

Chapitre 1 : Structure cristalline

I. Les liaisons et les forces d'interaction

Les éléments chimiques constituant la matière peuvent être classés en trois grandes catégories : les métaux, les métalloïdes et les non-métaux.

Tableau périodique des éléments

I

1 H Hydrogène
3 Li Lithium
11 Na Sodium
19 K Potassium
37 Rb Rubidium
55 Cs Césium
87 Fr Francium

II

4 Be Béryllium
12 Mg Magnésium
20 Ca Calcium
38 Sr Strontium
56 Ba Baryum
88 Ra Radium

Légende

= métaux

= non-métaux

X = métalloïdes

III IV V VI VII VIII

5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Neon
13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatin	86 Rn Radon

21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Paladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
71 La-Lu	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatin	86 Rn Radon

57 La Lanthane	58 Ce Cérium	59 Pr Praseodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhée	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutécium
89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium

Les **métaux** peuvent être considérés comme un empilement d'atomes ou ions positifs baignant dans un gaz d'électrons libres, ils sont caractérisés par :

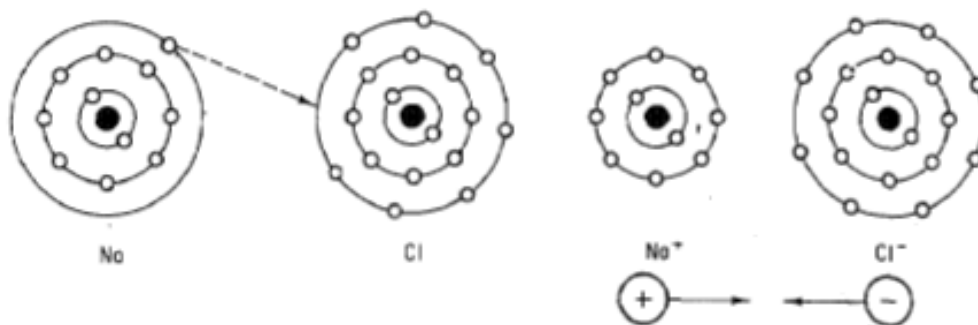
- Une structure cristalline ;
- Une bonne conductivité électrique et thermique ;
- Une habilité à la déformation plastique ;
- Une réflectivité de la lumière relativement élevée.

Un matériau solide **cristallin**, comme les métaux, présente une structure géométrique bien définie de l'arrangement des atomes ou des groupes d'atomes le constituant. Contrairement, un matériau avec un arrangement non régulier ou aléatoire des espèces chimiques dans certains corps solides, comme les verres, est dit **amorphe**.

L'arrangement des atomes dans les cristaux est assuré par quatre types de liaisons qui sont la liaison ionique, covalente, métallique (liaisons fortes) et de Van der Waals (liaison faible)

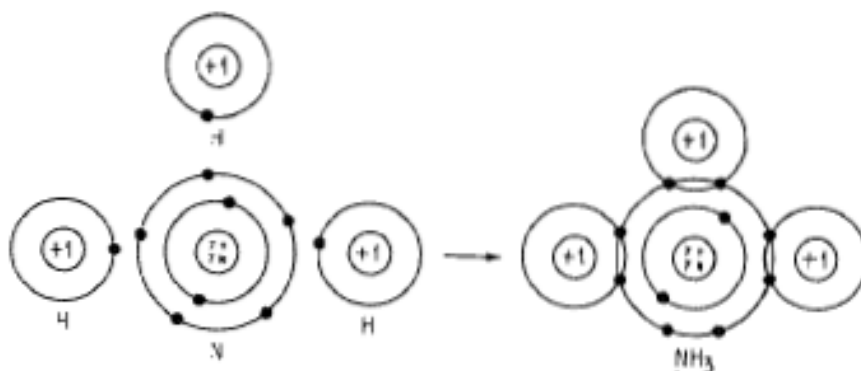
I. 1. La liaison ionique (métal + non-métal)

La structure électronique des atomes est relativement stable quand la couche externe contient huit électrons (deux pour la première couche). Un atome comme le sodium Na qui contient neuf électrons peut le céder pour avoir une couche externe complète, l'atome final sera un ion positif Na^+ . Au contraire, le chlore Cl ayant sept électrons sur la dernière couche peut recevoir un électron pour la saturer et devient un ion négatif Cl^- . C'est le cas de la liaison ionique qui consiste en un transfert d'électrons entre atomes résultant en une attraction électrostatique très forte.



