

plan du cours de structure de la matière

révision du cours de première année

ÉTUDE DE LA MATIÈRE À L'ÉTAT SOLIDE

I) GÉNÉRALITÉS SUR LA MATIÈRE À L'ÉTAT SOLIDE :

A l'état solide, la matière s'approche d'un modèle idéal (théoriquement atteint à température absolue nulle) : l'état cristallin. Dans cet état, les différentes particules constitutives du solide (atomes, ions ou molécules) sont réparties dans un arrangement périodique dans les différentes directions de l'espace

remarque : le solide s'éloigne de l'état cristallin idéal dans deux cas particuliers très importants :

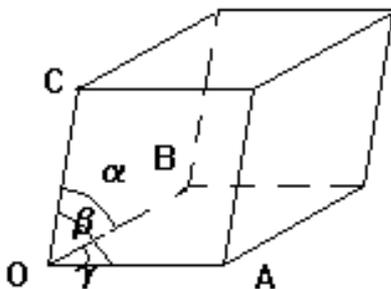
- * cas du solide amorphe : dans ce cas, l'arrangement périodique des particules est local et ne s'étend pas à grande distance (exemple : les verres)
- * cas (très fréquent) où le solide présente des défauts, locaux ou linéaires

II) ÉTUDE GÉNÉRALE D'UN CRISTAL :

1) La maille :

définition : la maille est la plus petite partie du cristal à partir de laquelle on peut, par translation selon les trois directions « de référence » de cette maille, engendrer par la pensée le cristal

définitions : la maille est un parallélépipède (non nécessairement rectangle !) engendré par trois vecteurs OA, OB, OC ; la maille est entièrement déterminée par la connaissance de ces trois vecteurs (dans un référentiel quelconque), c'est-à-dire par la connaissance des trois longueurs : $a = \|OA\|, b = \|OB\|, c = \|OC\|$ et des trois angles : $\alpha = (OB, OC), \beta = (OC, OA), \gamma = (OA, OB)$



description du cristal par translation à partir d'une maille :

toute translation $T_{m,n,p}$ du type : $T_{m,n,p} = ma + nb + pc$ où : $m, n, p \in (\mathbb{Z})$
 et : $a = OA, b = OB, c = OC$

permet de décrire tout le cristal (lorsqu'on fait varier m, n, p)

2) Le réseau :

simplification : dans les cristaux, les différentes particules (atomes, ions, molécules) occupent un certain volume autour de certains sommets des différentes mailles. Pour décrire le cristal, on s'intéresse seulement, dans un premier temps, à la disposition dans l'espace de ces différents « centres » des particules

définition : on appelle noeuds du cristal l'ensemble des sommets des différentes mailles autour desquels se trouvent des particules. On appelle réseau cristallin l'arrangement tridimensionnel ou dans l'espace de ces noeuds

3) Le motif :

définition : on appelle motif du réseau cristallin l'ensemble des particules situées autour des noeuds du réseau, à l'intérieur d'une maille

la structure cristalline est l'association du réseau cristallin et du motif

III) LES DIFFÉRENTS RÉSEAUX CRISTALLINS :

Distributions en réseaux de Bravais

SYSTEME	Cubique	Hexagonal	Quadratique	Rhombodrique	Orthorhombique	Monoclinique	Triclinique
P	 C.P.	 H.P.	 Q.P.	 R.P.	 O.P.	 M.P.	 T.P.
I	 C.I.	 H.C.	 Q.I.		 O.I.		
C		$\frac{c}{a} = 2 \sqrt{\frac{2}{3}}$ (distribution H.C.)			 O.C.	 M.C.	
F	 C.F.	En traits pleins : la maille orthorhombique, 1/3 de la maille hexagonale			 O.F.		

