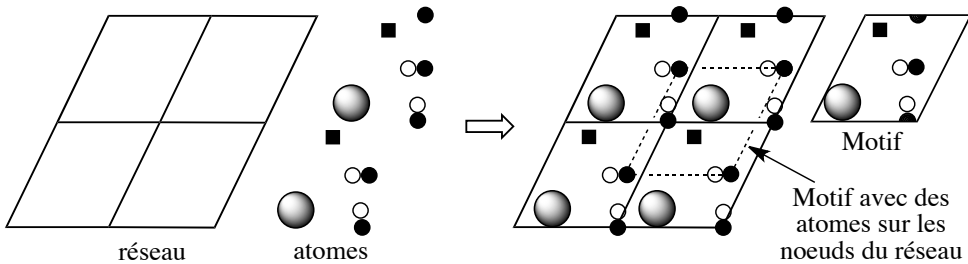


FIGURE 6.8 – Motif d'une maille et réseau bidimensionnel

Dans le cas des cristaux métalliques les plus simples examinés ici, les atomes sont positionnés sur les nœuds du réseau ; ainsi la distinction entre les positions atomiques et le réseau n'est pas nécessaire. Néanmoins cette correspondance cesse d'être vraie dès que le cristal est plus complexe.

La maille de description du cristal (maille du réseau + motif) peut être appelée **maille de structure** ou **maille cristalline** afin d'éviter les confusions avec les notions de maille conventionnelle et de maille élémentaire. C'est cet usage que nous suivrons ici.

### 3 Origine de la cohésion des solides

La transformation d'un solide en liquide ou en gaz est un processus qui nécessite un apport d'énergie, appelée **énergie de cohésion**, ce qui traduit l'existence d'une interaction – de liaison – entre atomes. L'origine de cette énergie de cohésion du solide réside dans les phénomènes d'interaction entre atomes (ou ions, molécules) de nature attractive et répulsive.

À très courte distance entre atomes, quelle que soit l'espèce chimique considérée (atome, molécule ou ion), l'énergie d'interaction croît très fortement (= augmentation de l'énergie potentielle du système, ce qui correspond à une instabilité). Lorsque des atomes, des ions ou des molécules s'approchent suffisamment près les uns des autres, les nuages électroniques des espèces en présence commencent à s'interpénétrer. Or le principe d'exclusion de PAULI interdit à deux électrons dans le même état quantique (en tenant compte du spin de l'électron) de se trouver simultanément dans le même volume ; cette impossibilité se traduit par l'apparition d'une **interaction fortement déstabilisante**, bien modélisée par une énergie d'interaction en  $1/r^{12}$  dans laquelle  $r$  est la distance entre les noyaux atomiques voisins.



Les interactions stabilisantes entre atomes voisins (= diminution de l'énergie potentielle du système) dans un solide sont commodément rassemblées en cinq types et correspondent à quelques grandes catégories de cristaux dont les caractéristiques physiques sont bien distinctes. Il s'agit des interactions de type **métallique**, **ionique** (coulombienne), **covalente**, de **van der WAALS** et **liaison hydrogène**. Leurs caractéristiques énergétiques sont données table 6.1.

Interaction	$\langle \text{Énergie} \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ionique	100 – 600
Covalente	200 – 800
Métallique	100 (sodium) – 800 (tungstène)
van der WAALS	$\approx 5 - 10$
Liaison hydrogène	10 – 30

TABLE 6.1 – Types d'interactions attractives dans un solide

Ainsi dans un solide les positions d'équilibre des atomes correspondent aux positions de l'espace où l'**énergie potentielle est minimale**. Les caractéristiques énergétiques et directionnelles (existence d'une direction privilégiée ou non) de ces interactions permettent de justifier certaines propriétés des différents types de solides.

Énergétiquement, cette somme des interactions attractives et répulsives conduit à une courbe dont l'allure générale est donnée figure 6.9. L'énergie du système dans la position d'équilibre ( $D_e$ ) et la position d'équilibre ( $r_e$ ) dépendent de la nature des interactions.  $D_e$  est maximale en valeur absolue et  $r_e$  minimale pour des interactions attractives d'énergie élevée comme les interactions covalente, métallique et ionique.

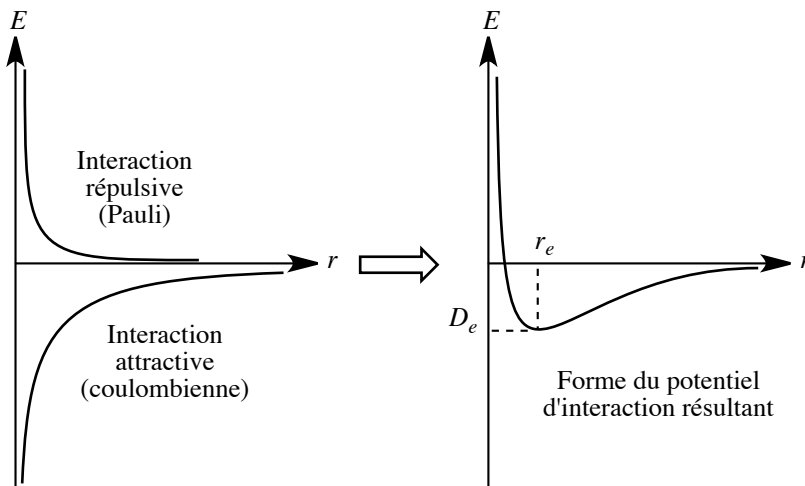


FIGURE 6.9 – Interactions d'attraction et de répulsion entre atomes dans un solide



Cette présentation de l'origine de la cohésion des solides est une vision simplifiée (géométrique) où seule la distance entre atomes ou molécules semble fixer la valeur de l'énergie potentielle du système. En réalité ceci est inexact, en particulier pour les molécules car leur énergie d'interaction ne dépend pas seulement de la distance mais également de leurs orientations relatives.

### 3.1 Unité et diversité des solides

La classification en quatre modèles structuraux est basée sur les propriétés macroscopiques des solides, mais cette classification ne doit pas faire oublier que la cohésion trouve son origine dans une cause unique : le partage (ou la délocalisation) des électrons entre les différents atomes qui constituent le solide, à l'instar de ce qui a été vu dans le cas des molécules. Les différentes catégories de solides (métallique, ionique, covalent et moléculaire) se distinguent selon :

- l'extension du partage des électrons entre l'ensemble des atomes du solide ;
- la modification de ce partage en passant à l'état liquide.

Ainsi, aux solides métalliques et covalents correspond une grande délocalisation des électrons sur l'ensemble des atomes (tous identiques) du solide. Cette délocalisation des électrons est maintenue lors de la fusion dans le cas d'un métal (la conductibilité électrique demeure), ce qui n'est pas le cas des solides covalents. Les différences de propriétés observées entre solides métalliques et covalents dépendent notamment de la structure électronique des atomes.

Par rapport aux solides métalliques, les solides ioniques se caractérisent par une différence d'électronégativité entre les éléments qui constituent le cristal. Ceci conduit à une relocalisation des électrons sur les ions du cristal, soit une délocalisation plus réduite, ce que traduit bien la faible conductivité des solides ioniques à l'état solide. Enfin, les solides moléculaires se caractérisent par une faible délocalisation des électrons entre atomes du cristal ; la délocalisation reste limitée entre les atomes qui constituent la molécule, dont l'identité est maintenue lors de la fusion.

### 3.2 Cristaux métalliques

#### Propriétés des cristaux métalliques

68 éléments du tableau périodique sur les 90 éléments naturels présentent dans les conditions usuelles ( $T = 298 \text{ K}$  et  $P = 1 \text{ bar}$ ) des propriétés qui définissent l'état métallique. Ces propriétés physico-chimiques sont de nature variée :

- mécanique : les métaux sont **ductiles** (aptitude au filage), **malléables** (aptitude à la déformation sans rupture) et **tenaces** (aptitude à résister mécaniquement aux déformations), leur masse volumique est comprise entre  $0,53 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^3$  (lithium) et  $22,6 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^3$  (osmium) mais fréquemment élevée : 80 % des métaux ont une masse volumique supérieure à  $5 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^3$ , les moins denses étant les métaux alcalins et alcalino-terreux (voir table 6.2) ;

Métal	Na	Mg	Al	K	Zn	Fe	Ni	Cu	Ag
$\Delta H_{vap} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	26	36	75	22	31	97	102	82	70
$\Theta_f / ^\circ\text{C}$	98	650	660	79	419	1535	1455	1083	961
$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0,97	1,74	2,70	0,86	7,14	7,87	8,91	8,95	10,49

TABLE 6.2 – Enthalpie de vaporisation (grandeur thermodynamique notée  $\Delta H_{vap}$  correspondant à l'énergie à fournir pour vaporiser une mole de solide à partir du liquide), température de fusion et masse volumique de métaux courants

- optique : les métaux sont des composés **opaques au rayonnement électromagnétique visible** et possèdent donc un grand pouvoir réflecteur (« éclat métallique ») ;
- électrique : les métaux présentent une grande **conductivité électrique, thermique** (voir table 6.2) et sont capables d'émettre des électrons par effet photoélectrique et thermoélectrique ;
- chimique : les métaux sont des espèces possédant une énergie de première ionisation faible (inférieure en général à 5 eV), ce sont des **réducteurs**, donnant aisément des **cations**.

### Modèle structural

Les propriétés électriques, thermiques et chimiques des métaux indiquent que les électrons de la couche externe sont assez faiblement liés aux noyaux. Cette caractéristique a conduit à un premier modèle de la liaison métallique : le modèle de DRUDE-LORENTZ (voir figure 6.10) ou modèle du gaz d'électrons.

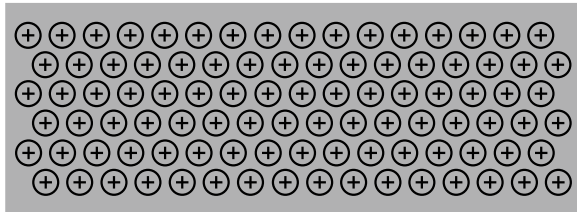


FIGURE 6.10 – Modèle de DRUDE-LORENTZ d'un métal

Dans ce modèle simple, les électrons de la couche externe d'un atome donné, soumis à l'action des atomes voisins, acquièrent une énergie suffisante pour échapper à l'attraction de leur atome d'origine et ont ainsi la possibilité de se déplacer à l'intérieur du métal ; il en résulte une structure composée d'un **empilement régulier de cations** au sein d'un gaz d'électrons. La cohésion de la structure métallique se trouve assurée par des liaisons fortes qui ne présentent **aucune orientation privilégiée** et ne sont pas localisées. Dans un métal, les électrons périphériques des atomes sont partagés entre tous les atomes de la structure, la liaison métallique est une liaison communautaire et le métal peut être considéré comme une molécule gigantesque et unique.

Dans ce type de liaison, la contribution individuelle de chaque électron à l'énergie de cohésion du métal est faible, mais cette faiblesse est compensée par la multiplicité des liaisons formées par chaque atome. Ainsi dans la molécule  $\text{Li}_2$ , dans laquelle les atomes de lithium

forment une liaison covalente, l'énergie de la liaison rapportée à un atome de lithium est de 0,6 eV, alors que dans le métal lithium, l'énergie de la liaison rapportée à un atome de lithium est de 1,8 eV, soit une énergie trois fois supérieure dans un état condensé par rapport à la structure covalente.

Ce modèle permet d'expliquer qualitativement les propriétés thermiques et électriques des métaux. Lorsqu'un métal est soumis à un champ électrique, les électrons mobiles partagés entre tous les atomes de la structure permettent le passage d'un courant. Cette grande mobilité des électrons est également à l'origine de la conductivité thermique et du pouvoir réflecteur des métaux polis.

La structure ordonnée des cations et l'intensité de la liaison métallique permettent d'autre part de comprendre les propriétés mécaniques. La résistance du métal à la déformation provient de l'importance de l'énergie de la liaison métallique comme de son absence d'orientation ; la malléabilité des métaux provient de l'existence d'une structure ordonnée de cations au sein d'un gaz d'électrons : au cours d'une déformation, les plans de forte densité peuvent glisser les uns sur les autres sans que l'énergie d'interaction ne s'en trouve notablement modifiée (voir 6.11).

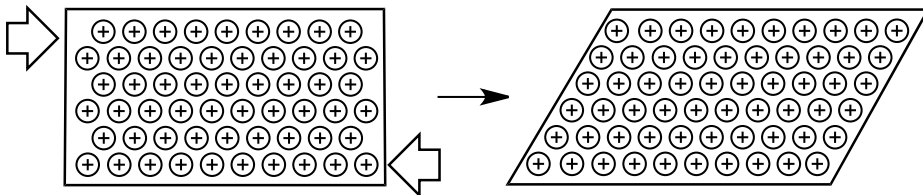


FIGURE 6.11 – Glissement des plans dans un métal

### 3.3 Cristaux ioniques

#### Propriétés des cristaux ioniques

Les cristaux ioniques possèdent des caractéristiques communes :

- mécaniques : ils sont **fragiles** (ils ne présentent qu'une faible résistance à la traction) et de **dureté variable** ;
- électriques : ils possèdent une très **faible conductivité électrique** ; les ions peuvent se déplacer très lentement dans le réseau sous très forte tension. À l'état fondu ou mis en solution, ils permettent le passage d'un courant ;
- chimique : ils se solubilisent avec **dissociation dans les liquides polaires** comme l'eau ;
- thermiques : leur **dilatation est faible** et leur **température de fusion en général élevée** (voir table 6.3).

Cristal	NaF	NaCl	NaBr	NaI	CaCl <sub>2</sub>	MgO
$\Theta_f / ^\circ\text{C}$	993	801	747	661	782	2832

TABLE 6.3 – Température de fusion de quelques cristaux ioniques

## Modèle structural

Les propriétés physiques et chimiques s'expliquent par la **présence d'ions** ; la fusion du cristal correspond à la dislocation du réseau d'ions et a pour effet de permettre une certaine mobilité de ces ions, la situation est semblable en solution aqueuse où les ions libérés par la dislocation du réseau sont solvatés. L'énergie d'interaction attractive qui confère au réseau cristallin sa stabilité peut être décrite à l'aide d'un modèle électrostatique. L'examen de la structure d'un cristal ionique est ici limitée aux cas les plus simples dans lesquels il n'existe que deux types d'ions.

Comme le solide doit être électriquement neutre, il possède nécessairement autant de charges positives que de charges négatives, ce qui correspond au même nombre d'ions si ceux-ci ne possèdent qu'une seule charge élémentaire positive ou négative (dans le cas de cristaux constitués d'ions de charges différentes, le rapport des ions est l'inverse du rapport des charges des espèces afin de conserver l'électroneutralité du cristal). Le prototype de ces cristaux ioniques constitué de deux ions monoatomiques est le chlorure de sodium (NaCl) qui appartient à la famille des halogénures alcalins (NaI, KCl, CsCl, KBr, KF...).

Le modèle structural le plus simple repose sur les hypothèses suivantes :

- les structures ioniques stables correspondent à une **énergie minimale** ;
- les ions sont assimilables à des sphères possédant un **volume propre** (hypothèse d'une sphère dure) et une **charge définie**.