I. 2. La liaison covalente (non-métal + non-métal)

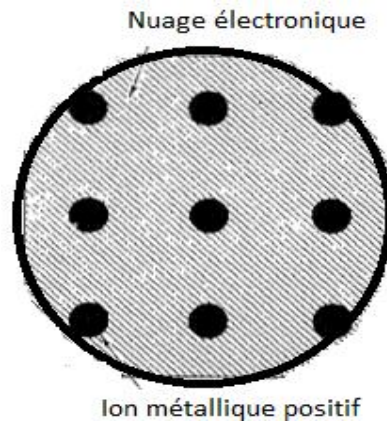
C'est la mise en commun de plusieurs électrons pour former une molécule stable. Un atome d'azote N contient cinq électrons sur sa dernière couche. Pour la compléter, il peut mettre en commun trois de ces électrons avec trois atomes d'hydrogène H qui ne contiennent qu'un seul électron. La molécule NH_3 est donc formée par la formation de trois paires d'électrons.



Dans ce cas, il n'y a pas de formation d'ions comme dans le cas de la liaison ionique. La forte liaison est due à l'attraction des paires d'électrons formées par les noyaux positifs. Ce type de liaison se rencontre dans la plupart des gaz moléculaires.

I. 3. La liaison métallique

C'est la liaison qui assure la cohésion des métaux et des alliages métalliques. Cette liaison est assurée par la mise en commun des électrons de valence de plus de deux atomes formant un nuage électronique libre de se déplacer le long du métal avec une énergie bien définie.



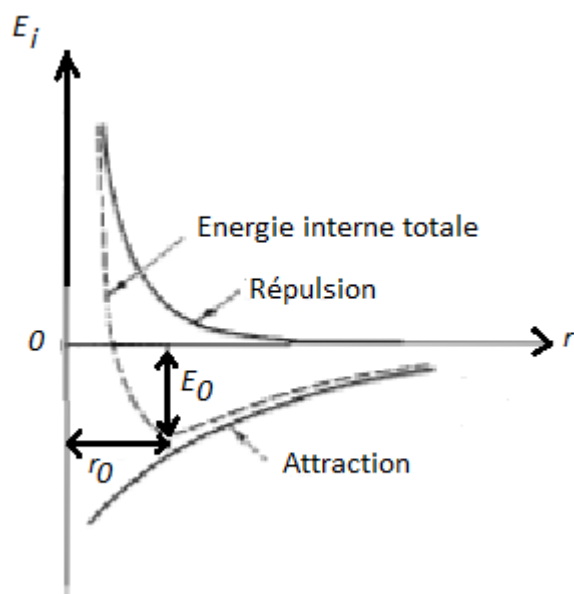
La liaison métallique peut être considérée comme une extension de la liaison covalente pour un grand nombre d'atomes.

I. 4. La liaison de Van der Waals (liaison faible)

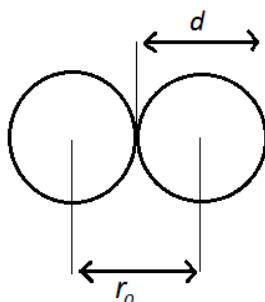
Elle est rencontrée dans les gaz neutres comme les gaz rares. Lorsque la distance interatomique est faible, une séparation entre les charges négatives et positives se produit et une faible attraction en résulte. Cette liaison se manifeste plus pour les basses températures quand l'agitation thermique des molécules est faible.

Il existe aussi la liaison hydrogène qui est une liaison faible.

Dans un métal, lorsque les atomes se rapprochent les uns des autres, deux forces opposées influencent l'énergie interne de liaison E_i : une force attractive entre les électrons et les noyaux chargés positivement et une autre répulsive entre les électrons et aussi entre les noyaux chargés. La force attractive tend à réduire l'énergie interne alors que celle répulsive l'accroît. A une distance moyenne r_0 entre les atomes, ces deux forces se neutralisent et le système se trouve à une position d'équilibre correspondant à une énergie interne de liaison minimale E_0 .



Si les atomes sont considérés de forme sphérique se touchant à l'équilibre, la distance moyenne r_0 correspond alors au diamètre d des atomes.



Ce diamètre augmente avec le numéro atomique Z des atomes pour le même groupe du tableau périodique et diminue avec la valence pour la même période.

Groupe IA			Groupe IIA		
Elément	Z	d (Å)	Elément	Z	d (Å)
Lithium	3	3.03	Magnésium	12	3.19
Sodium	11	3.71	calcium	20	3.93
Potassium	19	4.62	Strontium	38	4.30.
Césium	55	5.24	Barium	56	4.34

Elément	Valence	$d (\text{\AA})$
Potassium	1	4.62
calcium	2	3.93
Scandium	3	3.20
Titane	4	2.91

Si la liaison est assimilée à l'énergie électrostatique attractive entre les ions porteurs de charges Z_1e et Z_2e , les atomes sont initialement très éloignés les uns des autres ($r \rightarrow \infty$) et commencent à se rapprocher. L'énergie attractive est donnée par :

$$E_{att} = -K \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$$

Où $K = 9 \cdot 10^9 \text{ N.m}^2/\text{C}^2$.

