

STRUCTURES CRISTALLINES

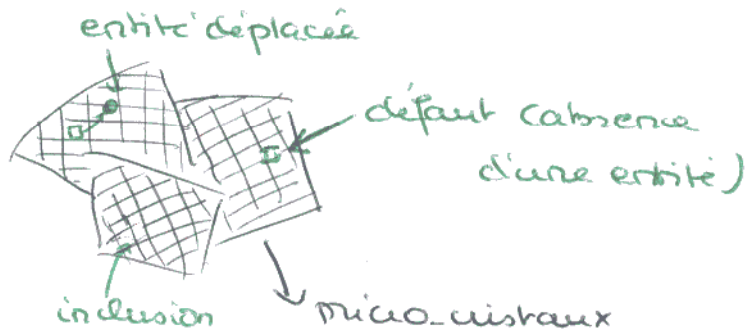
1. Généralités.

1.1. Notions sur les solides.

- * tous corps purs \exists sous phase solide (sauf He) ds certain domaine (p,T).
- * cristal parfait : organisation spatiale périodique d'entités (atomes, ions, molécules, ...)

solide amorphe : organisation des ordonnées, aucune périodicité.

en réalité :



* par la suite : étude du cristal parfait

1.2. Éléments de cristallographie.

* motif : + petite entité qui se répète périodiquement :

\exists base de l'espace $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ telle que toute translation de vecteur $\vec{E} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ ($m, n, p \in \mathbb{Z}^3$) laisse le cristal invariant.

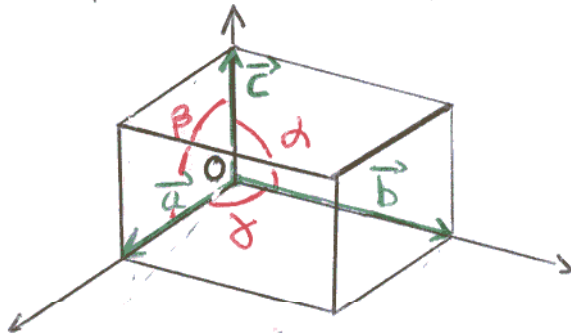
* réseau : c'est l'ensemble des points obtenus par translation de $\vec{E} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ à partir d'une

origine quelconque O . (ensemble de noeuds)

* plans rhéocentriques : tout plan passant par trois noeuds non alignés \Rightarrow il contient une arête de noeuds.

* maille : tout volume parallélépipédique permettant de reconstituer par translation le cristal entier.

maille primitive : le + petit volume \Rightarrow contient un motif



Volume :

$$V = |(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}|$$

↑
produit mixte.

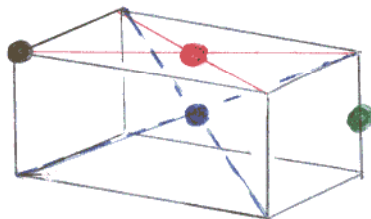
defini aussi par $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$.

rem : non unicité de la maille primitive.

\Rightarrow **CRISTAL = MAILLE + MOTIF (ds la maille)**

* contenu de la maille :

- arête au sommet : partage par 8 mailles $= \frac{1}{8}$ ●
- arête sur arête : partage par 4 mailles $= \frac{1}{4}$ ●
- sur face : partage par 2 mailles $= \frac{1}{2}$ ●
- à l'intérieur : non partage $= 1$ ●



* multiplicité : nombre de motifs par maille $m \in \mathbb{N}$.

$m = 1$ pour maille primitive volume V_p .

$m > 1$ pour maille multiple, volume mV_p .

1.3 Systèmes cristallins / Réseaux de Bravais.

* \exists sept systèmes cristallins, définies par mailles parallélépipédiques. voir feuille.