Les édifices stables correspondent à des arrangements des ions dans l'espace où un ion de signe donné n'a pour plus proche voisin que des ions de signe opposé (voir le modèle bidimensionnel figure 6.12).

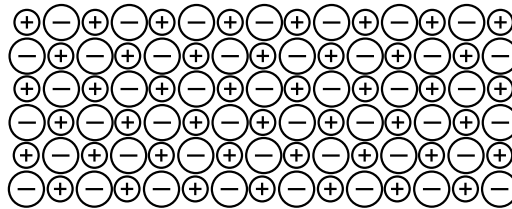


FIGURE 6.12 – Modèle bidimensionnel du cristal d'un halogénure alcalin

O. MADELUNG a calculé l'énergie potentielle d'interaction coulombienne des ions d'un cristal. Cette énergie est de la forme :

$$E_c = \frac{\mathcal{M} \mathcal{N}_A z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 R_o}$$

- $R_o$  est la distance entre deux ions premiers voisins en m ;
- $\mathcal{M}$  est la constante de MADELUNG (sans dimension) ;
- $\mathcal{N}_A$  est la constante d'AVOGRADRO en  $\text{mol}^{-1}$  ;
- $z_+$  et  $z_-$  sont les charges des ions ;
- $e$  est la charge de l'électron ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C).

La constante de MADELUNG prend en compte le nombre de premier, deuxième, troisième... ions voisins d'un ion donné et les énergies d'attraction et de répulsion ;  $M$  dépend ainsi de la structure cristalline (voir table 6.4).

Cristal	NaCl	CsCl	CaF <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O
Constante de MADELUNG	1,748	1,763	5,039	4,116

TABLE 6.4 – Valeurs de la constante de MADELUNG pour quelques cristaux

Si seule l'énergie potentielle électrostatique stabilisante était prise en compte,  $E_c$  étant proportionnelle à  $z_+z_-$  donc négative, serait minimale pour  $R_o \rightarrow 0$ . Il apparaît ainsi à courte distance une interaction répulsive, modélisée par différentes expressions mathématiques, qui rend compte du principe de PAULI (voir figure 6.9). Choisissons une loi en  $\frac{1}{r^n}$  ( $n = 12$ ), l'énergie du système est alors :

$$E = E_c + E_{rep} = \frac{\alpha}{R} + \frac{\beta}{R^n} \quad \text{avec} \quad \alpha < 0 \quad \text{et} \quad \beta > 0.$$

La distance  $R_o$  observée est celle qui confère au système l'énergie potentielle minimale :

$$\frac{dE}{dR} = -\frac{\alpha}{R^2} - n\frac{\beta}{R^{n+1}} = 0 \quad \iff \quad \frac{\alpha}{R_o^2} = -n\frac{\beta}{R_o^{n+1}}$$

soit :

$$\beta = -\frac{\alpha R_o^{n-1}}{n} \quad \text{d'où} \quad E = \frac{\alpha}{R_o} - \frac{\alpha}{n} \frac{1}{R_o} = \alpha \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{1}{R_o}.$$

La valeur de  $n$  peut être obtenue à partir de mesures de compressibilité de cristaux ioniques. L'important est de remarquer que  $E$  possède une valeur négative : les ions dans le cristal ont une énergie potentielle inférieure à celle où ils sont séparés les uns des autres (ainsi lorsque  $R \rightarrow +\infty, E \rightarrow 0$ ). Cette distance  $R_o$  est liée au modèle des sphères dures et invite à modéliser les ions dans le cristal comme des sphères de rayon  $r_+$  ou  $r_-$  (cation/anion) qui sont au contact dans le cristal.

Le modèle de l'empilement d'ions de charges opposées dans un cristal ionique permet de rendre compte simplement de la grande différence de fragilité de ce type de cristaux par rapport aux cristaux métalliques. Lors d'une déformation d'un cristal ionique selon la direction d'un plan, il peut se produire un glissement des plans comme dans le cas des cristaux métalliques. Cependant, dans le cas d'un cristal ionique, le déplacement des ions conduit à mettre en vis-à-vis des charges de même signe, ce qui correspond à une interaction coulombienne répulsive très importante, laquelle conduit à une rupture de la structure le long du plan de glissement (voir figure 6.13).

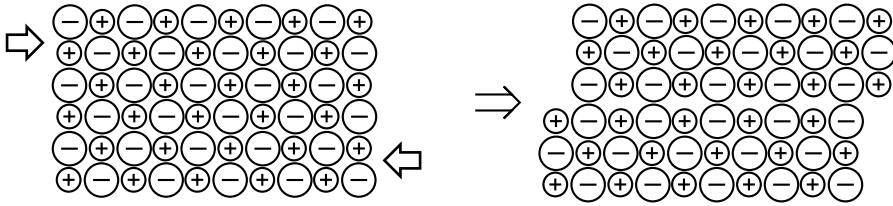


FIGURE 6.13 – Glissement des plans dans un cristal ionique

### 3.4 Cristaux covalents

#### Propriétés des cristaux covalents

Les cristaux covalents sont moins fréquents que les cristaux ioniques ou les cristaux métalliques. Ils se caractérisent par les propriétés suivantes :

- mécanique : ils présentent une grande dureté et une très faible résistance à la déformation, leur masse volumique est variable ;
- électrique : ils possèdent une conductivité électrique très faible ( $10^{-14}$ - $10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour le diamant), ce sont des isolants, à l'exception notable du graphite ;
- thermique : ils ont en général une température de fusion élevée (voir table 6.5).

Cristal	C (graphite)	Si	Ge	CSi
$\Theta_f / ^\circ\text{C}$	4100 (9 kbar)	1420	945	$\approx 2700$

TABLE 6.5 – Température de fusion de quelques cristaux covalents

#### Modèle structural

Le prototype du **solide covalent** est le diamant dans lequel tous les atomes de carbone sont au centre d'un tétraèdre. La distance internucléaire entre atomes de carbone est de 154 pm, les angles  $\widehat{CCC}$  sont de  $109^\circ 28'$  (voir figure 6.14).

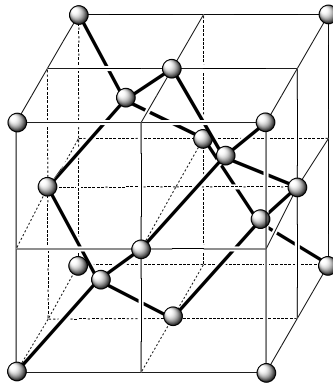


FIGURE 6.14 – Structure du carbone diamant

L'étude du diamant par diffraction des rayons X a permis d'établir une carte de la densité électronique entre les atomes de carbone (voir figure 6.15). Sur cette figure, les cercles noirs correspondent aux atomes de carbone, les **courbes d'isodensité** montrent l'existence d'une densité électronique élevée entre les atomes de carbone distants de 154 pm.

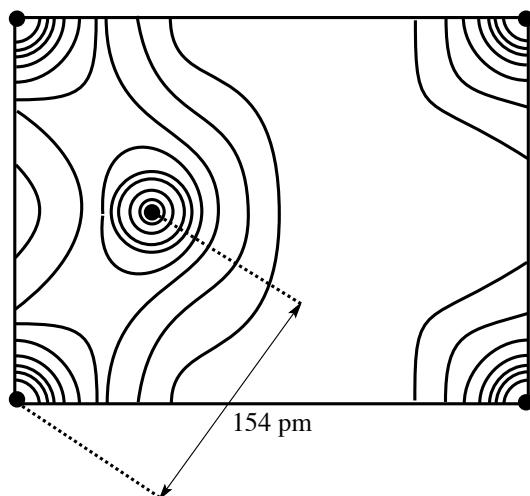


FIGURE 6.15 – Carte de la densité électronique dans le diamant

Cette carte indique également que la densité électronique n'est pas nulle entre les atomes de carbone distants de plus de 154 pm et que les électrons ne sont pas strictement confinés entre ceux-ci. Cependant un modèle simple de la liaison est construit par analogie avec les structures moléculaires organiques (composés contenant des liaisons carbone – carbone) et admet le caractère covalent des liaisons entre atome de carbone distants de 154 pm. Ce modèle simple n'explique qu'imparfaitement la structure des solides covalents dans lesquels la cohésion est toujours assurée par la **délocalisation d'électrons** sur l'ensemble de la structure. Néanmoins, cette délocalisation ne s'accompagne pas de la possibilité de conduction et ce comportement ne peut s'expliquer avec des modèles élémentaires comme ceux utilisés jusqu'à présent (il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes). Ces comportements s'accompagnent d'une coordinence (nombre de plus proches voisins) en général beaucoup plus faible que celle observée dans les métaux : on passe par exemple de 12 à 8 dans la plupart des métaux à 4 pour le diamant.

Tous les solides covalents ne forment pas des structures tridimensionnelles dans lesquelles les atomes ne sont liés que par des liaisons covalentes. Ainsi le graphite, une forme allotropique du carbone, est constituée d'un assemblage d'atomes de carbone disposés selon des plans parallèles, les atomes d'un plan constituant un réseau hexagonal (voir figure 6.16).

Notons que la différence d'énergie entre le carbone possédant la structure graphite et le carbone possédant la structure diamant est assez faible : le graphite est plus stable que le diamant de  $1,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  seulement.



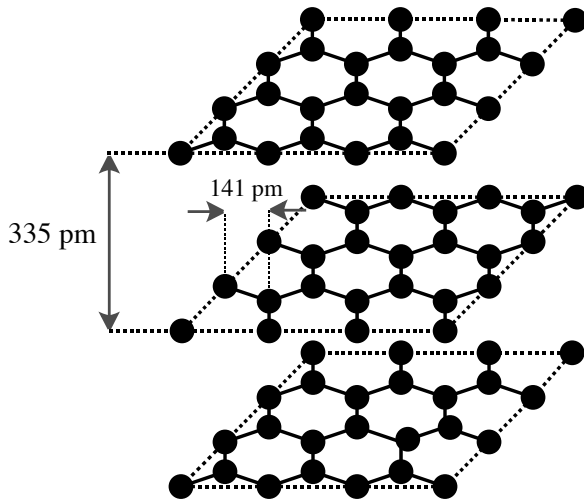


FIGURE 6.16 – Structure du carbone graphite

### 3.5 Cristaux moléculaires

#### Propriétés des cristaux moléculaires

Les espèces chimiques constituées d'un assemblage défini d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes peuvent également donner lieu à la formation de cristaux (par exemple le diiode  $I_2$  ou le dioxyde de carbone  $CO_2$ ). Ces cristaux appelés **cristaux moléculaires** possèdent des caractéristiques communes suivantes :

- mécaniques : ils sont souvent **fragiles** et de **faible dureté**, leur **masse volumique** est généralement **faible** ;
- électriques : ce sont des **isolants électriques**, cette propriété n'évolue pas avec la fusion, à la différence des cristaux ioniques ;
- thermiques : leur coefficient de dilatation est élevé, leur température de fusion et leur enthalpie de fusion (grandeur thermodynamique correspondant à l'énergie à fournir pour fondre une mole de solide) est généralement faible ;
- enfin les cristaux moléculaires possèdent souvent un motif cristallin qui se modifie assez facilement et ils donnent lieu au **phénomène d'allotropie**.

Les exemples les plus simples de cristaux moléculaires sont fournis par les gaz nobles solides, dans lesquels le motif est constitué d'un seul atome (ces cristaux sont qualifiés de moléculaires par abus de langage puisqu'il serait plus exact de les qualifier d'atomiques. Comme la nature des interactions entre atomes dans le cristal est identique à celle rencontrée dans les cristaux constitués de molécules, ils sont rangés dans cette catégorie). La comparaison des points de fusion de ces gaz nobles montre une élévation de la température de fusion et de l'enthalpie de vaporisation (grandeur thermodynamique notée  $\Delta H_{vap}$  correspondant à l'énergie à fournir pour vaporiser une mole de liquide) avec la masse de l'atome (voir table 6.6).

Cristal	Ne	Ar	Kr	Xe
$\Theta_f / \text{K}$	24,5	83,8	115,8	161,4
$\Delta H_{\text{vap}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1,74	6,52	9,05	12,65

TABLE 6.6 – Température de fusion et enthalpie de vaporisation des gaz nobles

Par rapport aux solides métalliques, ioniques et covalents, les solides moléculaires présentent une caractéristique essentielle : la plus grande partie des propriétés physico-chimiques (spectrales notamment) des entités élémentaires (molécules) qui les constituent sont conservées lors d'un changement d'état. Dans le cas des solides métalliques, ioniques et covalents, les propriétés physico-chimiques dans l'état solide sont principalement dues à l'association des entités élémentaires. Ainsi s'il existe une grande similitude entre les spectres d'absorption UV ou infra-rouge d'une espèce moléculaire dans l'état solide, liquide ou gazeux, la comparaison des propriétés spectrales d'un métal ou d'un composé ionique dans les différents états ne permet pas de retrouver une telle similitude.

Le cristal moléculaire possède donc un **double degré d'organisation** :

- celui de l'**entité élémentaire** où l'énergie d'interaction des liaisons entre atomes (entre 200 et 600  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) détermine une forme propre (la molécule) et par là des propriétés intrinsèques à l'entité élémentaire qui ne dépendent pas de l'état (ceci correspond à une délocalisation très limitée des électrons sur la structure, au contraire des cristaux métalliques ou covalents par exemple ; les électrons d'un cristal moléculaire restent confinés dans la molécule qui constitue le motif) ;
- celui de l'**association de ces entités élémentaires dans le cristal** (dont l'énergie d'interaction est au moins un ordre de grandeur plus faible, quelques dizaines de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et qui fait émerger de nouvelles propriétés dues à l'assemblage.

### Modèle structural

Le modèle structural expliquant l'énergie de cohésion des cristaux moléculaires fait intervenir des interactions de faible énergie de type van der WAALS (voir chapitre 5, *Forces intermoléculaires*). Quatre aspects essentiels de ces interactions permettent d'expliquer les propriétés des solides moléculaires :

- elles modélisent des interactions entre molécules et atomes à « grande distance » (c'est-à-dire entre atomes non liés) ;
- elles sont universelles et s'exercent entre toutes les espèces chimiques, mêmes les espèces les plus simples comme les atomes ;
- leur décroissance est de type  $1/r^6$  ;
- elles sont de faible énergie, en règle générale de l'ordre de quelques  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

L'énergie des interactions de van der WAALS est voisine de l'énergie thermique à température ambiante ( $\approx 2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), et ceci permet de justifier les faibles valeurs des températures de fusion de gaz nobles ou encore celles des solides moléculaires par rapport aux solides covalents, ioniques ou métalliques. Le comportement particulier de certains hydrures moléculaires possédant des atomes d'hydrogène s'explique par l'intervention de la **liaison hydrogène** ; ce point a été examiné en détail au chapitre 5 (*Forces intermoléculaires*).

### 3.6 Validité des modèles structuraux

Les quatre modèles structuraux présentés ci-dessus ne doivent pas conduire à penser qu'il existerait quatre états solides de nature différente et aux propriétés bien distinctes.