L'énergie répulsive est donnée par :

$$E_{rep} = \frac{B}{r^n}$$

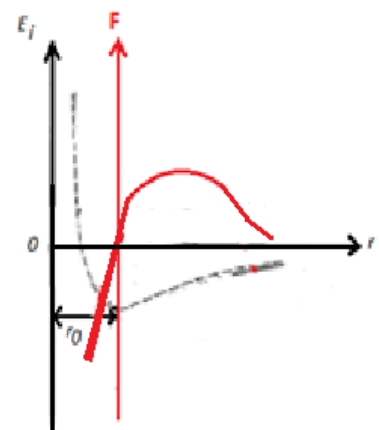
B est une constante et n est le coefficient de Born qui dépend de la nature des ions (varie typiquement de 5 à 12).

L'énergie interne de liaison est donc donnée par l'équation de Born-Landé :

$$E_i = E_{att} + E_{rep} = \frac{B}{r^n} - K \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$$

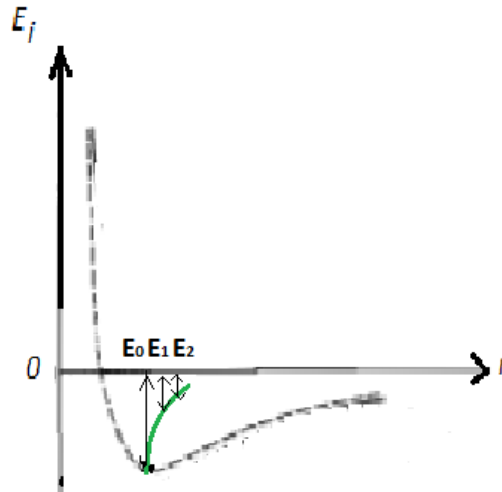
La constante B est calculée à la distance r_0 en considérant que les forces attractive et répulsive sont égales avec une énergie totale minimale.

La force de liaison est relié à l'énergie de liaison par : $F = \frac{\partial E_i}{\partial r}$



Notons que cette énergie est dépendante de la température. Si T augmente, le système sera à l'équilibre autour d'une nouvelle position (dilatation du matériau) :

Si $T_0 \rightarrow T_1 > T_0, E_0 \rightarrow E_1 < E_0$



II. Notions de cristallographie

Corps cristallin : corps dont les atomes (ou molécules) le constituant sont disposés de façon ordonnée. Un corps non cristallin est dit amorphe (disposition aléatoire des atomes).

II. 1. Réseaux cristallins

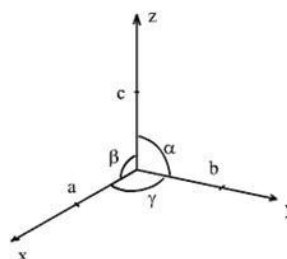
On peut décrire la structure d'un solide cristallin parfait par un réseau de points appelés sites ou nœuds dans l'espace. Chaque site du réseau représente un atome ou un groupe d'atomes.

Dans l'espace, le réseau est défini par trois vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Pour décrire la structure d'un cristal, il faut choisir les axes d'un repère. Ces axes sont définis par des vecteurs unitaires $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$. Ensuite, il faut identifier une maille ou cellule élémentaire décrite par les vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ qui sont exprimés en fonction de $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$.

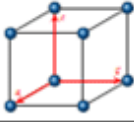
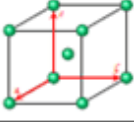
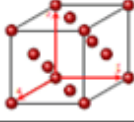
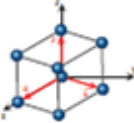

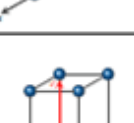
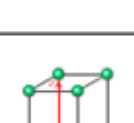
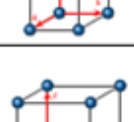
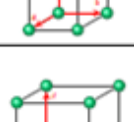
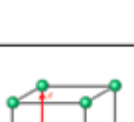
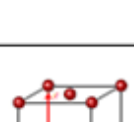
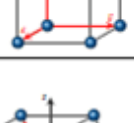

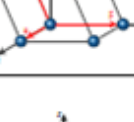
On appelle maille élémentaire ou primitive une maille ayant un volume minimal. Les vecteurs de base sont alors dits primitifs.

II. 2. Réseaux de Bravais

On appelle réseau de Bravais un réseau dont tous les sites ont le même environnement. Ces réseaux sont décrits par trois angles α , β et γ formés par (\vec{b}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{c}) et (\vec{a}, \vec{b}) , respectivement.