On peut classer l'ensemble des cristaux en sept catégories, selon la nature géométrique de la maille de ces cristaux : c'est la classification de Bravais

système cristallin	nature de la maille	côtés de la maille	angles dans la maille
cubique	cube	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
quadratique ou tétragonale	prisme droit à base carrée	$a = b, c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
orthorhombique	prisme droit à base rectangulaire	a, b, c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
clinorhombique	prisme incliné à base rectangulaire	a, b, c	$\alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta \neq 90^\circ$
rhombodrique ou trigonale	rhomboèdre (c'est-à-dire solide délimité par six losanges égaux	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
hexagonal	prisme droit à base losange (d'angle au sommet 60°)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
triclinique	parallélépipède quelconque	a, b, c	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

IV) DÉFINITIONS GÉNÉRALES RELATIVES AUX CRISTAUX :

les définitions ci-dessous sont rigoureusement précises pour un cristal dont les particules constitutives peuvent être assimilées à des sphères

1) Coordinence d'un cristal :

définition : la coordinence [x] d'un cristal est le nombre de plus proches voisins d'une sphère quelconque du cristal

2) Compacité d'un cristal :

définition : la compacité C d'un cristal est le rapport du volume occupé par les sphères constituant les particules du cristal au volume total du cristal

3) Sites des réseaux :

définition : on appelle site interstitiel ou cristallographique une cavité située dans l'espace laissé libre par les sphères des particules constituant le réseau, qu'on peut alors appeler « réseau - hôte ». Les centres des sites interstitiels coïncident avec les centres des polyèdres de coordination, réguliers ou non, ayant pour sommets les centres des premiers voisins du réseau cristallin

définitions :

* un site cubique est une cavité située au centre d'un cube défini par huit particules en contact (la coordinence d'un site cubique est donc 8)

* un site tétraédrique est une cavité située au centre d'un tétraèdre régulier défini par quatre particules en contact (la coordinence d'un site tétraédrique est donc 4)

* un site octaédrique est une cavité située au centre d'un octaèdre régulier défini par six particules en contact (la coordinence d'un site octaédrique est donc 6)

condition géométrique d'occupation d'un site par un atome :

si R est le rayon des atomes du réseau hôte et si r est le rayon de l'atome occupant un site interstitiel, la condition géométrique pour que cet atome puisse occuper le site est : $R + r \leq d$, où d' est la distance entre le centre du polyèdre définissant le site et l'un des sommets les plus proches de ce polyèdre

tableau récapitulant ces conditions :

Coordinence	site	
8	Cubique	préférentiellement impossible
6	Octaédrique	préférentiellement impossible impossible
4	tétraédrique	préférentiellement impossible impossible impossible

V) CLASSIFICATION DES CRISTAUX EN FONCTION DE LA NATURE CHIMIQUE DES LIAISONS CHIMIQUES :

Si l'on étudie (ce qui est hors programme) la nature de la liaison chimique qui intervient dans différents types de cristaux, on est amené à distinguer :

1) les cristaux métalliques :

la liaison métallique résulte de l'interaction électrostatique coulombienne entre les ions positifs, situés de manière fixe à certains noeuds du réseau, et des charges négatives de certains électrons de la couche externe qui peuvent très facilement se déplacer dans le champ électrique des ions positifs : ces électrons sont appelés électrons de conduction ou gaz d'électrons et assurent la conductivité électrique (grande !) des métaux

Un cristal métallique est, géométriquement, constitué d'un assemblage d'atomes assimilables à des sphères, chacune étant cotangente à ses plus proches voisines
exemples : tous les métaux !

2) les cristaux covalents :

un cristal covalent est un cristal dans lequel les atomes sont unis par des liaisons covalentes : un tel cristal constitue une macromolécule covalente de taille infinie

Un cristal covalent est, géométriquement, constitué d'un assemblage d'atomes assimilables à des sphères, chacune étant cotangente à ses plus proches voisines
exemples : C, Si, As

3) les cristaux ioniques :

la liaison ionique résulte de l'attraction électrostatique entre ions de charges opposées, qui ont généralement acquis la structure du gaz rare le plus proche, et de répulsions à courte distance
exemples : NaCl, CsCl, ZnS

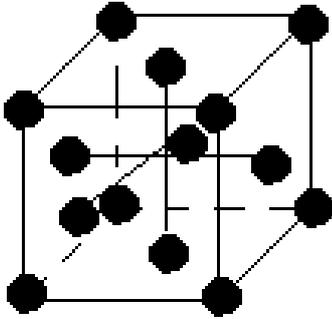
4) les cristaux moléculaires :

dans les cristaux moléculaires, la cohésion provient de l'interaction dipôle - dipôle entre les dipôles que constituent les différentes molécules constituant le cristal
exemples : Cl₂, CH₄, CO, CO₂

VI) LES CRISTAUX DE CORPS SIMPLES :