- Les modèles structuraux de liaisons présentés ci-dessus correspondent à des **situations limites** dans lesquelles l'énergie de cohésion du cristal est interprétée en ne faisant intervenir qu'une seule interaction. En réalité, il existe toujours au moins deux interactions puisque l'interaction de van der WAALS est toujours présente, mais son effet est négligeable en présence d'une interaction énergétiquement plus importante comme la liaison métallique ou la liaison ionique. Dans certaines situations, l'effet des différents types de liaison peut se manifester, ainsi le graphite est un solide qui met en jeu des interactions de van der WAALS entre des feuillets parallèles d'atomes de carbone dans lesquels ces atomes sont liés par des liaisons covalentes. Cette anisotropie permet de comprendre l'anisotropie de la conductivité électrique du graphite :  $0,2 - 1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  dans le plan des feuillets,  $0,4 - 5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  perpendiculairement au plan des feuillets.
- Les différences entre les modèles structuraux ne doivent pas dissimuler que toutes les énergies de cohésion ont la **même origine**, délocalisation des électrons (interaction stabilisante), interactions de van der WAALS et principe de PAULI et que les situations intermédiaires se rencontrent donc fréquemment. Il existe des solides de statut intermédiaire entre le modèle covalent et le modèle ionique, par exemple ceux dans lesquels les différentes interactions sont d'énergies assez voisines, ce qui conduit à des comportements ionique et covalent : la blende (ou sulfure de zinc) ZnS par exemple.
- Les quatre grands types de solides sont des catégories issues de l'examen des propriétés physico-chimiques, mécaniques, électriques et thermiques, mais il n'existe pas de lien nécessaire entre un type de structure (métallique, ionique, covalente ou moléculaire) et une propriété physico-chimique (masse volumique, propriété mécanique, thermique, électrique... ). Les caractéristiques générales des métaux ou des composés ioniques répertoriées précédemment ne sont pas universelles et ne doivent pas être élevées au rang de règles, elles expriment de grandes tendances, mais il n'existe pas de limites tranchées ; ainsi le sodium est un métal qui fond à 98 °C alors que la température de fusion de composés organiques, solides moléculaires, peut atteindre 300 à 400 °C.
- Ces quatre modèles structuraux présentés correspondent à une relation entre des propriétés physico-chimiques et des modèles structuraux dans les conditions courantes ( $T = 298 \text{ K}$  et  $P = 1 \text{ bar}$ ). D'autres conditions de température et de pression peuvent conduire à des comportements différents ; ainsi le diiode, qui est un solide moléculaire dans les conditions normales de température et de pression, présente les propriétés d'un solide métallique lorsqu'il est comprimé sous 350 kbar.

Un moyen simple pour prévoir de quel type structural (ionique, métallique ou covalent) s'approche une espèce chimique constituée de deux types d'atomes A et B est donné par le triangle de KETELAAR (voir figure 6.17). Les solides ioniques correspondent au cas où la différence d'électronégativité ( $\chi_A - \chi_B$ ) entre A et B est la plus grande, les solides covalents aux cas où cette différence est la plus faible, les métaux aux cas où A et B possèdent tous les deux une faible électronégativité. Ce diagramme indique clairement qu'il existe des ré-

gions du triangle dans lesquelles la cohésion des solides est assurée par des interactions de plusieurs types.

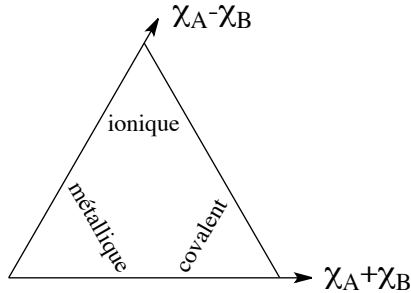


FIGURE 6.17 – Triangle de KETELAAR

## 4 Cristaux métalliques

Parmi les quatorze réseaux de BRAVAIS, trois ont une importance particulière : les réseaux cubique faces centrées (cF), hexagonal et cubique centré (cI). Ces trois réseaux permettent de comprendre l'organisation des structures adoptées par la plupart des métaux et qui sont :

- la structure cubique faces centrées (abrégée *c.f.c.*) ;
- la structure hexagonale compacte (abrégée *h.c.*) ;
- la structure cubique centrée (abrégée *c.c.*).

Les structures cubique faces centrées et hexagonale compacte correspondent à un assemblage particulier dit *assemblage compact*. La structure cubique faces centrées est étudiée en détail, les structures hexagonale compacte et cubique centrée sont présentées sommairement ; les caractéristiques structurales de ces deux dernières ne sont pas à connaître mais permettent d'appliquer les méthodes examinées sur la structure *c.f.c.* Dans le cadre de ce chapitre, nous utilisons l'approximation évoquée précédemment : les atomes assemblés dans une structure cristalline sont assimilés à des **sphères dures**, c'est-à-dire des volumes définis par un rayon, **impénétrables** et **non déformables**.

### 4.1 Définitions

Trois définitions sont utiles pour l'étude des métaux : la **coordinnence**, la **compacité** et la **population**.

#### Coordinnence

##### Définition

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



Dans un métal pur, tous les atomes possèdent la même coordinence, mais ce n'est pas le cas dans un alliage ou un cristal ionique, dans lesquels les atomes ou les ions peuvent avoir des coordinences différentes.

Dans le cas où un atome ou un ion est entouré de voisins différents, il est possible de définir la coordinence par rapport à chacun d'eux. La coordinence d'un atome A par rapport à un autre atome B, c'est-à-dire le nombre d'atomes A entourant B, est notée :

$$A/B = [\text{nombre}].$$

## Compacité

### Définition

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

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

## Population

### Définition

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



Si le motif est un atome, comme dans le cas des métaux, la population se ramène au nombre d'atomes par maille. Ceci n'est plus vrai dans le cas des cristaux ioniques.

## 4.2 Principe de construction des assemblages compacts

Si nous considérons tout d'abord un plan sur lequel nous cherchons à disposer des disques (lesquels représentent la projection dans le plan d'un atome sphérique), nous constatons qu'il n'existe qu'une seule possibilité de recouvrement du plan par des disques identiques de façon compacte, c'est-à-dire de telle manière que le rapport de la surface occupée par l'ensemble des disques à la surface totale soit maximale (voir figure 6.18).

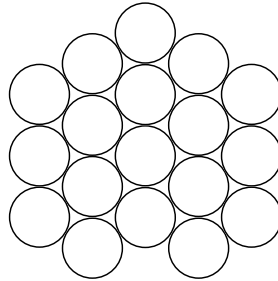


FIGURE 6.18 – Recouvrement d'un plan par des disques.

Chaque disque est en contact avec six disques voisins placés au sommet d'un hexagone régulier. La construction précédente étant valable pour des sphères, nous pouvons étendre le résultat à un plan recouvert de sphères. À partir du premier plan de sphères assemblées de manière compacte, considérons un deuxième plan de sphères parallèle au premier et cherchons à effectuer un remplissage de ce nouveau plan tout en respectant la condition de compacité maximale dans les trois directions de l'espace. Ceci est réalisé en utilisant un assemblage de sphères, identique au premier plan, positionné de manière à ce que les centres des sphères du deuxième plan se placent à la verticale du centre des triangles formés par trois sphères contiguës du premier plan (voir figure 6.19) :

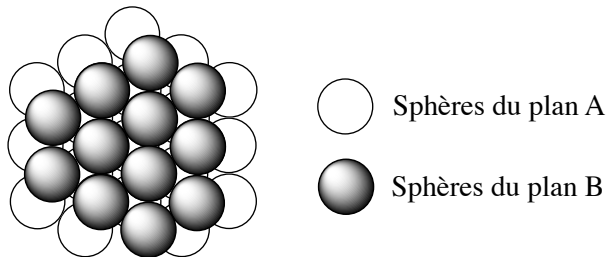


FIGURE 6.19 – Superposition compacte de deux plans de sphères.

Nous observons que cette opération engendre deux classes de triangles dans le premier plan selon que leur centre est recouvert ou non par une sphère dans le deuxième plan. Chaque atome du deuxième plan est en contact avec trois atomes du premier plan avec lesquels il forme un tétraèdre.

Si nous ajoutons un troisième plan de sphères sur les deux premiers, nous constatons qu'il existe maintenant deux possibilités qui satisfont la condition de compacité maximale :

- Les centres des sphères du troisième plan sont positionnés à la verticale des centres des sphères du premier plan, cet empilement est noté -A-B-A-B- (voir figure 6.20).

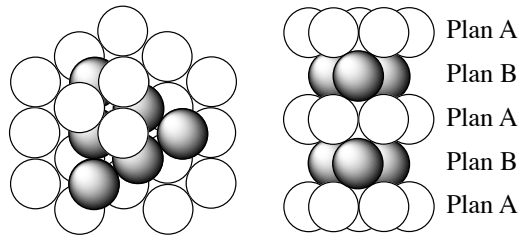


FIGURE 6.20 – Empilement A-B-A-B-A-B

• Les centres des sphères du troisième plan sont positionnés à la verticale du centre des triangles formés par trois sphères contiguës du plan A et à la verticale du centre des triangles formés par trois sphères contiguës du plan B. Les centres des sphères de ce plan C se trouvent ainsi à la verticale des centres des triangles formés par trois sphères contiguës du plan A mais non recouverts par les sphères du plan B, cet empilement est noté -A-B-C-A-B-C- (voir figure 6.21).

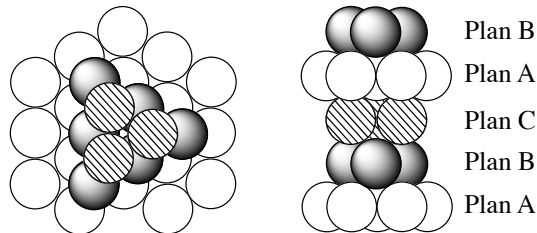


FIGURE 6.21 – Empilement A-B-C-A-B-C

Ces deux empilements de plans de sphères accolées sont les seuls qui satisfont la condition de compacité maximale et n'importe quel déplacement du troisième plan parallèlement à lui-même vers une autre position d'empilement compact ne permet d'obtenir que ces deux possibilités.

Dans les métaux purs, ces deux types de succession de plans atomiques simples (de densité surfacique maximale en atome) sont observées :

- (A)–(B)–(C)–(A)–(B)–(C)–(A)–(B)–(C)–(A)–(B)–(C)
- (A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)–(A)–(B)

Ces principes de construction des assemblages compacts permettent de former deux structures : la structure **cubique faces centrées** (enchaînement ABCABC) et la structure **hexagonale compacte** (enchaînement ABAB).

### 4.3 Structure cubique faces centrées (c.f.c.)

La structure cubique faces centrées résulte d'un empilement infini de plan A, B et C.

#### Maille

La structure cubique faces centrées ne comporte pas de maille primitive, la maille de structure utilisée est un cube ; c'est une maille multiple d'ordre 4.

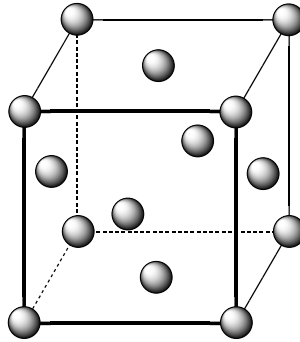


FIGURE 6.22 – Maille de la structure *c.f.c.*

Il y a coïncidence entre la maille du réseau et la maille de structure puisque les atomes se trouvent uniquement sur les nœuds du réseau.



Il est indispensable de bien percevoir que les plans A, B, C de l'empilement dans la structure *c.f.c.* ne correspondent pas aux faces de la maille cubique, mais sont disposés selon les diagonales du cube.

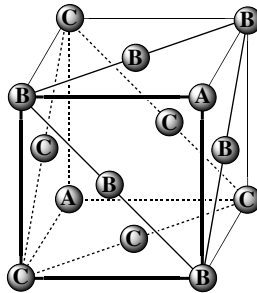


FIGURE 6.23 – Plan A, B, C et maille *c.f.c.*

La **population** de la maille s'obtient par dénombrement :

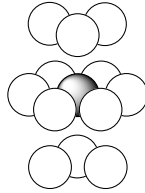
Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atome par maille
Sommet	8	8	1
Centre des faces	2	6	3
Population de la maille			<b>4</b>

### Coordinance

Dans la structure *c.f.c.* la coordinnce d'un atome est égale à 12 puisque l'atome possède six voisins au sommet de l'hexagone dont il occupe le centre et trois dans les plans supérieur et inférieur, d'où :



$$M/M = [12].$$

FIGURE 6.24 – Coordination d'un atome dans la structure *c.f.c.*

### Compacité

La compacité d'une structure *c.f.c.* est calculée à partir des paramètres de maille  $a$  (longueur de l'arête du cube). Le volume occupé par les atomes est :  $V_{\text{atomes}} = 4 \frac{4}{3} \pi r^3$ , avec  $r$  le rayon de l'atome. L'assemblage étant compact, ce rayon peut être rapporté au paramètre de maille  $a$ . Puisque trois atomes sont accolés sur la diagonale d'une face du cube, il vient  $a = 2\sqrt{2}r$ , ce qui conduit à l'expression :

$$V_{\text{atomes}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} a^3.$$

Le volume occupé par la maille cubique est  $V_{\text{maille}} = a^3$ . La compacité est alors :

$$C_{(cfc)} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74.$$

### Sites cristallographiques

Puisque la compacité d'une structure *c.f.c.* est de 0,74, plus de 25 % du volume de cette structure ne contient pas de matière. Cet espace est susceptible d'accueillir des atomes, des molécules ou des ions selon le cas. Pour déterminer les possibilités d'insertion dans le cristal, il est nécessaire d'effectuer le recensement des sites cristallographiques disponibles et de déterminer leur taille. Les structures compactes *c.f.c.* (et également *h.c.*) comportent deux types de sites, les sites **octaédriques** et les sites **tétraédriques**.

#### Site octaédrique

Les sites octaédriques (sites O) correspondent au volume disponible entre six atomes formant un octaèdre. Ceci est réalisé au moyen de trois atomes d'un plan formant un triangle et de trois atomes d'un plan parallèle formant également un triangle accolé au premier.

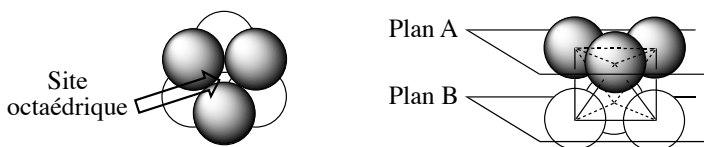
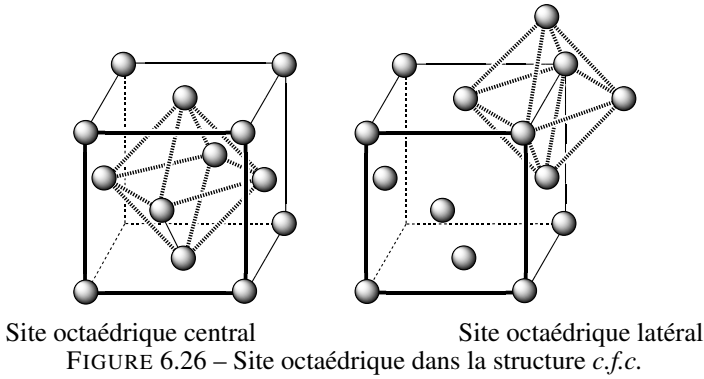


FIGURE 6.25 – Site octaédrique

La structure *c.f.c.* comporte quatre sites octaédriques par maille. Ils sont positionnés au centre et sur les arêtes de la maille.



