

A.V - STRUCTURES CRISTALLINES

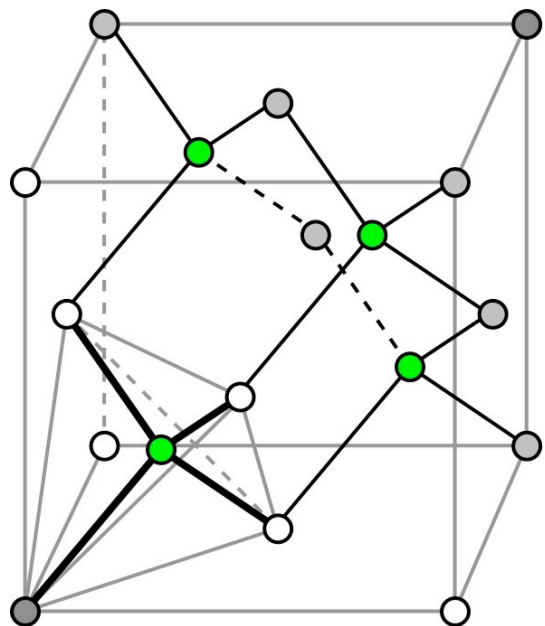
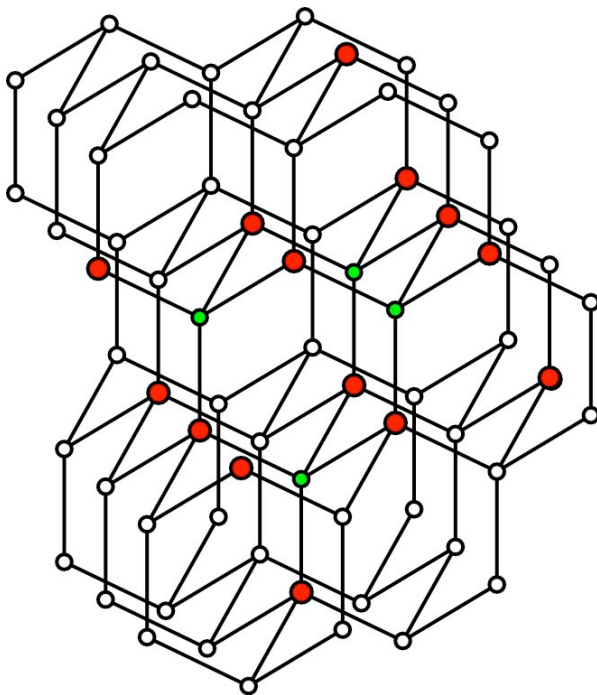
1. Cristaux métalliques

- Seuls les cristaux simples peuvent être décrits comme des réseaux où les atomes sont modélisés par des sphères identiques, empilées de façon plus ou moins compacte, sans se préoccuper des éventuelles liaisons.

Ceci est bien adapté aux cristaux métalliques (dont la cohésion est assurée par des liaisons covalentes délocalisées). Pour les alliages métalliques, il faut toutefois envisager des sphères de tailles différentes.

2. Cristaux covalents et interstices tétraédriques

- Le diamant peut être considéré comme une structure cfc “non compacte” dont certains interstices sont occupés par des atomes supplémentaires ; les distances interatomiques imposées par les liaisons covalentes (en disposition tétraédrique, comme dans les alcanes) sont plus grandes que celles du réseau compact.



Entre les atomes d'un réseau cfc, il y a deux interstices tétraédriques par atome :

♦ à chaque fois qu'on ajoute un atome d'une couche supérieure au dessus d'un creux délimité par trois atomes (en triangle équilatéral) d'une couche compacte, on délimite ainsi un interstice tétraédrique ;

♦ chaque atome est entouré de six creux dans sa couche, dont trois accueillent des atomes de la couche supérieure, et trois de la couche inférieure, d'où six sites, plus un au dessus et un au dessous ;

♦ au total chaque atome est entouré par huit sites, chacun partagé entre quatre atomes, ce qui donne deux sites tétraédriques par atome.

Huit interstices tétraédriques peuvent ainsi se retrouver dans la maille quadruple (les tétraèdres sont aux sommets), dont quatre sont occupés par des atomes de carbone dans la structure du diamant.