1) Les empilements compacts :

a) Maille cubique face centrée (CFC) :



la maille est un cube ; les atomes sont placés aux sommets et au milieu des faces du cube

nombre d'atomes contenus en propre par la maille : 4

coordination : [12]

$$\text{compacité : } C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

nombre de sites octaédriques par maille : 4

nombre de sites tétraédriques par maille : 8

sites octaédriques :

dans la structure CFC, les sites octaédriques sont :

- * le centre de la maille
- * le milieu de chaque arête de la maille

nombre de sites octaédriques par maille : 4

rayon d'un site octaédrique : $(\sqrt{2} - 1)r = 0,414r$ (où r est le rayon d'une particule du cristal)

sites tétraédriques :

dans la structure CFC, les sites tétraédriques sont :

* les centres des cubes obtenus en découpant la maille en huit cubes d'arête égale à la moitié de l'arête de la maille

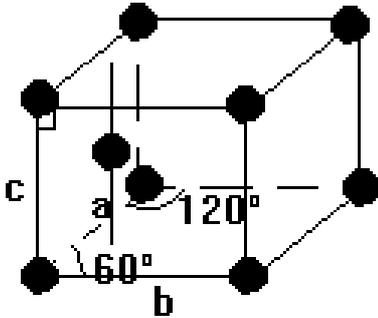
nombre de sites tétraédriques par maille : 8

rayon d'un site tétraédrique : $\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)r = 0,225r$ (où r est le rayon d'une particule du cristal)

dans un réseau CFC, il y a autant de sites octaédriques O que de sites constituant le réseau - hôte
 dans un réseau CFC, il y a deux fois plus de sites tétraédriques T que de sites constituant le réseau - hôte

exemples : de nombreux métaux : Ni, Cu, Ag, Au, Fe γ , Al, Ca, Sr, Ce, Pb

b) Maille hexagonale compacte (HC) :



la maille élémentaire HC est un prisme droit à base losange

nombre d'atomes contenus en propre par la maille : 2

coordination : [12]

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

nombre de sites octaédriques par maille : 2

nombre de sites tétraédriques par maille : 4

sites octaédriques :

dans la structure HC, les sites octaédriques sont situés au quart et aux trois quarts de la hauteur de la maille (orthogonalement aux plans de tassement maximal)

nombre de sites octaédriques par maille : 2

rayon d'un site octaédrique : $(\sqrt{2} - 1)r = 0,414r$ (où r est le rayon d'une particule du cristal)

sites tétraédriques :

dans la structure HC, les sites tétraédriques sont situés au huitième et aux sept huitièmes de la hauteur de la maille (orthogonalement aux plans de tassement maximal)

nombre de sites tétraédriques par maille : 4

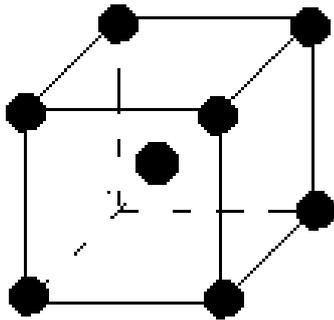
rayon d'un site tétraédrique : $\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)r = 0,225r$ (où r est le rayon d'une particule du cristal)

exemples : de nombreux métaux : premier éléments de la colonne 2 :Be, Mg, éléments de la colonne 12 : Zn, Cd, éléments de transition

remarque importante : les réseaux à maille HC et CFC sont les réseaux de plus grande compacité

2) Les empilements non compacts :

a) Maille cubique centrée (CC) :



la maille est un cube ; les atomes sont placés aux sommets et au centre du cube

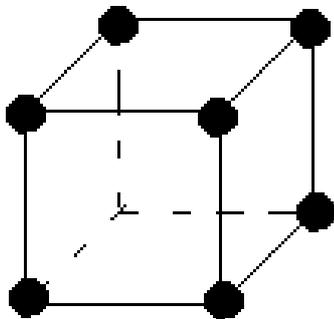
nombre d'atomes contenus en propre par la maille : 2

coordinance : 8

$$\text{compacité} : C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

exemples : métaux alcalins, baryum, fer α

b) Maille cubique simple :



la maille est un cube ; les atomes sont placés aux sommets du cube

nombre d'atomes contenus en propre par la maille : 1

coordination : [6]

compacité : $C = 0,51$

nombre de sites cubiques par maille : 1

en réalité, aucun corps simple ne cristallise dans un réseau cubique simple, mais le site cubique est souvent utilisé comme site interstitiel (voir ci - dessous)