Le site octaédrique du centre appartient en propre à la maille et ceux des arêtes (12 au total) sont partagés avec les quatre mailles voisines ; ce dénombrement correspond donc à  $1 + 12/4 = 4$  sites octaédriques par maille.

On appelle **habitabilité** la valeur maximale du rayon d’une sphère que l’on peut placer au centre de la cavité (octaédrique ou tétraédrique) sans déformer la structure. Le calcul du rayon de cette sphère est réalisé en considérant le carré défini par quatre atomes de l’octaèdre et le rayon d’habitabilité est déterminé à partir du paramètre de maille  $a$ . Le rayon maximal de la sphère qu’il est possible d’insérer au centre de l’octaèdre ( $r_o$ ) est égal à la demi-différence entre le paramètre de maille ( $a$ ) et le diamètre d’un atome ( $2.r_{atome}$ ) :

$$r_o = \frac{a}{2} - r_{atome}.$$

Comme les atomes sont tangents selon la diagonale d’une face de la maille,  $a\sqrt{2} = 4r_{atome}$  ce qui conduit à  $r_o = \frac{2}{\sqrt{2}}r_{atome} - r_{atome}$ , soit :

$$r_o \approx 0,414r_{atome}.$$

**Site tétraédrique**

Les sites tétraédriques (T) correspondent au volume disponible entre trois atomes d’un plan A formant un triangle et un atome d’un plan B voisin accolé aux trois atomes du plan A :

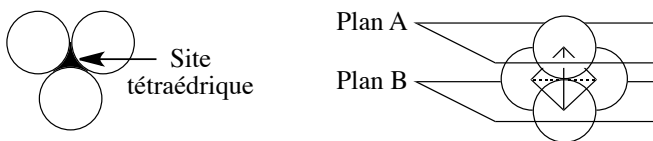


FIGURE 6.27 – Site tétraédrique

La structure *c.f.c.* possède huit sites tétraédriques par maille. Au sein d'une maille, les sites tétraédriques sont positionnés au centre des tétraèdres définis par l'atome d'un sommet de la maille (atome d'un plan A) et les trois atomes contigus placés au centre des faces passant par ce sommet (atomes d'un plan B).

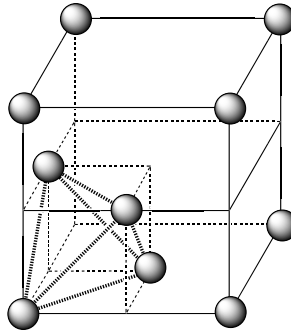


FIGURE 6.28 – Site tétraédrique dans la structure *c.f.c.*

Ces positions correspondent aux centres des huit cubes d'arête  $\frac{a}{2}$ . Tous ces sites appartiennent en propre à la maille, il n'existe pas de site tétraédrique partagé entre des mailles contiguës. L'habitabilité de ces sites s'effectue en considérant le tétraèdre défini par les quatre atomes :

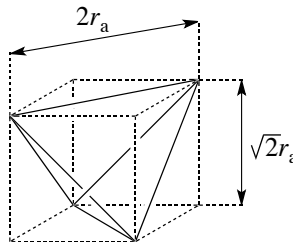


FIGURE 6.29 – Calcul du rayon maximal d'insertion dans un site tétraédrique

Le rayon d'habitabilité des sites tétraédriques de la structure *c.f.c.* est calculé de la manière suivante : le site tétraédrique est inscrit dans un cube d'arête  $a/2$ , telle que :

$$a \frac{\sqrt{2}}{2} = 2r_{\text{atome}}$$

puisque les atomes sont tangents selon la diagonale d'une face de ce cube. Le carré de la diagonale de ce cube vaut :

$$\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(a \frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2.$$

La demi-diagonale du cube est la somme du rayon de l'atome et du rayon du site tétraédrique :

$$r_t + r_{\text{atome}} = a \frac{\sqrt{3}}{4}.$$

D'après la relation entre  $a$  et  $r_{atome}$ ,  $a = 2\sqrt{2}r_{atome}$ , le rayon d'habitabilité est :

$$r_t = \left( \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) r_{atome} \approx 0,225r_{atome}.$$

Les sites tétraédriques présentent, pour ces structures compactes, une habitabilité plus faible que les sites octaédriques. Les sites tétraédriques de la structure *c.f.c.* sont disposés tout autour du site octaédrique central. La position relative des différents sites dans la structure est résumée sur la figure 6.30

Une règle simple pour le dénombrement des sites est la suivante : la maille d'un assemblage compact contient un nombre de sites octaédriques égal au nombre d'atomes de la maille et un nombre de sites tétraédriques égal au double du nombre d'atomes de la maille.

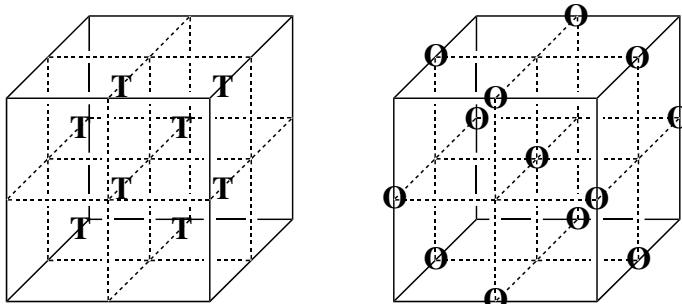


FIGURE 6.30 – Positions des sites tétraédriques et octaédriques dans la structure *c.f.c.*

### Masse volumique

La disposition régulière des atomes dans le cristal permet de calculer la masse volumique d'un métal à partir des paramètres de maille, c'est le rapport de la masse des atomes contenus dans la maille par le volume de la maille.

Le volume de la maille est :  $V_M = a^3$ . Comme cette maille comprend quatre atomes par maille, la masse des atomes contenus dans cette maille est  $4.M/\mathcal{N}_A$ , la masse volumique est donnée par :

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

Réciproquement, le paramètre de la maille peut être estimé à partir de la masse volumique :

$$a = \sqrt[3]{\frac{4M}{\mathcal{N}_A \rho}}$$

**Exercice résolu****Paramètre de maille du calcium**

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

**Réponse :**

D'après la formule ci-dessus, la masse volumique du calcium vaut :  $\rho_{(\text{Ca})} = \frac{4M_{\text{Ca}}}{N_A a_{(\text{Ca})}^3}$

d'où, la valeur du paramètre de maille  $a$  :

$$a_{(\text{Ca})} = \sqrt[3]{\frac{4M_{\text{Ca}}}{N_A \rho_{(\text{Ca})}}}$$

L'application numérique donne pour  $a$  :

$$a_{(\text{Ca})} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 40,08 \cdot 10^{-3}}{1550 \times 6,022 \cdot 10^{23}}} = 5,558 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Soit 555,8 pm. La mesure, par diffraction des rayons X, du paramètre de maille du cristal de calcium donne 556 pm. La valeur calculée est en excellent accord avec la mesure.

**4.4 Structure hexagonale compacte (*h.c.*)**

La structure hexagonale compacte résulte d'un empilement infini de plans A et B. Elle est présentée ici en raison de son importance mais à titre d'exemple d'analyse d'une structure cristalline et de manière moins détaillée que dans le cas de la structure cubique faces centrées. Cette dernière doit être bien maîtrisée.

La maille de la structure hexagonale compacte est un prisme droit à base losange (formé de deux triangles équilatéraux).

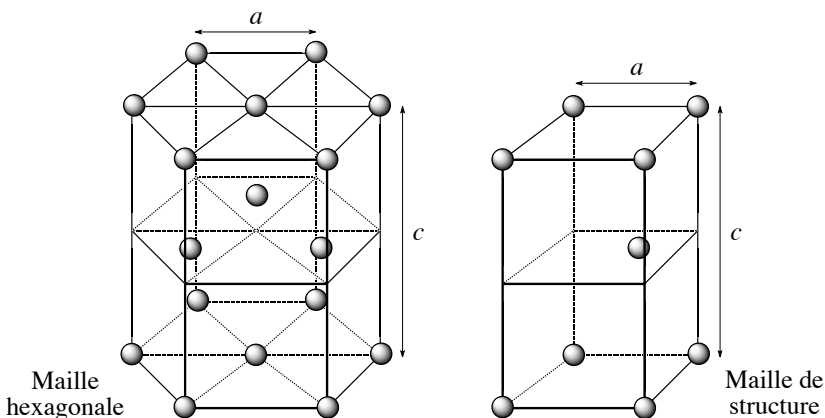


FIGURE 6.31 – Mailles de l'empilement *h.c.*

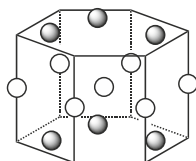
Néanmoins pour décrire usuellement la structure hexagonale compacte, cette maille est le plus souvent remplacée par un prisme droit à base hexagonale (auquel le terme de maille n'est appliqué que par extension puisqu'il ne s'agit pas d'un parallélépipède. Cette terminologie étant cependant consacrée par l'usage, nous nous y conformerons dans la suite du texte. Ce prisme droit correspond à une maille multiple d'ordre 3. La population de la maille hexagonale est déterminée en considérant les différents types d'atomes selon qu'ils appartiennent en propre à la maille ou sont partagés entre deux ou six mailles :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atomes par maille
Sommets	6	12	2
Bases hexagonales	2	2	1
Plan intermédiaire	1	3	3
Population de la maille			<b>6</b>

### Exercice résolu

#### Population d'une maille

La maille hexagonale de la structure *h.c.* est dessinée en utilisant trois plans successifs, un avec trois atomes, un avec sept atomes et un avec trois atomes.



○ Atomes des plans A

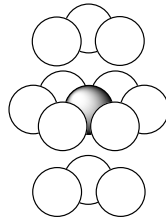
● Atomes des plans B

Montrer que la population de la maille est toujours six.

**Réponse :**

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atomes par maille
Arête	3	6	2
Base hexagonale	2	6	3
Plan intermédiaire	1	1	1
Population de la maille			<b>6</b>

La maille de structure comporte un nombre d'atomes égal au tiers de celui de la maille hexagonale. La coordinence d'un atome de la structure *h.c.* est égale à 12 puisque l'atome possède six voisins au sommet de l'hexagone dont il occupe le centre et trois dans les plans supérieur et inférieur.

FIGURE 6.32 – Coordinence d'un atome dans la structure *h.c.*

La compacité d'une structure *h.c.* est calculée à partir des paramètres de maille  $a$  (longueur de l'arête de la base hexagonale) et  $c$  (hauteur du prisme). Le volume occupé par les atomes est (avec  $r$  le rayon de l'atome) :

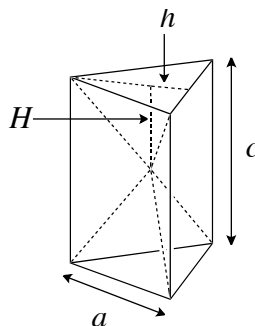
$$V_{\text{atomes}} = 6 \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right).$$

L'assemblage étant compact, ce rayon peut être rapporté au paramètre de maille  $a$ . Puisque deux atomes sont accolés sur une arête de la base hexagonale, il vient  $a = 2r$ , ce qui conduit à l'expression :  $V_{\text{atomes}} = \pi a^3$ . Le volume occupé par la maille est égal à la hauteur ( $c$ ) du prisme hexagonal multipliée par la surface de la base :

$$V_{\text{maille}} = c \left[ 6 \left( a^2 \frac{\sqrt{3}}{4} \right) \right] = \frac{3\sqrt{3}}{2} ca^2.$$

L'assemblage étant compact, il existe une relation entre  $c$  et  $a$  :  $c$  est égal au double de la hauteur  $H$  d'un tétraèdre régulier d'arête  $a$ . Le théorème de PYTHAGORE nous fournit la relation entre la hauteur  $H$  du tétraèdre, l'arête  $a$  et la hauteur de la face d'un triangle  $h$  (voir figure 6.33) :

$$a^2 = H^2 + \left( \frac{2}{3}h \right)^2$$

FIGURE 6.33 –  $H$ ,  $a$  et  $c$  dans un double tétraèdre

Comme  $h = a \cos 30^\circ$ , soit  $h = a \frac{\sqrt{3}}{2}$ , l'équation précédente devient :

$$a^2 = H^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2$$

La hauteur  $H$  d'un tétraèdre régulier de côté  $a$  vaut ainsi :

$$H = \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

Il vient alors :

$$H = a \sqrt{1 - \frac{1}{3}} \quad \text{soit :} \quad c = 2a \sqrt{\frac{2}{3}}$$

ce qui conduit à l'expression :

$$V_{maille} = 3\sqrt{2}a^3 \quad \text{d'où la compacité :} \quad C_{(hc)} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$$

La compacité de la structure *h.c.* est identique à celle de la structure *c.f.c.*, ce qui est cohérent avec le fait que ces deux structures obéissent au même principe de construction : celui de la compacité maximale.

Dans la structure *h.c.*, il existe 6 sites octaédriques par maille hexagonale ; ils appartiennent tous en propre à la maille.

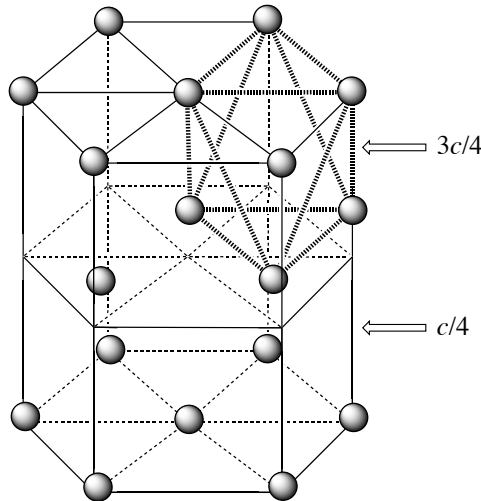
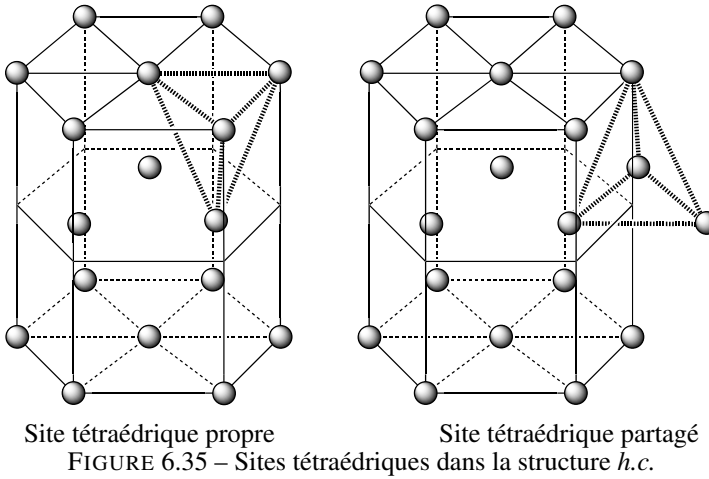


FIGURE 6.34 – Site octaédrique dans la structure *h.c.*

Trois sites octaédriques se trouvent dans le plan de cote  $\frac{3c}{4}$  et trois autres sites octaédriques dans le plan de cote  $\frac{c}{4}$ . L'habitabilité de ces sites est la même ( $r_o \approx 0,414r_{atome}$ ) que celle des sites octaédriques de la structure *c.f.c*



La maille de la structure *h.c.* possède douze sites tétraédriques par maille. Huit appartiennent en propre à la maille et douze sont sur les arêtes de la maille donc partagés avec trois mailles voisines, soit  $8 + 12(1/3) = 12$ .