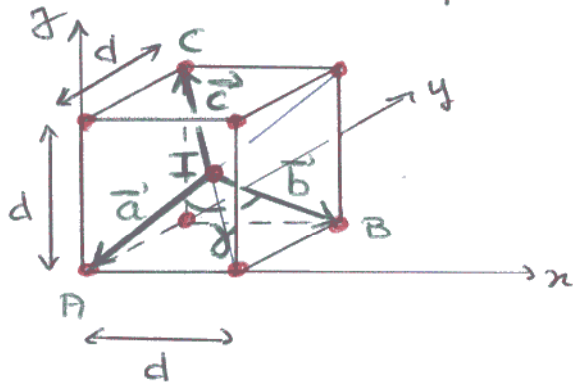
* \exists 14 réseaux :

- les 7 réseaux construits à partir des 7 mailles primitives, notées P (expl. QP quadratique primitive).

- + 7 réseaux construits à partir de mailles multiples (donc appartenant à des systèmes cristallins \neq)

- I (Internal centered mode) : mode centre
- S (Side-face centered mode) : mode base centrée
- F (face centered mode) : mode faces centrées.

* exemple: CI (cubique centré).



multiplicité:
 $m = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

$$A \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad B \begin{pmatrix} d \\ d \\ 0 \end{pmatrix} \quad C \begin{pmatrix} 0 \\ d \\ d \end{pmatrix} \quad I \begin{pmatrix} d/2 \\ d/2 \\ d/2 \end{pmatrix}$$

$\gamma?$ $\vec{a}' \cdot \vec{b}' = \|\vec{a}'\| \|\vec{b}'\| \cos \gamma$ or $\vec{a}' = \vec{IA}$ $\begin{pmatrix} -d/2 \\ -d/2 \\ -d/2 \end{pmatrix} = \|\vec{a}'\| = \frac{\sqrt{3}}{2} d = \|\vec{b}'\| = \|\vec{c}'\|$

$$\Rightarrow \cos \gamma = \frac{-d^2/4}{\frac{3}{4} d^2} = -\frac{1}{3}$$

$$\vec{b}' = \vec{IB} \begin{pmatrix} d/2 \\ d/2 \\ -d/2 \end{pmatrix}$$

$$\boxed{\gamma = 109,5^\circ} = \alpha = \beta$$

$$\vec{c}' = \vec{IC} \begin{pmatrix} -d/2 \\ d/2 \\ d/2 \end{pmatrix}$$

volume de la maille ?

$$(\vec{a}' \wedge \vec{b}') \cdot \vec{c}' = \left[\begin{pmatrix} -d/2 \\ -d/2 \\ -d/2 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} d/2 \\ d/2 \\ -d/2 \end{pmatrix} \right] \cdot \begin{pmatrix} -d/2 \\ d/2 \\ d/2 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} d/2 \\ -d/2 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -d/2 \\ d/2 \\ d/2 \end{pmatrix} = -\frac{d^3}{2} = V = \frac{d^3}{2} = V_p$$

La maille rhomboédrique est primitive puisque

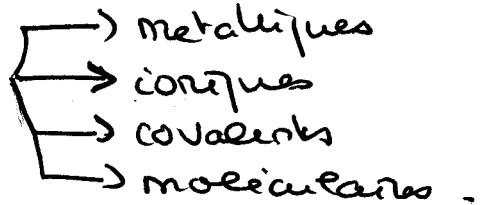
$$d^3 = z \cdot V_p$$

↑
z=2

14. les ≠ types de cristaux.

* On les distingue par leurs propriétés physiques et chimiques ≠. (V. feuille)

* Corps simples



éléchopairés : métaux (la majorité)

puis covalent (plusieurs liaisons cov, comme C).

puis moléculaire (entre molécules diatomiques, ou gaz nobles).

2. Cristaux métalliques.

2.1 Liaison métallique

* en moyenne, chaque atome perd un \bar{e} = gaz d' \bar{e} de conduction (justifié par théorie quantique)



* énergie de cohésion : $NM(g) \rightarrow M_N(s)$

$$E_c = \Delta_f H^\circ < 0$$

$\approx -400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (valeur moy, bcp de variations)

* propriétés : conducteurs, durs, malléabilité.