c) Structure de type diamant :

c'est une structure de type CFC où les atomes de carbone occupent simultanément toutes les positions d'un réseau CFC et la moitié de ses sites tétraédriques

nombre d'atomes contenus en propre par la maille : 8

coordination : [4]

compacité : $C = \pi \frac{\sqrt{3}}{16} \approx 0,34$ $C = 0,51$

d) Structure de type graphite :

c'est une structure hexagonale non compacte, résultant de l'empilement de couches parallèles ; la maille est un prisme droit à base losange, mais il n'y a d'atomes qu'aux noeuds du réseau

VII) LES CRISTAUX DE CORPS COMPOSÉS IONIQUES BINAIRES :

1) Généralités :

définition : on appelle corps composé ionique binaire un composé ionique constitué uniquement de deux types d'ions : un anion et un cation

principes généraux :

1) le cristal est électriquement neutre

2) les ions les plus petits (en général les cations), de rayon r , viennent occuper les sites interstitiels du réseau - hôte constitué par les ions les plus gros, de rayon R , afin d'être en contact avec ceux-ci (ceci résultant du fait que les forces d'attraction électrostatique tendent à mettre en contact cations et anions, les forces de répulsion tendant au contraire à séparer les espèces dont la charge électrique est de même signe) : il y a donc contact entre les ions de signes contraire et non entre les ions de même signe, le réseau hôte étant déformé

conséquence : le rayon de l'ion occupant le site doit être supérieur au rayon du site occupé

on en déduit, à partir de l'étude faite au paragraphe IV)3) :

coordinnence	site	
8	Cubique	impossible impossible impossible préférentiellement impossible
6	Octaédrique	impossible impossible préférentiellement possible impossible
4	tétraédrique	impossible préférentiellement possible possible impossible

démarche générale à suivre dans la détermination de la structure cristalline d'un cristal ionique :

- 1) recherche, dans une table, des rayons ioniques des ions intervenant dans le cristal ionique
- 2) identification, à partir du rapport r/R , de la nature du site cristallographique occupé par les ions les plus petits
- 3) détermination du réseau des ions plus gros
- 4) analyse de la structure

nomenclature : on définit en général la structure d'un cristal ionique par référence à un composé ionique connue ayant la même structure cristalline

2) Structure du type chlorure de césium CsCl :

les ions Cl^- forment un réseau cubique simple, ce qui correspond à la présence d'un ion Cl^- par maille

les ions Cs^+ occupent tous les sites cubiques du réseau cubique simple des ions Cl^- (afin d'être en nombre égal avec les ions Cl^- , pour respecter la condition d'électroneutralité du cristal) : ces ions forment donc un second réseau cubique simple décalé d'une demi - diagonale de celui des ions Cl^-

nombre de motifs CsCl par maille : 1

coordinnence : on peut définir trois coordinnences différentes :

$$\text{Cl}^-/\text{Cl}^- = \text{Cs}^+/\text{Cs}^+ = [6]$$

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

compacité : $C = 0,683$

3) Structure du type chlorure de sodium NaCl :

les ions Cl^- forment un réseau cubique à faces centrées

les ions Na^+ occupent tous les sites octaédriques du réseau CFC des ions Cl^- (afin d'être en nombre égal avec les ions Cl^- , pour respecter la condition d'électroneutralité du cristal) : ces ions forment donc un second réseau CFC décalé d'une demi - arête de celui des ions Cl^-

nombre de motifs CsCl par maille : 4

coordination : on peut définir trois coordinences différentes : $\text{Cl}^-/\text{Cl}^- = \text{Na}^+/\text{Na}^+ = [12]$
 $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = \text{Cl}^-/\text{Na}^+ = [6]$

compacité : $C = 0,667$

4) Structure du type blende ZnS :

les ions S^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées

les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques du réseau CFC des ions S^{2-} (afin d'être en nombre égal avec les ions S^{2-} , pour respecter la condition d'électroneutralité du cristal)

nombre de motifs ZnS par maille : 4

coordination : on peut définir trois coordinences différentes : $\text{S}^{2-}/\text{S}^{2-} = \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{2+} = [12]$
 $\text{Zn}^{2+}/\text{S}^{2-} = \text{S}^{2-}/\text{Zn}^{2+} = [4]$