Ici encore, l'habitabilité de ces sites est la même ( $r_t \approx 0,225r_{atome}$ ) que celle des sites tétraédriques de la structure *c.f.c.*

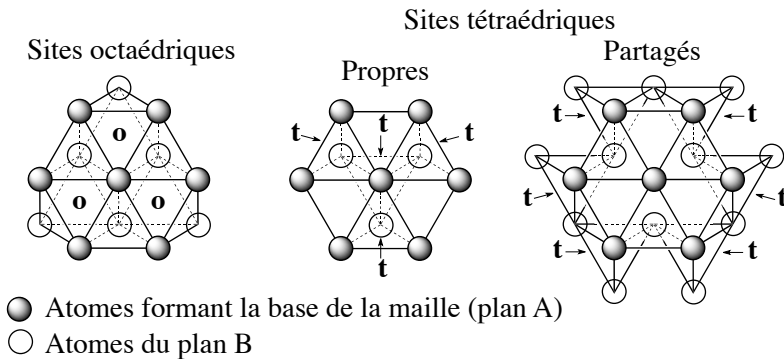


FIGURE 6.36 – Positions des sites octaédriques et tétraédriques dans la structure *h.c.*

La masse volumique se calcule selon le même principe que pour la structure *c.f.c.*. Le volume de la maille de la structure hexagonale compacte est le produit de la hauteur  $c$  du prisme hexagonal par la surface de la base (soit  $\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2$ ), d'où :

$$V_{maille} = \frac{3\sqrt{3}}{2}ca^2.$$

Comme la maille comprend six atomes, la masse des atomes contenus dans la maille est  $6M/\mathcal{N}_A$  (avec  $\mathcal{N}_A$ , constante d'AVOGADRO) la masse volumique en fonction des paramètres

de maille  $a$  et  $c$  sera donnée par :

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

### Exercice résolu

#### Masse volumique du titane

Calculer la masse volumique du titane sachant qu'il cristallise dans la structure *h.c.* avec les paramètres de maille suivant  $a = 295,1$  pm,  $c = 469,2$  pm.

$M_{\text{Ti}} = 47,88 \cdot 10^{-3}$  kg·mol<sup>-1</sup>,  $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>.

**Réponse :**

D'après la formule ci-dessus, la masse volumique du titane vaut :  $\rho = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{M_{\text{Ti}}}{\mathcal{N}_A c a^2}$ .

L'application numérique donne :

$$\rho_{\text{Ti}} = \frac{4 \times 47,88 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{3} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 469,2 \cdot 10^{-12} \times (295,1 \cdot 10^{-12})^2} = 4494 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$

La masse volumique mesurée est 4509 kg·m<sup>-3</sup>, l'accord entre les deux valeurs est excellent (environ 0,3 % d'écart).

## 4.5 Assemblage non compact : structure cubique centrée (c.c.)

Les deux types structuraux précédents ne sont pas les seuls assemblages rencontrés dans les métaux. Il en existe un troisième qui diffère des précédents par sa compacité, ce qui indique que le critère géométrique de compacité maximale ne détermine pas l'organisation du solide métallique à lui seul. Cette structure cubique centrée ne comprend pas les plans A, B et C rencontrés dans les structures *h.c.* et *c.f.c.* mais est organisée différemment.

La maille utilisée pour décrire la structure est une maille multiple d'ordre 2 ; c'est un cube qui comporte deux atomes par maille (voir figure 6.37).

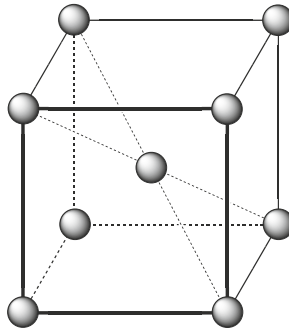


FIGURE 6.37 – Maille de la structure c.c.

Un dénombrement permet d'obtenir la population de la maille :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atome par maille
Sommet	8	8	1
Centre du cube	1	1	1
Population de la maille			<b>2</b>

Dans la structure *c.c.* la coordinnence d'un atome est égale à 8 ; l'atome du centre de la maille est au contact des atomes des sommets de la maille (voir figure 6.38).

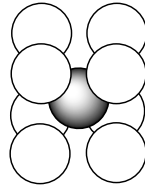


FIGURE 6.38 – Coordinnence d'un atome dans la structure *c.c.*

Chaque atome d'un sommet est au contact de huit atomes au centre des mailles contiguës, les atomes des sommets et des centres des mailles ont donc la même coordinnence, d'où :  $M/M = [8]$ .

La compacité d'une structure *c.c.* est inférieure à celle des structures *h.c.* et *c.f.c.* Elle est calculée à partir du paramètre de maille  $a$  (longueur de l'arête du cube). Le volume occupé par les atomes (avec  $r$  le rayon de l'atome) est :

$$V_{\text{atomes}} = 2 \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right).$$

L'assemblage n'est pas compact, mais ce rayon peut être rapporté au paramètre de maille  $a$ . Comme trois atomes sont tangents selon la diagonale principale du cube, celle ci vaut 4 fois le rayon de l'atome. D'après le théorème de PYTHAGORE, l'arête du cube vaut :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} r$$

ce qui donne l'expression du volume occupé par les atomes :

$$V_{\text{atomes}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} a^3.$$

Le volume occupé par la maille cubique est :  $V_{\text{maille}} = a^3$ , la compacité est donc :

$$C_{(cc)} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \approx 0,68.$$

La structure *c.c.* ne comprend pas de sites octaédriques et tétraédriques réguliers en raison du mode d'empilement non compact.

Comme précédemment, la masse volumique d'un métal est calculée à partir du paramètre de maille  $a$  de la structure cubique faces centrées ; le volume de la maille est  $V_M = a^3$ . Comme cette maille comprend deux atomes par maille, la masse des atomes contenus dans la maille est  $2M/\mathcal{N}_A$ , la masse volumique est donnée par :

$$\rho = \frac{2M}{\mathcal{N}_A a^3}.$$

Il existe aujourd'hui de nombreux logiciels gratuits de visualisation des structures cristallines. Leur utilisation permet de se familiariser avec les principaux paramètres des structures cristallines : maille, coordinence, compacité, population *etc.* et d'identifier les sites cristallographiques ; leur usage est recommandé. Citons le logiciel *Mercury*, distribué gratuitement par le *CCDC* (*Cambridge Crystallographic Database Center*, téléchargeable sur le serveur : <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>) ou le logiciel *Diamond*, plus simple, dont la version de démonstration suffit (téléchargeable sur le serveur : <http://www.crystalimpact.com/diamond/>). Les fichiers de description d'environ 4000 structures cristallines minéralogiques sont disponibles sur le serveur : <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>.

## 4.6 Structures cristallines des principaux métaux

La table 6.7 présente la structure adoptée par les principaux métaux du tableau périodique. La plupart des métaux de transition et les métaux lourds adoptent une structure *c.f.c.* ou *h.c.* ; les exceptions sont l'étain, le manganèse, le gallium, l'indium, l'uranium et les actinides.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Li <i>cc</i>	Be <i>hc</i>											B <i>cc</i>
Na <i>cc</i>	Mg <i>hc</i>											Al <i>cfc</i>
K <i>cc</i>	Ca <i>cfc</i>	Sc <i>hc</i>	Ti <i>hc</i>	V <i>cc</i>	Cr <i>cc</i>	Mn –	Fe <i>cc</i>	Co <i>hc</i>	Ni <i>cfc</i>	Cu <i>cfc</i>	Zn <i>hc</i>	Ga –
Rb <i>cc</i>	Sr <i>cfc</i>	Y <i>hc</i>	Zr <i>hc</i>	Nb <i>cc</i>	Mo <i>cc</i>	Tc <i>hc</i>	Ru <i>hc</i>	Rh <i>cfc</i>	Pd <i>cfc</i>	Ag <i>cfc</i>	Cd <i>hc</i>	In –
Cs <i>cc</i>	Ba <i>cc</i>	La –	Hf <i>hc</i>	Ta <i>cc</i>	W <i>cc</i>	Re <i>hc</i>	Os <i>hc</i>	Ir <i>cfc</i>	Pt <i>cfc</i>	Au <i>cfc</i>	Hg –	Tl <i>hc</i>

TABLE 6.7 – Fréquence des structures dans le tableau périodique

En rapprochant les trois structures adoptées par les métaux de la position du métal dans le tableau périodique, quelques régularités émergent :

- les métaux alcalins adoptent une structure non compacte *c.c.* ;
- les métaux alcalino-terreux adoptent une structure compacte *c.f.c.* ou *h.c.*, à l'exception du baryum ;

- les métaux des groupes 3, 4, 5, 6, 7 et 8 adoptent une structure compacte *h.c.* ou non compacte *c.c.* ;
- les métaux des groupes 9, 10, 11 et 12 adoptent une structure compacte : *c.f.c.*, plus rarement *h.c.*.

Ces régularités indiquent que le nombre d'électrons de valence du métal possède un rôle essentiel dans la structure adoptée par le métal, celle-ci ne repose pas uniquement sur des considérations géométriques. Si les structures *c.f.c.* sont le plus souvent régulières, les structures *h.c.* s'approchent plus ou moins de la structure hexagonale compacte idéale. Cet écart à l'idéalité peut être évalué en examinant le rapport  $c/a$  des structures *h.c.* analysées par diffraction des rayons X.

Métal	$c$	$a$	$c/a$
Béryllium	3,58	2,39	1,498
Magnésium	5,21	3,21	1,623
Zinc	4,95	2,66	1,861
Cobalt $_{\alpha}$	4,08	2,51	1,625
Cadmium	5,62	2,98	1,886
Titane	4,68	2,95	1,586
Maille idéale			1,633

TABLE 6.8 – Paramètres de maille et rapport  $c/a$  de quelques métaux courants

Le rapport  $c/a$  observé table 6.8 est en général proche de la valeur théorique de la maille idéale (1,633). Dans le cas du zinc ou du cadmium, les atomes qui se trouvent dans le plan compact sont plus proches les uns des autres que leurs voisins immédiats situés dans un plan contigu ; la différence de distance est de l'ordre de 10 % dans le cas du zinc. Ceci indique que des facteurs autres que géométriques (notamment le nombre d'électrons de la couche externe  $d$ ) peuvent avoir une influence non négligeable sur la structure du cristal.

### Allotropie

Certains métaux (le scandium, le titane, le fer, le zirconium, le molybdène, le baryum et l'hafnium) sont susceptibles de se présenter sous différentes variétés allotropiques. Un métal peut subir une transformation de son réseau sous l'effet de la température, ainsi le titane est hexagonal compact en dessous de 882 °C et adopte, au-dessus de cette température, une structure cubique centrée. Un autre exemple est celui du fer pur qui existe sous différentes formes allotropiques : le fer $_{\alpha}$  qui est la forme stable à température ambiante (jusqu'à 910 °C) et présente une structure cubique centrée, le fer $_{\gamma}$ , forme stable entre 910 et 1350 °C qui présente une structure cubique faces centrées (voir chapitre 1 *Transformation de la matière*, page 13 la présentation du phénomène de recalescence du fer)

**Exercice résolu**
**Masse volumique à partir de la maille**

La masse volumique du titane est de  $4509 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Comparer cette valeur à celle obtenue à partir du rayon métallique du titane ( $147,0 \text{ pm}$ ) en considérant une structure *h.c.*. La relation entre les paramètres de maille  $a$  et  $c$  et le rayon de l'atome dans la structure *h.c.* est :

$$c = a\sqrt{8/3} \quad \text{et} \quad a = 2r_{(\text{atome})} \quad (M_{\text{Ti}} = 47,90 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}, \mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}).$$

**Réponse :**

Dans le titane adoptant une structure hexagonale compacte, le volume de la maille est :

$$V = \frac{4}{\sqrt{3}}ca^2.$$

] La masse volumique d'une structure hexagonale en fonction de  $a$  et  $c$  est :

$$\rho = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{M_{\text{Ti}}}{\mathcal{N}_A ca^2}.$$

En écrivant  $a$  et  $c$  en fonction de  $r_{\text{Ti}}$  et en simplifiant, on obtient :

$$\rho_{(\text{Ti})} = \frac{M_{\text{Ti}}}{4\sqrt{2} \cdot \mathcal{N}_A r_{(\text{Ti})}^3}.$$

L'application numérique donne :

$$\rho_{(\text{Ti})} = \frac{47,90 \cdot 10^{-3}}{4\sqrt{2} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times (147,0 \cdot 10^{-12})^3} = 4426 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$

La valeur calculée à partir du rayon métallique est différente de 2 % environ de la valeur mesurée car l'empilement dans le cas du titane n'est pas strictement compact. Le rapport  $c/a = 1,5864$  montre que cette maille est légèrement déformée (la structure hexagonale compacte idéale possède un rapport  $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$ ).

## 5 Cristaux covalents

Le carbone existe sous plusieurs formes allotropiques dont deux, le diamant et le graphite, peuvent être décrites au moyen des assemblages examinés précédemment. Ces assemblages correspondent à des empilements non compacts.

### 5.1 Le diamant

Le diamant cristallise dans un réseau cubique dans lequel la longueur de l'arête de la maille est de  $356,7 \text{ pm}$ . Les atomes de carbone sont distants les uns aux autres de  $154,5 \text{ pm}$  ; les angles  $\widehat{\text{CCC}}$  sont de  $109^\circ 28'$ .

La structure de la maille du diamant peut être rapprochée d'une maille cubique faces centrées possédant un atome de carbone sur chaque nœud du réseau et dans lequel la moitié des sites tétraédriques de la maille sont occupés par des atomes de carbone (voir figure 6.39) ; les sites tétraédriques occupés sont positionnés de manière alternée dans la maille (le dessin de droite

montre en gris les atomes de carbone occupant des sites tétraédriques et en noir les atomes de carbone positionnés sur une structure *c.f.c.*).