2.2. Structures compactes : modèles de sphères dures empilées.

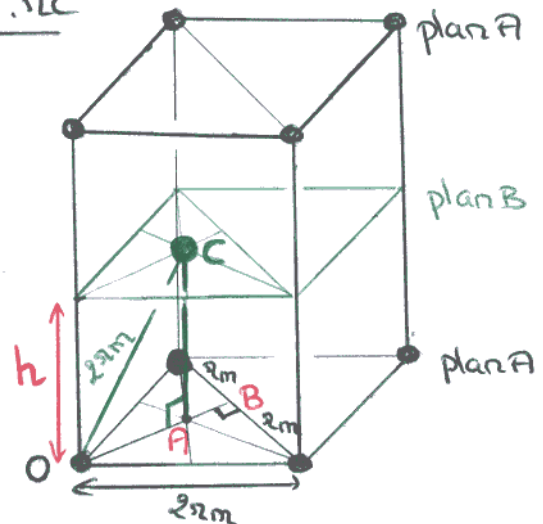
* V. feuille : hc et cfc
ABAB... ABCABC.

* coordination : nombre d'atomes plus proches voisins d'un atome donné. $M/M = [12]$ (ca + grande exécution).

2.3. Structure hexagonale compacte hc

* V feuille : on raisonne sur :

qui contient $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes.



* paramètre de maille.

$$OB^2 + r_m^2 = (2r_m)^2 \Rightarrow OB = \sqrt{3} r_m \text{ et } OA = \frac{2}{3} OB = \frac{2\sqrt{3}}{3} r_m$$

$$h^2 + OA^2 = OC^2 = (2r_m)^2 \Rightarrow h^2 = 4r_m^2 - \frac{4}{3} r_m^2 = \frac{8}{3} r_m^2$$

$$h = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} r_m$$

* compacité

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

$$= \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi r_m^3 \text{ (2 atomes)}}{2h [(2r_m)(2r_m) \sin \frac{\pi}{3}]} = \frac{\frac{8}{3} \pi r_m^3}{4 \sqrt{\frac{2}{3}} r_m \cdot 4r_m^2 \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

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

* masse volumique :

ex: cobalt Co $M = 58,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $r_m = 125 \text{ pm}$

cristallogrhc

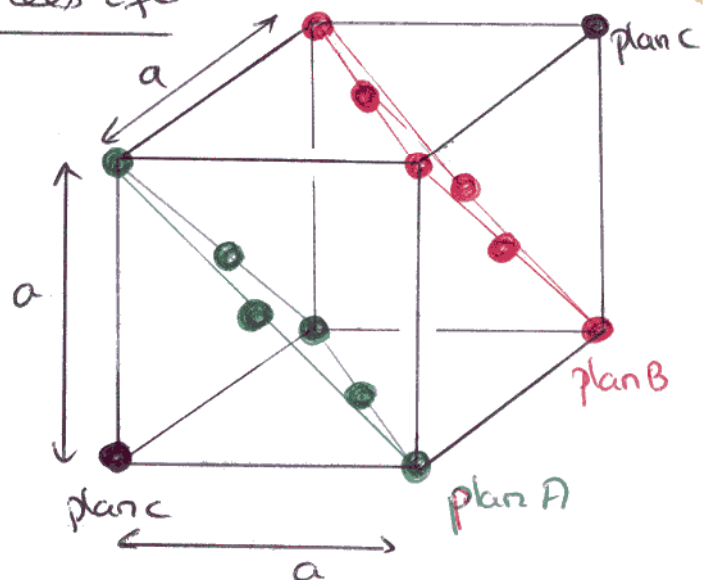
$$\rho = \frac{2m}{V_{\text{maille}}} = \frac{2 \frac{M}{N_A}}{8\sqrt{2} r_m^3} = \frac{2 \cdot 58,9 \cdot 10^{-3}}{8\sqrt{2} (125 \cdot 10^{-12})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}$$

$$= 8,86 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

2.4 Structure cubique faces centrées cfc

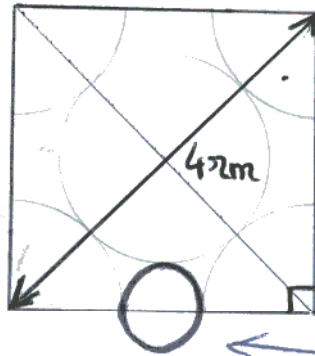
* feuille, on raisonne sur.

qui contient $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes



* paramètre de maille.

sur face.



$$= 2a^2 = (4r_m)^2$$

$$a = 2\sqrt{2}r_m$$

$$* C = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi r_m^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi r_m^3}{16\sqrt{2}r_m^3} \quad \text{insertion.}$$

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

2.5 Alliages d'insertion

* Comme $C < 1$, on peut insérer un petit atome dans une structure compacte.