Les quatorze réseaux de Bravais (1848) sont donnés dans le tableau suivant appartenant aux sept systèmes cristallins (type de réseau).

Multiplicité	m = 1	m = 2		m = 4
Type de réseau	Primitif (P)	Centré (I)	Bases centrées (C)	Faces centrées (F)
Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$				
Rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$				
Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				

II.3. Plans cristallographiques, Indices de Miller

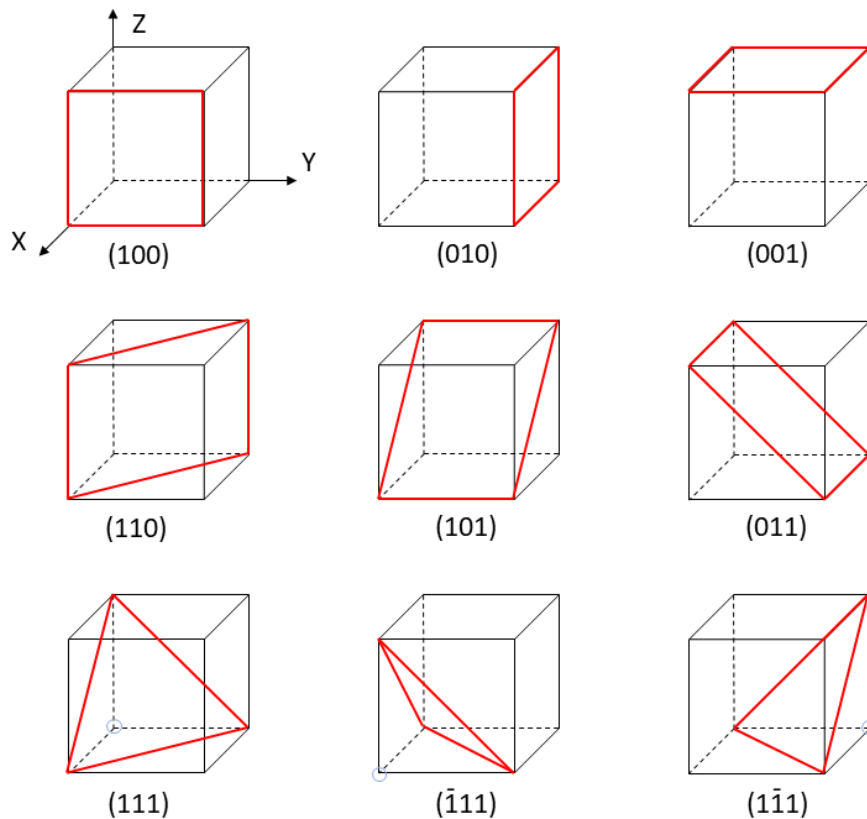
Soit un cristal définit par des vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. L'orientation des plans cristallographiques par rapport à ces axes est décrite par trois entiers (hkl) appelés indices de Miller. Ils sont déterminés de la manière suivante :

- On cherche les points d'intersection (x,y,z) du plan avec les axes $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$.

- On calcule leurs inverses et leurs dénominateur commun A le plus petit en écrivant $\frac{1}{x} = \frac{h}{A}$; $\frac{1}{y} = \frac{k}{A}$; $\frac{1}{z} = \frac{l}{A}$.

(hkl) sont alors obtenus de ces relations.

Exemples :



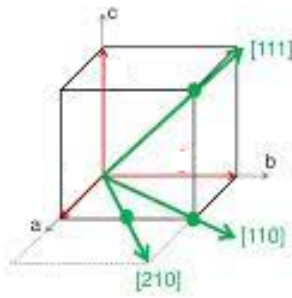
Remarques :

- Si le plan est parallèle à un axe, l'indice de Miller correspondant est égal à zéro.
- Si le point d'intersection avec un axe est négatif, l'indice de Miller correspondant est noté avec une barre en dessus (Exemple : $(1\bar{1}1)$).

II.4. Direction cristallographiques

Une direction cristallographique est notée par $\langle uvw \rangle$ ou $[uvw]$. u, v et w sont les plus petits nombres entiers proportionnels aux vecteurs de base correspondants aux points d'intersection avec les axes.

Exemples :



De même que les indices de Miller, si le point d'intersection avec un axe est négatif, ce point est noté avec une barre en dessus.

Une direction $[uvw]$ est perpendiculaire au plan d'indices de Miller (uvw) .

II.5. Compacité

C'est le rapport entre le volume des atomes et le volume de la maille. Elle est calculée en assimilant les atomes à des sphères se touchant sans se déformer.