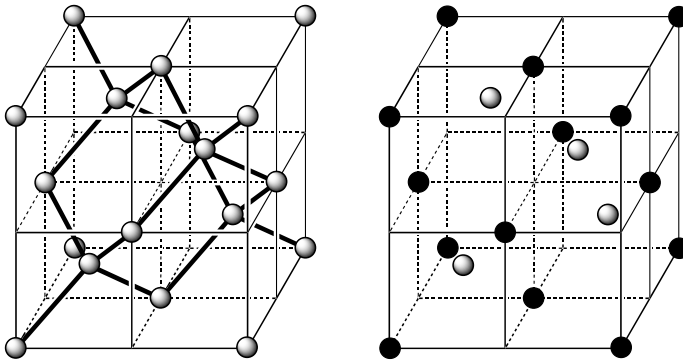



FIGURE 6.39 – Maille du carbone diamant

 Cette description de la maille du carbone diamant au moyen d'une maille *c.f.c.* avec la moitié des sites tétraédriques occupés prête à confusion car elle ne prend pas en compte le volume réel des atomes. Les atomes de carbone de la structure *c.f.c.* dans le diamant ne constituent pas un assemblage compact. Si tel était le cas, les sites tétraédriques dont le rayon d'habitabilité est de  $0,225r_{\text{atome}}$  ne permettraient pas l'insertion d'atomes de carbone sans une déformation importante de la structure.

Le dénombrement des atomes contenus dans la maille du diamant est :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atome par maille
Sommet	8	8	1
Face	2	6	3
Intérieur	1	4	4
Population de la maille			<b>8</b>

### Coordinance et compacité

Dans le diamant, chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes de carbone, chacun de ces atomes étant au centre d'un tétraèdre défini par les quatre plus proches voisins ; la coordinnce des atomes de carbone dans le diamant est :  $C/C = [4]$ .

Bien que la compacité du diamant ne puisse être définie aussi rigoureusement que dans le cas des métaux pour lesquels l'approximation sphérique des atomes est raisonnable, une valeur approchée de cette compacité permettant la comparaison avec les métaux peut être déterminée au moyen du rayon de covalence du carbone ( $\frac{154}{2} = 77$  pm). La longueur d'une liaison carbone – carbone est égale à la moitié de la diagonale d'un cube d'arête  $a/2$ . Le

rapport entre l'arête  $a$  et le rayon de covalence  $r_C$  est donc :

$$a = \frac{8r_C}{\sqrt{3}}.$$

La compacité d'une telle structure est alors :

$$\frac{V_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{\frac{8}{3}\pi r_C^3}{\left(\frac{8}{\sqrt{3}}r_C\right)^3} \quad \text{soit :} \quad C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34$$

soit moins de la moitié de la compacité d'une structure *c.f.c.* Comparé un à cristal métallique de type *c.f.c.*, le diamant possède une plus faible compacité. Cette comparaison doit cependant être manipulée avec précaution, en raison de l'utilisation de grandeurs différentes employées lors du calcul des compacités : rayon métallique dans un cas, rayon de covalence dans l'autre ; les rayons de covalence des éléments sont plus faibles que leurs rayons métalliques.

### Propriétés physiques

La masse volumique calculée du diamant est donnée par :  $\rho = \frac{8M_C}{N_A a^3}$ .

En prenant  $M_C = 12,01 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , on obtient une masse volumique :

$$\rho = \frac{8 \times 12,01 \cdot 10^{-3} \times 10^{36}}{6,022 \cdot 10^{23} \times (356,7)^3} = 3515 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

ce qui est en excellent accord avec la valeur observée :  $3514 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

La structure tridimensionnelle du carbone diamant au sein de laquelle les atomes sont associés par des liaisons très énergétiques explique certaines propriétés physiques remarquables :

- une **température de fusion très élevée** ( $\Theta_F > 3550 \text{ }^\circ\text{C}$  en atmosphère inerte) ;
- une **dureté très élevée** (10 sur l'échelle de dureté de MOHS, valeur la plus élevée, le diamant raye tous les autres corps et n'est rayé par aucun) ;
- un très **faible coefficient de dilatation volumique**  $1,06 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ;
- une **conductivité électrique très faible** ( $10^{-14}$ - $10^{-16} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) qui fait du diamant un isolant (les électrons de la structure ne sont pas mobiles).
- une conductivité thermique exceptionnelle (entre  $1000$  et  $2600 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , un métal comme le cuivre possède une conductivité thermique de  $390 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), liée aux vibrations cohérentes des atomes de la structure ; le diamant paraît froid au toucher.

D'autres solides covalents possèdent la même structure : le silicium ( $a = 357 \text{ pm}$ ), le germanium ( $a = 357 \text{ pm}$ ), l'étain gris (ou étain  $\alpha$ ,  $a = 357 \text{ pm}$ ) mais pas les mêmes propriétés mécaniques ou électriques.

## 5.2 Le graphite

Dans le graphite  $\alpha$ , la forme la plus commune, les atomes de carbone sont disposés selon des plans parallèles (il s'agit des plans réticulaires pour lesquels la densité surfacique d'atomes est maximale) avec une alternance de type AB (voir figures 6.40 et 6.16 page 319).



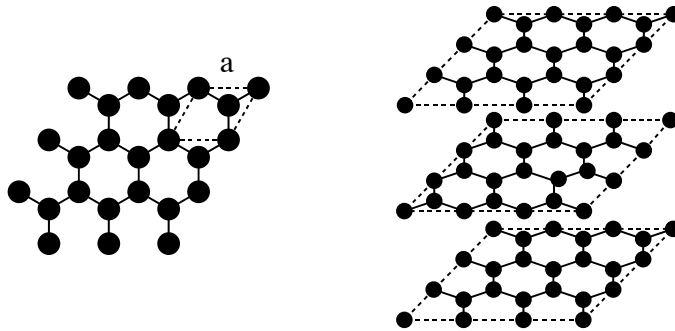


FIGURE 6.40 – Structure du carbone graphite

La maille du graphite est hexagonale, les paramètres sont  $a = 245,1 \text{ pm}$  ;  $c = 670,8 \text{ pm}$

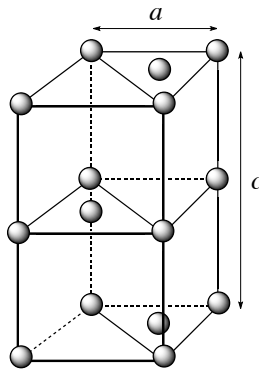


FIGURE 6.41 – Maille du graphite

Comme  $c/a$  est égal à 2,36, la **structure n'est pas compacte**. La maille contient 4 atomes par maille ; le dénombrement de ces atomes est le suivant :

Position des atomes	Nombre de mailles d'appartenance	Nombre d'atomes	Nombre d'atome par maille
Sommet	8	8	1
Base	2	2	1
Arête latérale	4	4	1
Intérieur	1	1	1
Population de la maille			<b>4</b>

À la différence du diamant dans lequel le type de liaison entre les atomes de carbone est unique dans tout le cristal, le graphite met en jeu deux types de liaison :

- des liaisons covalentes au sein des plans, plus courtes (141,5 pm) et plus solides que celles du diamant ;
- des liaisons de type van der WAALS perpendiculairement aux plans, plus longues et moins solides (335,4 pm) que celles du diamant.

Cette anisotropie des liaisons entre atomes de carbone dans le graphite permet d'expliquer l'anisotropie de certaines propriétés physico-chimiques du graphite (la conductivité électrique notamment). D'autre part, la faible énergie des liaisons de van der WAALS entre les plans explique leur aptitude à glisser les uns par rapport aux autres et ainsi le caractère lubrifiant du graphite. Cependant, des études récentes montrent que l'insertion de gaz entre les plans est en partie responsable du caractère lubrifiant du graphite (sous vide, les propriétés lubrifiantes du graphite sont diminuées d'un facteur 8).

### Exercice résolu

#### Paramètre de la maille du germanium

La masse volumique du germanium est de  $5323 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , sa masse molaire atomique de  $72,61 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Sachant qu'il possède la maille du diamant, déterminer le paramètre de la maille ( $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

**Réponse :**

Le diamant possède une maille cubique comportant 8 atomes par maille. La relation entre la masse volumique et le paramètre de maille est :

$$\rho = \frac{8M_{\text{Ge}}}{\mathcal{N}_A a^3}$$

d'où :

$$a = \sqrt[3]{\frac{8M_{\text{Ge}}}{\rho \mathcal{N}_A}}$$

$$\text{Application numérique : } a_{\text{Ge}} = \sqrt[3]{\frac{8 \times 72,61 \cdot 10^{-3}}{5323 \times 6,022 \cdot 10^{23}}} = 565,9 \cdot 10^{-12} \text{ m.}$$

La valeur expérimentale du paramètre  $a_{\text{Ge}}$  déterminée par diffraction des rayons X est de 565,8 pm en excellent accord avec la valeur déterminée par le calcul.

## 6 Cristaux ioniques

### Généralités

Les cristaux ioniques sont composés d'ions de signes contraires et leur interaction dans les cristaux ioniques est modélisée par :

- une **interaction coulombienne** entre ions dont l'énergie varie comme l'inverse de la distance entre eux-ci, stabilisante lorsque les ions s'entourent d'ions de signe opposé ;
- une **interaction répulsive** à très courte distance, qui s'explique par le principe de PAULI ; ces deux interactions conduisant à l'existence d'une distance d'équilibre. Les ions sont décrits comme des **sphères dures chargées**.

Pour avoir une contribution coulombienne stabilisante, chaque ion s'entoure d'un maximum d'ions de signe opposé, ces ions de signe différent étant alors en contact.

Les gros ions (les anions en règle générale) se groupent de manière compacte autour des petits ions (les cations en général) ; la proposition inverse n'est pas valable : en effet à égalité de charges, un petit ion exerce à sa périphérie un champ électrique plus intense qu'un gros ion. Ainsi les cations s'entourent d'un nombre maximal et ce nombre est fonction des tailles relatives des anions et des cations.

### Structures AB

En première approximation, le type structural adopté par un composé ionique constitué d'un anion et d'un cation dépend du rapport des rayons ioniques ( $r_+/r_-$ ). Il est possible de distinguer quatre grands domaines dont les principales caractéristiques sont présentées table 6.9 :

$r_+/r_-$	0,15 – 0,23	0,23 – 0,41	0,41 – 0,73	0,73 – 1,37
Figure de coordination	Triangle équilatéral	Tétraèdre	Octaèdre	Cube
Coordinance	3	4	6	8
Type	BN	ZnS	NaCl	CsCl
Exemples	BN	MgTe, BeO, BeS	LiI, CaS, SrS	CsI, CsBr

TABLE 6.9 – Taille des ions et coordination dans les solides ioniques AB

Les caractéristiques de ces différents types structuraux peuvent être établies en examinant l'évolution du rapport  $r_+/r_-$  en considérant un cation et un ensemble d'anions.

- Dans une situation initiale pour laquelle  $r_+ = r_-$ , la structure stable de compacité maximale est du type *chlorure de césium*, chaque cation est au centre d'un cube dont les sommets sont occupés par des anions. Lorsque le rapport  $r_+/r_-$  diminue, les anions arrivent au contact les uns des autres. Dans cette situation, la relation entre  $r_+$  et  $r_-$  permet de calculer le rayon limite du cation présent dans la cavité centrale : l'arête du cube est égale à  $2r_-$  et la diagonale du cube vaut  $2(r_+ + r_-)$ . Le rapport entre la diagonale d'un cube et son arête est égal à  $\sqrt{3}$ , il vient :

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

d'où :

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

- Lorsque  $r_+ < 0,73r_-$ , le cation ne remplit pas la cavité centrale et l'ensemble adopte une structure plus compacte correspondant au type *chlorure de sodium*. Dans ce type structural de coordinnance 6, chaque cation est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par des anions. L'arête de l'octaèdre est égale à  $2r_-$  et la diagonale vaut  $2(r_+ + r_-)$ . Le rapport entre la diagonale d'un octaèdre et son arête est égal à  $\sqrt{2}$ , il vient :

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

d'où :

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

• Lorsque  $r_+ < 0,41r_-$ , un autre type structural tend à se réaliser : la structure de *type blende*. Dans ce type structural de coordinence 4, chaque cation est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des anions. L'arête du tétraèdre est égale à  $2r_-$ , à partir des calculs effectués sur les sites tétraédriques, on montre que :

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

d'où :

$$r_+ = r_- \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 0,22r_-.$$

• Lorsque l'ion positif devient encore plus petit ( $r_+ < 0,22r_-$ ), un dernier type structural, assez rare, peut se réaliser, celui du *nitrure de bore* ou graphite blanc. Dans ce type structural de coordinence 3, chaque cation est au centre d'un triangle dont les sommets sont occupés par des anions. Le côté du triangle est égal à  $2r_-$  et on montre que :

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

d'où :

$$r_+ = r_- \left( \sqrt{\frac{4}{3}} - 1 \right) = 0,15r_-.$$

Trois types structuraux AB (encore notés MX) sont examinés ici : les types CsCl, NaCl et ZnS.

### Structure type CsCl

Le chlorure de césium cristallise dans un réseau cubique simple. L'ion césium occupe le centre de la maille et est entouré par huit ions chlorure qui occupent les sommets du cube. Chaque ion est entouré de huit voisins de signe contraire, la maille de structure contient un ion chlorure et un ion césium.

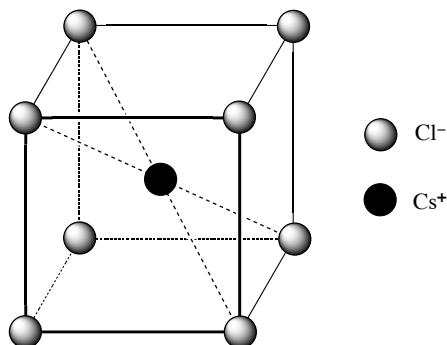


FIGURE 6.42 – Structure du chlorure de césium

Les positions des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Cs}^+$  sont équivalentes, les coordinences sont égales :

$$\text{Cl}^-/\text{Cs}^+ = [8] \quad \text{et} \quad \text{Cs}^+/\text{Cl}^- = [8].$$

Comme les ions sont tangents selon la diagonale du cube, on a la relation :

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

Exemples de solides ioniques possédant la structure chlorure de césium :

Cristal	CsBr	CsCl	CsI	$\text{NH}_4\text{Br}$	$\text{NH}_4\text{Cl}$
$r_+/r_-$	1,00	0,80	0,73	0,68	0,59
$a / \text{pm}$	429	412	457	406	388

TABLE 6.10 – Rapports  $r_+/r_-$  des structures de type CsCl et paramètres de maille

La comparaison des rapports  $r_+/r_-$  dans la table 6.10 montre que le modèle purement géométrique ne s'applique pas à toutes les structures examinées. Dans le cas des espèces  $\text{NH}_4\text{Br}$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , l'approximation sphérique appliquée à l'ion  $\text{NH}_4^+$  est certainement trop éloignée de la réalité.

### Structure type NaCl

Le chlorure de sodium cristallise dans un réseau cubique faces centrées. Les ions chlorure occupent les nœuds du réseau et les ions sodium occupent le milieu des arêtes de la maille et le centre de la maille (c'est-à-dire les sites octaédriques du réseau des anions). Chaque ion est entouré de six voisins de signe contraire, lesquels occupent les sommets d'un octaèdre dont il est le centre.