* expl du cfc :

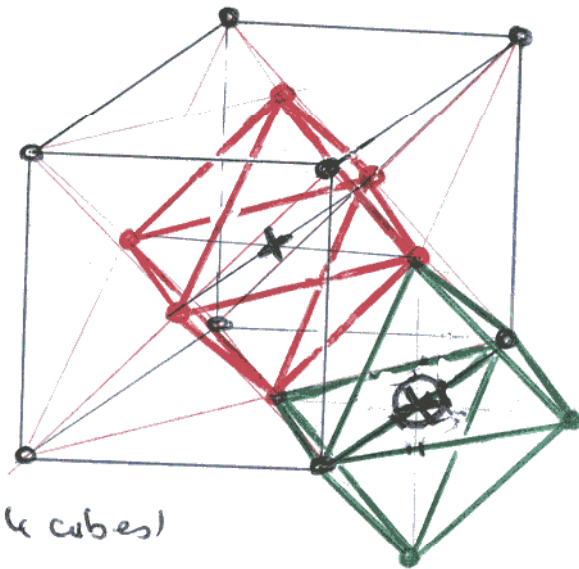
- Sites octaédriques (oct. réguliers)

dont les centres :

1 au centre du cube.

1 au milieu de chaque

arête (partagé par 4 cubes)



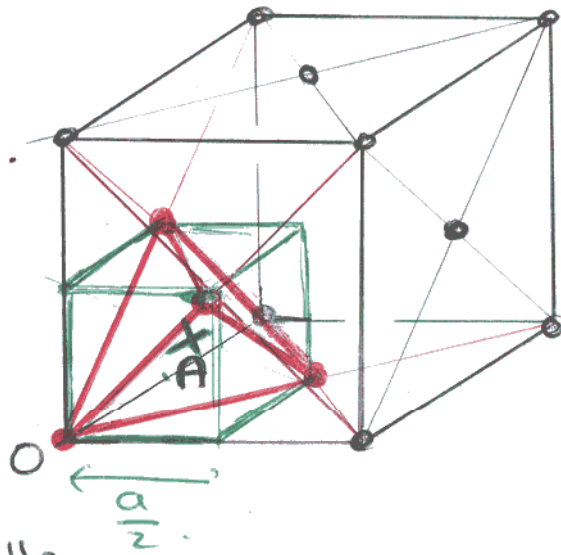
$$\Rightarrow n = 1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = \underline{4 \text{ sites par maille.}}$$

r_0 rayon maxi de l'atome qui peut s'insérer

$$2r_0 + 2r_m = a \Rightarrow r_0 = r_m [\sqrt{2} - 1] \approx 0,41 r_m$$

• sites tétraédriques
(tétr. réguliers).

un sommet avec 3 centres
des faces adjacentes.
Le centre du tétr est au
milieu cube de côté $\frac{a}{2}$.



$\Rightarrow 1 \text{ T} = 8 \text{ sites par maille.}$

r_t rayon maxi de l'atome qui peut s'insérer

$$OA = \frac{1}{2} \text{ diag du cube} = \frac{1}{2} \left(\frac{a}{2}\right) \sqrt{3} = r_m + r_t$$

$$\Rightarrow r_t = r_m \left[\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right] = 0,22 r_m$$

* rem: • on peut insérer sans déformation
un très grand nombre d'atomes.