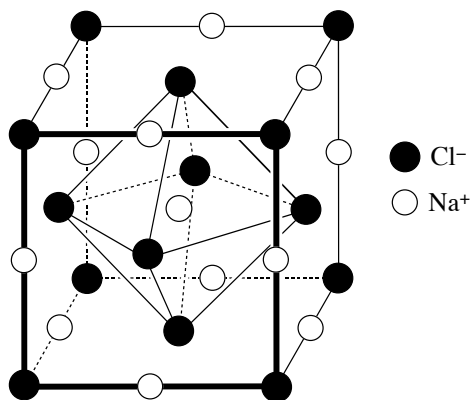
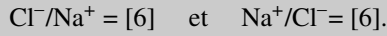


FIGURE 6.43 – Structure du chlorure de sodium

La maille de structure contient 4 ions chlorure et quatre ions sodium. Les positions des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$  sont équivalentes, les coordinences sont égales :



Les ions sont tangents selon une arête du cube, on a la relation :

$$r_+ + r_- = \frac{a}{2}.$$

Exemples de solides ioniques possédant la structure chlorure de sodium :

Cristal	KF	CaO	KCl	KBr	LiF	NaCl	NaI	LiBr
$r_+/r_-$	1,00	0,80	0,73	0,68	0,59	0,54	0,45	0,40
$a$ / pm	533	480	628	659	402	563	646	549

TABLE 6.11 – Rapports  $r_+/r_-$  des structures de type NaCl et paramètres de maille

La table 6.11 indique que les valeurs du rapport  $r_+/r_-$  s'écartent notablement des domaines de stabilité déterminés précédemment ; le fluorure de potassium cristallise dans le système NaCl avec  $r_+/r_- = 1$  alors que la limite  $r_+/r_-$  est de 0,73. Le critère géométrique n'est donc pas suffisant pour expliquer la stabilité des structures.

### Structure type ZnS

La blende (sulfure de zinc) possède une structure voisine de celle du diamant. Elle cristallise dans un réseau cubique faces centrées dont les nœuds sont occupés par les ions sulfure ( $\text{S}^{2-}$ ), les ions zinc occupant la moitié des sites tétraédriques de la maille. Chaque ion est entouré de quatre voisins de signe contraire, lesquels occupent les sommets d'un tétraèdre dont il est le centre.

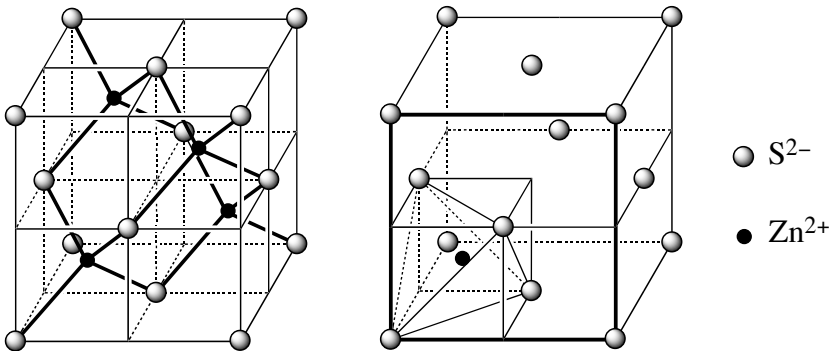


FIGURE 6.44 – Structure de la blende

La maille de structure contient 4 ions sulfure et quatre ions zinc. Les positions des ions  $\text{S}^{2-}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sont équivalentes, les coordinences sont égales :  $\text{S}^{2-}/\text{Zn}^{2+} = [4]$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{S}^{2-} = [4]$ . Comme les ions sont tangents selon la diagonale du cube d'arête  $\frac{a}{2}$ , on a la relation :

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

Exemples de solides ioniques possédant la structure blende :

Cristal	HgS	AgI	CdS	CuCl	ZnS	CuI	BeS
$r_+/r_-$	0,54	0,52	0,51	0,42	0,40	0,35	0,20
$a / \text{pm}$	585	647	583	542	541	605	486

TABLE 6.12 – Rapports  $r_+/r_-$  des structures de type ZnS et paramètres de maille

Ici encore, les valeurs expérimentales rassemblées table 6.12 montrent que le critère géométrique est insuffisant pour expliquer la stabilité de la structure blende pour tous les composés qui cristallisent selon ce type.

## 7 Cristaux moléculaires

Les cristaux moléculaires sont des assemblages de molécules qui conservent leur individualité au sein du cristal, 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 hydrogène. Les espèces simples, tels les gaz nobles, s'associent en assemblages compacts car elles possèdent la symétrie sphérique : le néon, l'argon, le krypton et le xénon cristallisent dans la structure *c.f.c.*. Les molécules diatomiques telles que  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{N}_2$  s'associent dans des empilements *h.c.* à des températures où ces molécules tournent sur elles-mêmes ; ce mouvement confère à la molécule une symétrie sphérique dynamique.

Un exemple remarquable de cristal moléculaire est constitué par la glace I, forme cristallisée de l'eau à 0 °C et à pression atmosphérique. Les molécules d'eau cristallisent dans une structure hexagonale (voir figure 6.45), chaque molécule est liée à quatre voisins par des liaisons hydrogène : deux liaisons à partir des doublets non liants de l'atome d'oxygène et deux à partir des atomes d'hydrogène de la molécule.

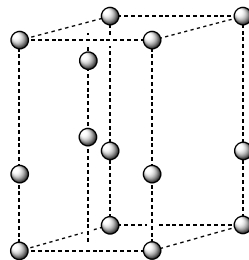


FIGURE 6.45 – Maille de structure de la glace I (seuls les oxygènes sont représentés)

Chaque atome d'oxygène possède deux atomes d'hydrogène proches et deux atomes d'hydrogène éloignés. Les angles  $\widehat{\text{OOO}}$  sont très proches de 109,5°, alors que les angles  $\widehat{\text{HOH}}$  sont de 105° (voir figure 6.46).

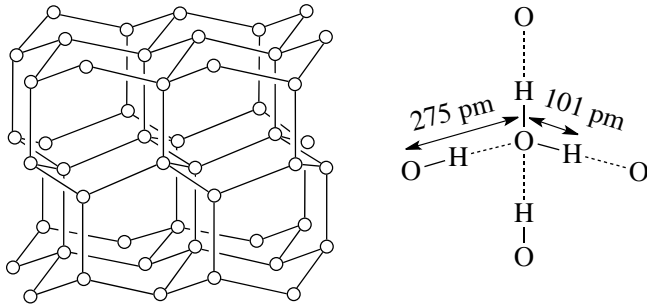


FIGURE 6.46 – Structure de la glace I (seuls les atomes d’oxygènes sont représentés)

Les liaisons hydrogène confèrent à la glace une grande énergie de cohésion qui peut être estimée à partir de l’enthalpie de sublimation ((grandeur thermodynamique correspondant à l’énergie à fournir pour sublimer une mole de solide) de la glace. Cette enthalpie est de  $50,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et chaque molécule est liée globalement par deux liaisons hydrogène (4 liaisons en tout mais le partage de chaque liaison hydrogène avec une autre molécule impose de diviser par deux le nombre de liaisons). L’énergie de la liaison hydrogène dans l’eau peut être estimée à  $25,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en considérant que la cohésion du solide n’est due qu’à ce seul facteur.

Il est possible de calculer la masse volumique de la glace I; les paramètres de la maille de structure sont  $a = 452 \text{ pm}$  et  $c = 737 \text{ pm}$  et la maille contient 4 molécules d’eau (une à chaque sommet comptant pour  $1/8$ , une sur chaque arête latérale partagée entre quatre mailles comptant pour  $1/4$  et 2 à l’intérieur de la maille lui appartenant en propre). La masse volumique calculée de la glace est alors :

$$\rho = \frac{8M}{\sqrt{3}\mathcal{N}_Aca^2}$$

soit numériquement :

$$\rho = \frac{144,12}{\sqrt{3} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 737 \times 452^2 \cdot 10^{-36}} = 0,917 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$

La valeur calculée est en très bon accord avec la valeur expérimentale  $\rho = 0,92 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . L’eau est une espèce chimique dont le comportement est inhabituel puisqu’elle est plus dense à l’état liquide qu’à l’état solide. La fusion de la glace s’accompagne d’une destruction partielle des liaisons hydrogène et conduit à un état dans lequel les molécules sont en moyenne plus proches les unes des autres.

La glace existe sous de nombreuses variétés allotropiques distinctes (neuf sont bien établies); l’obtention de chaque variété est déterminée par des conditions de température et de pression spécifiques. La variété allotropique glace III se forme au dessous de  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  à des pressions comprises entre 2 et 4 kbar. Cette variété possède une structure de type diamant : les oxygènes de la molécule d’eau sont positionnés sur les nœuds d’un réseau *c.f.c.* ainsi qu’au centre



d'un site tétraédrique sur deux de la maille comme les atomes de carbone dans le diamant. Cette variété allotropique de la glace possède une masse volumique de  $1,16 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Pour les cristaux moléculaires en général, à mesure que la symétrie de la molécule qui constitue le cristal diminue, celle des cristaux diminue également ; ainsi, la plupart des molécules organiques cristallisent dans des organisations de basse symétrie (orthorhombique, monoclinique ou triclinique).

### Exercice résolu

#### Masse volumique du benzène cristallisé

Le benzène ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) cristallise à 100 K dans le système rhomboédrique à raison de 4 molécules par maille. La masse molaire moléculaire du benzène est  $78,11 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les paramètres de maille sont  $a = 678,1 \text{ pm}$ ,  $b = 740,9 \text{ pm}$ ,  $c = 945,4 \text{ pm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Calculer la masse volumique du benzène cristallisé. ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). Comparer la valeur obtenue à la masse volumique du benzène liquide ( $\rho_{(\ell)} = 873,6 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ )

**Réponse :**

Le volume de la maille vaut :  $V_{\text{maille}} = abc$  ; la masse d'une maille est :  $m_{\text{maille}} = \frac{4m_{\text{benzene}}}{N_A}$ .

La masse volumique du benzène cristallisé vaut :  $\rho_{(s)} = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}}$ , soit :

$$\rho_{(s)} = \frac{4 \times 78,11 \cdot 10^{-3}}{678,1 \times 740,9 \times 945,4 \times (10^{-12})^3 \times 6,022 \cdot 10^{23}} = 1092 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Soit une valeur 25 % plus élevée que la masse volumique du benzène liquide à température ambiante. Le benzène cristallisé correspond à une organisation plus compacte de la matière que l'état liquide.

## SYNTHÈSE

### SAVOIRS

- Les quatre catégories de cristaux : métallique, ioniques, moléculaires, covalents.
- La définition d'une maille
- La définition de la coordinence d'un atome dans une maille
- La définition de la compacité d'une maille.
- La définition de la population d'une maille.
- Les empilements compacts -A-B-A-B- et -A-B-C-A-B-C-.
- Les caractéristiques de la maille cubique faces centrées
- Les sites octaédriques et leur positionnement dans la maille
- Les sites tétraédriques et leur positionnement dans la maille
- L'habitabilité des sites octaédrique et tétraédrique.
- Les trois types de cristaux ioniques  $MX$  (CsCl, NaCl, ZnS).
- La structure type diamant.
- La structure type glace I.

### SAVOIRS-FAIRE

- Décrire un cristal parfait comme assemblage de mailles parallélépipédiques.
- Déterminer la coordinence d'un atome ou d'un ion dans un cristal.
- Déterminer la population d'une maille.
- Calculer la compacité d'une structure.
- Calculer la masse volumique d'un solide à partir des paramètres de maille.
- Calculer le paramètre d'une maille à partir de la masse volumique du solide.
- Positionner les sites octaédriques et tétraédriques dans une maille *c.f.c.*
- Calculer l'habitabilité d'un site octaédrique ou tétraédrique.
- Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.
- Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.
- Identifier les liaisons covalentes, les interactions de VAN DER WAALS et les liaisons hydrogène dans un cristal de structure donnée.
- Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de VAN DER WAALS et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
- Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

**MOTS-CLÉS**

- alliages
- compacité
- coordinence
- cristal covalent
- cristal ionique
- habitabilité
- maille de structure
- maille hexagonale
- maille multiple
- nœud du réseau
- paramètre de maille
- site octaédrique
- site tétraédrique
- cubique faces centrées

**Activité documentaire : les alliages**

Les alliages sont des solides constitués par plusieurs métaux, ou obtenus par addition d'un non-métal (type carbone ou bore) à un métal. Les propriétés physiques des alliages peuvent être très différentes de celles observées pour les corps purs constituant l'alliage. Différents types d'alliages sont rencontrés, et nous décrirons quelques alliages particuliers utilisés par l'industrie (en particulier l'industrie aéronautique).

**Alliages d'insertion ou de substitution**

On rencontre des alliages d'insertion et des alliages de substitution. Ces qualificatifs décrivent la construction géométrique des alliages à partir de la structure du corps pur solide de l'élément majoritaire.

**Alliages de substitution**

Ces alliages sont obtenus à partir d'un métal  $M$ , et en remplaçant progressivement les atomes  $M$  de la structure cristallographique par des atomes  $X$ . Un exemple rencontré est l'alliage Au-Ag. Les deux métaux purs cristallisent dans un système cubique à faces centrées, avec des rayons atomiques comparables (144,2 pm pour l'or et 143,2 pm pour l'argent). Nous noterons ainsi que des alliages de substitution sont rencontrés pour des atomes de taille comparable. De la même façon, l'or Au forme un alliage avec le cuivre Cu, avec un rapport Au/Cu égal à 1/3. Une forme ordonnée de cet alliage peut être observée, elle est de type cubique, les atomes d'or occupent les sommets de la maille cubique et les atomes de cuivre se situent au centre de chacune des faces de la maille cubique. Les atomes d'or situés aux sommets de la maille comptent pour  $8 \times \frac{1}{8}$ , ce qui fait un atome d'or par maille, et les atomes de cuivre situés au centre de chacune des faces comptent pour  $6 \times \frac{1}{2}$ , ce qui fait trois atomes de cuivre par maille.

Un alliage peut présenter une structure cristallographique qui évolue avec la quantité d'atomes substituant les atomes métalliques de la structure initiale. Considérons à

titre d'exemple l'alliage argent-cadmium (Ag-Cd). L'argent pur possède une structure cristallographique de type cubique à faces centrées tandis que le cadmium pur possède une structure cristallographique de type hexagonale compacte. Il existe cinq types d'alliages Ag-Cd dont nous donnons trois exemples simples (les deux autres possibilités sont des phases complexes) :

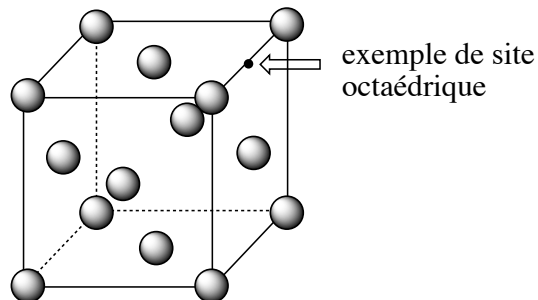
- alliage  $\beta$  (50 % en masse de cadmium), structure de type cubique à faces centrées ;
- alliage  $\varepsilon$  (70 à 82 % en masse de cadmium), structure de type hexagonale ;
- alliage  $\eta$  (teneur élevée en cadmium), structure de type hexagonale compacte, quelques positions des atomes de cadmium sont remplacées par des atomes d'argent.