avec déformation: c'est possible,

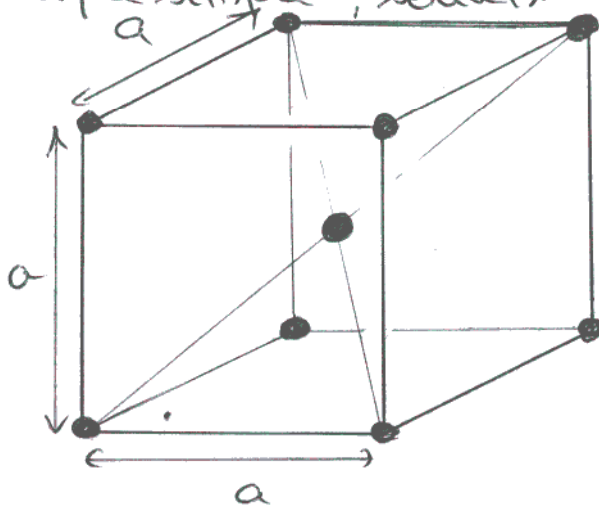
mais peu d'atomes

• pour hc (\tilde{m} compacité): \tilde{m} nombre relatif de sites

2.6. Structures non compactes. $\Rightarrow 2O + 4T \text{ par maille.}$

* rarement cubique simple, souvent cubique centré cc.

contient
 $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ atomes}$
par maille.



* coordonnée $\boxed{M/M = \sqrt{3}}$

* paramètre de maille.
 ... contact le long bande diagonale

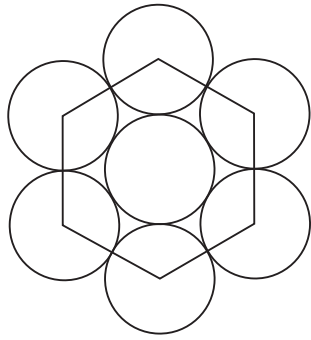
$$\Rightarrow 4r_m = a\sqrt{3}$$

$$\boxed{a = \frac{4r_m}{\sqrt{3}}}$$

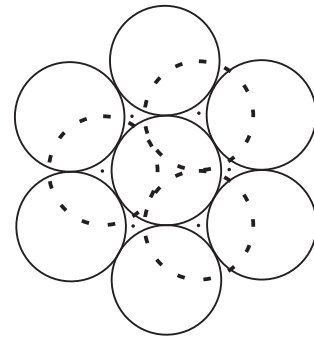
$$* C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi r_m^3}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi r_m^3}{\frac{4^3}{3\sqrt{3}} r_m^3}$$

$$\boxed{C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68}$$

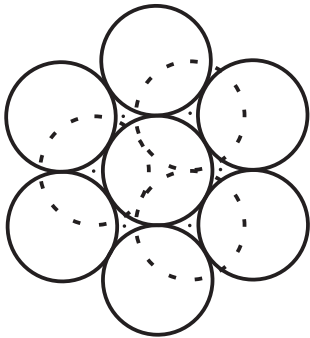
Empilements compacts de sphères



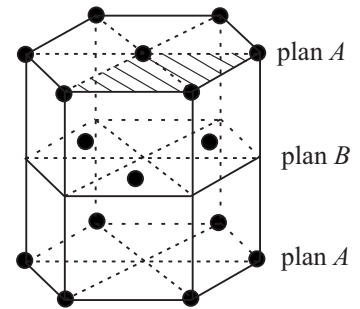
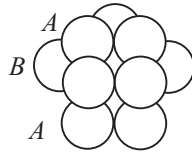
— plan A



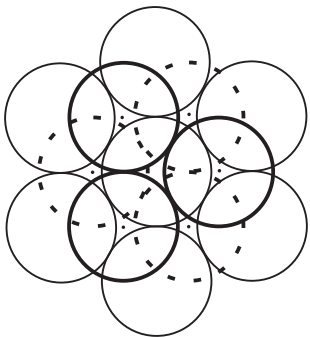
— plan A
- · plan B



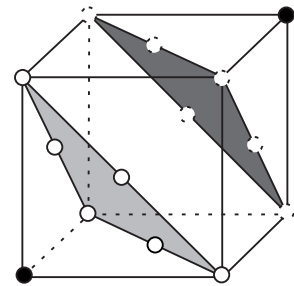
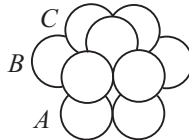
— plan A
- · plan B
— plan C



plan A
plan B
plan A



— plan A
- · plan B
— plan C



○ plan A
■ plan B
● plan C

compacité et sites d'insertion du cfc