### Alliages d'insertion

Ces alliages sont obtenus à partir d'un métal  $M$ , en insérant des atomes dans les sites intersticiels de la structure cristallographique du métal  $M$ . Seuls les atomes de petits rayons peuvent occuper les interstices qui existent dans des structures relativement compactes. Souvent ces possibilités sont limitées aux atomes suivants : H ( $r = 37 \text{ pm}$ ) ; B ( $r = 82 \text{ pm}$ ) ; C ( $r = 77 \text{ pm}$ ) ; N ( $r = 75 \text{ pm}$ ).

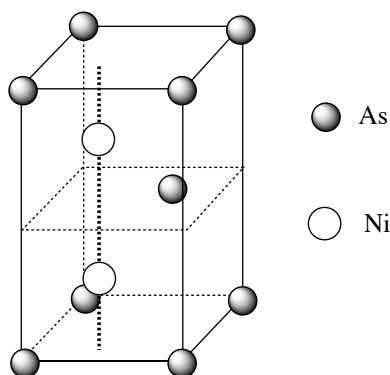
Ces alliages ont une grande importance technique et industrielle : tous les aciers et toutes les fontes sont des alliages d'insertion fer-carbone (Fe-C). La teneur en carbone inséré est comprise entre 0 et 2 % en masse pour les aciers. Lorsque la teneur en carbone inséré est supérieure à 2 % en masse, l'alliage fer-carbone est qualifié de fonte. L'importance des alliages Fe-C est due au mode de préparation du fer métallique : la réduction des oxydes de fer par le carbone qui suppose la présence simultanée des deux éléments chimiques. Généralement, on observe que les atomes de carbone ou d'azote occupent de façon privilégiée les sites octaédriques des structures cristallographiques, tandis que les atomes d'hydrogène occupent de façon privilégiée les sites tétraédriques des mêmes structures cristallographiques.

Considérons l'exemple des alliages fer-carbone à faible teneur en carbone (acier). Un alliage rencontré est l'*austénite*. Le fer adopte une structure cubique à faces centrées, avec remplissage aléatoire d'un douzième des sites octaédriques de la structure. L'acier austénitique est stable à haute température.



Par refroidissement rapide (trempe) de l'acier austénitique, la structure cristallographique du fer évolue (et devient une structure cubique centrée). Des atomes de carbone sont toujours présents entre les atomes de fer, ce qui engendre une structure quadratique plutôt que cubique. L'alliage alors rencontré est la *martensite* (ou acier martensitique).

Considérons désormais l'exemple de l'arséniure de nickel (ou *nickeline*) NiAs. Les atomes d'arsenic forment un réseau hexagonal (avec une occupation de la maille de type structure hexagonale compacte). Les atomes de nickel sont situés dans les sites octaédriques de la structure cristallographique des atomes d'arsenic. La maille présentée possède deux atomes de nickel et deux atomes d'arsenic, la stœchiométrie de l'alliage Ni-As est une stœchiométrie 1/1.



## Alliages de fer

### Propriétés mécaniques

L'examen des propriétés du fer montre qu'il n'est pas mécaniquement très performant. Il manifeste en effet une faible résistance à la traction et une faible dureté. Ce constat est souvent valable pour la totalité des métaux purs et le métallurgiste sait qu'il devra durcir le matériau pour lui conférer les propriétés mécaniques recherchées par l'industrie. Pour augmenter les performances mécaniques du fer, il faut diminuer ses possibilités de déformation, en installant par exemple des atomes étrangers dans la structure cristallographique. Ce point est rendu possible par l'insertion d'atomes de carbone et l'utilisation d'aciers.

### Résistance à la corrosion

La résistance à la corrosion est augmentée par l'ajout de nouveaux atomes (chrome Cr, nickel Ni ou molybdène Mo). Les aciers dits inoxydables sont des alliages métalliques à base d'acier, contenant au moins 10,5 % de chrome en masse (norme européenne) et souvent d'autres éléments tels que le nickel, le manganèse ou le molybdène dans une moindre mesure. Les aciers inoxydables austénitiques repré-

sentent 80 % du marché mondial. La structure cristallographique de type cubique à faces centrées est conservée, et on observe des propriétés physiques intéressantes (forte ductibilité, forte ténacité, excellente soudabilité qui favorise ainsi la mise en œuvre). La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est expliquée par la formation d'un film passif à la surface de l'alliage. Il s'agit d'une couche solide isolante qui se forme à la surface du solide au contact de l'eau ou du dioxygène de l'air et qui rend la vitesse de corrosion ultérieure négligeable. Pour que le phénomène puisse être constaté dans le cas de l'acier, il est nécessaire que l'alliage possède une teneur en chrome de l'ordre de 11 %. En effet, le film passif est la superposition d'une couche d'oxyde mixte fer-chrome solide  $[\text{FeCr}]_2\text{O}_3$  et d'une couche d'hydroxyde solide  $[\text{Cr}(\text{OH})_3(s), n\text{H}_2\text{O}(s)]$ . L'épaisseur de ce film passif est de l'ordre de 10 à 20 nm. Les aciers inoxydables sont autopassivables : le film passif apparaît naturellement au contact du dioxygène de l'air ou de l'eau. En cas d'endommagement accidentel du film passif (rayure), il possède la propriété de pouvoir se reconstituer.

## Alliages de titane

### Structures des alliages de titane

Les alliages de titane ont une structure cristallographique de deux types, en fonction de la nature des éléments d'addition au titane. Le titane pur est la siège d'une transition allotropique à 882 °C. Pour une température inférieure à 882 °C, le titane adopte une structure hexagonale pseudo-compacte (pratiquement compacte) : il s'agit de la phase  $\alpha$ . Pour une température supérieure à 882 °C, le titane adopte une structure cubique centrée : il s'agit de la phase  $\beta$ .

Les éléments additionnés sont dits  $\alpha$ -gènes (respectivement  $\beta$ -gènes) quand ils stabilisent à température ambiante la forme  $\alpha$  ou  $\beta$  du titane. Les éléments  $\alpha$ -gènes sont : Al, O, C et N, tandis que les éléments  $\beta$ -gènes sont : H, Mo (molybdène), V (vanadium), Nb (niobium)... Dans les alliages usuels, on rencontre des alliages présentant exclusivement une forme de type  $\alpha$ , exclusivement une forme de type  $\beta$ , mais aussi des alliages mixtes présentant des formes  $\alpha$  et  $\beta$ . Les éléments d'addition influencent la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques.

À titre d'exemple nous présentons deux alliages courants du titane :

- TA5E (nom commercial) : titane additionné d'aluminium (5 % en masse) et étain (2,5 % en masse) ;
- TV15CA (nom commercial) : titane additionné d'aluminium (3 % en masse), vanadium (15 % en masse), chrome (3 % en masse) et étain (3 % en masse).

### Propriétés mécaniques

De façon générale les alliages de titane ont une masse volumique faible (60 % de la masse volumique d'un acier) et présentent de très bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 600 °C. Le module d'YOUNG (qui évalue la capacité du matériau à se déformer de façon élastique suite à une contrainte mécanique) est proche de celui des

structures osseuses (d'où l'utilisation des alliages de titane dans le domaine biomédical). Les différents éléments d'addition permettent une augmentation de la dureté (durcissement de la phase comme dans les aciers), mais aussi une amélioration du fluage (propriété de déformation mécanique sous contrainte) et une baisse de la ductibilité (possibilité d'allongement du matériau sans rupture).

## Résistance à la corrosion

Les alliages de titane résistent bien à la corrosion par formation d'un film passif de dioxyde de titane (qui peut aussi contenir d'autres éléments chimiques). Cette couche se révèle très adhérente et se reforme spontanément par contact avec l'eau ou le dioxygène de l'air en cas de rayure. L'ajout de chrome, de zirconium ou de tantale augmente la tendance des alliages de titane à la passivation (formation d'un film passif).

La corrosion des alliages de titane est observée dans des conditions particulières (on parle de corrosion sous contraintes) : dans l'eau de mer en présence d'entailles aiguës, ou trempé dans du chlorure de sodium fondu. On observe alors que les alliages de type  $\beta$  résistent encore à la corrosion tandis que les alliages de type  $\alpha$  subissent cette corrosion sous contraintes.

## Utilisations des alliages de titane

80 % de la production des alliages de titane concerne l'aéronautique et l'aérospatiale. Le matériau possède d'excellentes aptitudes mécaniques, résiste à la corrosion, et possède une masse volumique bien plus faible que la plupart des métaux. Ainsi, le train d'atterrissage du B777 est en alliage 10-2-3 (nom commercial). Le 10-2-3 est un alliage de titane constitué de titane additionné de 10 % de vanadium, 2 % de fer et 3 % d'aluminium.

Les alliages de titane possèdent une très bonne biocompatibilité : ils sont avec l'or et le platine les meilleurs matériaux biocompatibles (résistants aux fluides corporels et pouvant être introduits dans l'organisme). Leur haute résistance mécanique et leur module d'élasticité (module d'YOUNG) proche de celui des os en fait le matériau de choix pour la conception de prothèses osseuses. Les alliages titane-niobium sont fréquemment rencontrés dans le milieu médical des prothèses osseuses, car en plus des qualités déjà signalées, on observe une bonne prise de l'os sur l'implant.

## Alliages de magnésium

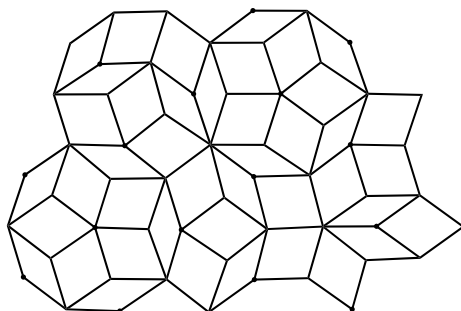
Les alliages de magnésium sont aussi rencontrés dans le domaine aéronautique. Ce sont des alliages entre le magnésium et l'aluminium, le zinc, le zirconium, l'argent, le thorium, le cérium ou encore le lithium. Ces alliages permettent de conserver la faible masse volumique du magnésium, tout en conjuguant des propriétés mécaniques plus intéressantes que celles du magnésium pur. Là encore, on observe que la présence d'éléments additionnels permet de gagner en résistance du matériau. On constate un excellent amortissement des vibrations (tout particulièrement dans

le cas des alliages magnésium-zirconium). Cette propriété conjuguée à un alliage de faible densité permet leur emploi dans des structures légères soumises à des régimes vibratoires pouvant avoir des conséquences néfastes sur la bonne utilisation de ces structures (boîtes noires d'avions, éléments de fusées, *etc.*)

Le point négatif des alliages de magnésium est leur moins bonne résistance à la corrosion (même s'ils résistent mieux que les aciers). Ces alliages sont donc soumis à des traitements protecteurs. Nous citerons l'exemple du mordantage, qui consiste à traiter l'alliage au moyen d'une solution aqueuse d'ions dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$ , produisant à la surface du métal un film passif d'un sel complexe insoluble et bien adhérent (le film passif naturel qui peut se former à la surface des alliages de magnésium ne se révèle pas assez efficace).

## Des alliages très particuliers : les quasi-cristaux

Un cristal est obtenu en pavant entièrement l'espace à l'aide de parallélépipèdes juxtaposés sans vide ni superposition (carrés, triangles isocèles ou équilatéraux, rectangles). En 1979, le mathématicien R. PENROSE a montré qu'il est possible de paver de manière aperiodique une surface au moyen de deux losanges d'angles au sommet  $\pi/5$  et  $2\pi/5$ .



En avril 1982, ce résultat a trouvé une application en chimie lorsque sont préparées des structures cristallines (un alliage d'aluminium et de manganèse) possédant un pavage à trois dimensions non périodique appelées **les quasi-cristaux**. Les spectres de diffraction des rayons X des quasi-cristaux montrent l'existence d'une structure ordonnée à grande distance, mais également deux caractéristiques absentes des cristaux (existence de symétries d'ordre 5 « interdites » dans le cas des cristaux, intervalles aperiodiques entre les réflexions de BRAGG sur les plans atomiques) ; le travail est publié en 1984.

## Préparation des quasi-cristaux

La plupart des quasi-cristaux identifiés sont des alliages ternaires contenant de l'aluminium auquel sont ajoutés un ou deux métaux (souvent de transition) : alliages Al-Mg-Si, Al-Fe-Cu, Al-Pd-Mg, Al-Cu-Li, Al-Cu-Rt. D'autres quasi-cristaux ne conte-



nant pas d'aluminium ont également été préparés : alliages Ti-Cr, Ti-Mn, Ga-Mg-Zn, U-Pd-Si.

Le premier quasi-cristal aluminium-manganèse a été fabriqué au moyen d'une trempe ultrarapide d'alliage liquide (vitesse de refroidissement de l'ordre de 1 million de degrés par seconde), la structure est ainsi figée dans un état métastable. Le matériau obtenu dans ce cas a la forme de petits rubans contenant de microscopiques quasi-cristaux dispersés dans une matrice d'aluminium.

Les quasi-cristaux possèdent des propriétés physiques et chimiques très remarquables dont certaines sont paradoxales :

- grande résistivité électrique, à la différence des alliages classiques à base d'aluminium. Ainsi le quasi-cristal aluminium-palladium-rhénium possède une résistivité  $10^6$  fois plus grande que l'aluminium ;
- faible conductivité thermique, à la différence des métaux ;
- grande dureté, de l'ordre de cinq fois celle des aciers spéciaux ;
- non-mouillabilité, c'est-à-dire qu'une goutte de liquide déposée à leur surface ne s'étale pas en film mince ;
- résistance à l'oxydation et à la corrosion supérieure à celle des métaux ;
- coefficient de frottement sur la surface d'un quasi-cristal pouvant être jusqu'à dix fois plus faible que sur celle d'un acier.

Les quasi-cristaux ont d'abord été des objets artificiels mais en 2009, un article de la revue *Science* signalait la découverte de quasi-cristaux naturels, alliage d'aluminium, de cuivre et de fer ( $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ ) dans la khatyrkite, une roche provenant des montagnes Koryak au nord-est de la péninsule du Kamchatka (Russie).

Un dernier aspect des quasi-cristaux est à relever : leur découverte, qui a valu à Daniel SHECHTMANN le Prix NOBEL de chimie en 2011, a conduit les chimistes à réviser la définition du cristal. La notion de cristal était basée depuis deux siècles sur le caractère ordonné et périodique du solide, la découverte des quasi-cristaux a obligé, pour permettre leur intégration dans la catégorie des solides cristallins, à élaborer une définition plus générale. En 1992, l'Union Internationale de Cristallographie a repris la définition du cristal, enlevant de celle-ci la notion de périodicité et ne retenant que le critère de diffraction. Un cristal est depuis cette date un solide qui produit une figure discrète de diffraction des rayons X.