♦ remarque : ces interstices, visibles aussi sur la représentation en "carré", sont évidents dans la maille unitaire cfc : il y en a un à chaque extrémité.

♦ remarque : il y a de même deux interstices tétraédriques par atome dans la structure hc, bien qu'ils soient un peu moins simples à repérer.

• Dans le diamant, la coordinence est seulement 4 (imposée par les liaisons covalentes) et la compacité est relativement faible :

♦ la distance de liaison C-C est $d = \frac{3}{4}h$ où $h = a\sqrt{\frac{2}{3}}$ est la hauteur des tétraèdres tels que $a = \frac{b}{\sqrt{2}}$ est la demi-diagonale de la face d'une maille élémentaire quadruple ;

♦ le volume de la maille est : $V = b^3 = 2\sqrt{2}a^3 = 3\sqrt{3}h^3 = \frac{64}{3\sqrt{3}}d^3$;

♦ pour des atomes de rayon (covalent) $r = \frac{d}{2} = 77 \text{ pm}$, le volume des 8 atomes de la maille quadruple (4 cfc et 4 interstitiels) est : $v = 8 \cdot \frac{\pi}{6}d^3$ d'où

une compacité : $c = \frac{v}{V} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \approx 0,34$;

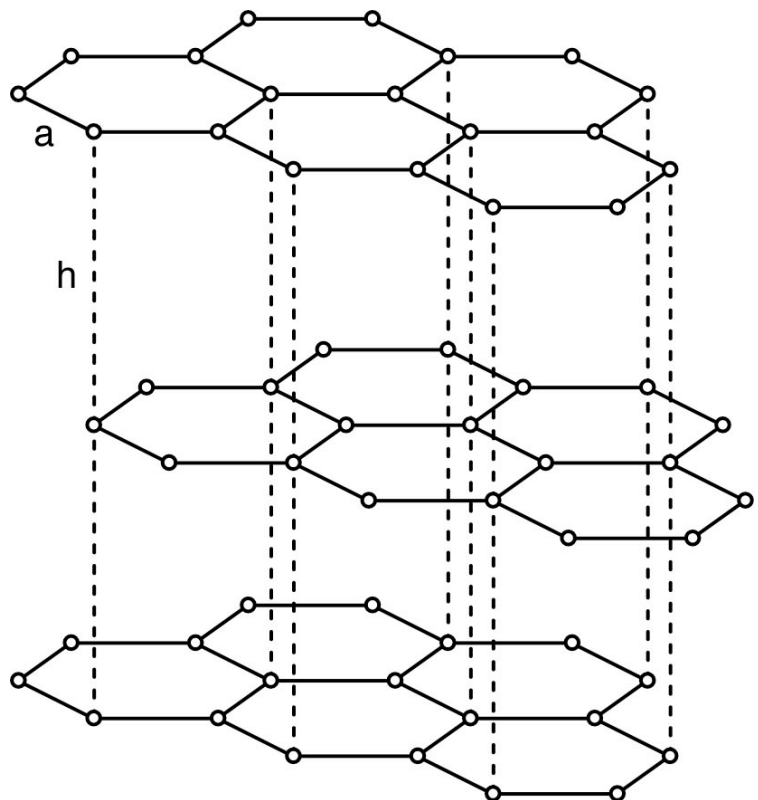
♦ pour des atomes de rayon (atomique) $R = 91 \text{ pm}$, le volume occupé est d'autant supérieur et la compacité est : $c' \approx c \cdot \left(\frac{R}{r}\right)^3 \approx 0,56$.

♦ remarque : la structure usuelle de la glace est analogue à celle du diamant (tétraèdres formés par les atomes d'oxygène) ; sa compacité est faible car la "liaison" entre deux atomes O correspond à une liaison covalente O-H suivie d'une liaison hydrogène (les atomes H étant relativement petits, la grande distance entre atomes O diminue la compacité).

• La structure du carbone graphite est différente : des plans "en hexagones", (liaisons en disposition sp^2 , de longueur $a = 2r = 142 \text{ pm}$), reliés par des liaisons covalentes délocalisées (de longueur $h = 335 \text{ pm}$).

♦ remarque : les plans peuvent alterner de plusieurs façons (ABAB... ou ABCABC...).

♦ remarque : les liaisons délocalisées donnent des propriétés analogues au métaux : malléabilité et conductivité électrique.

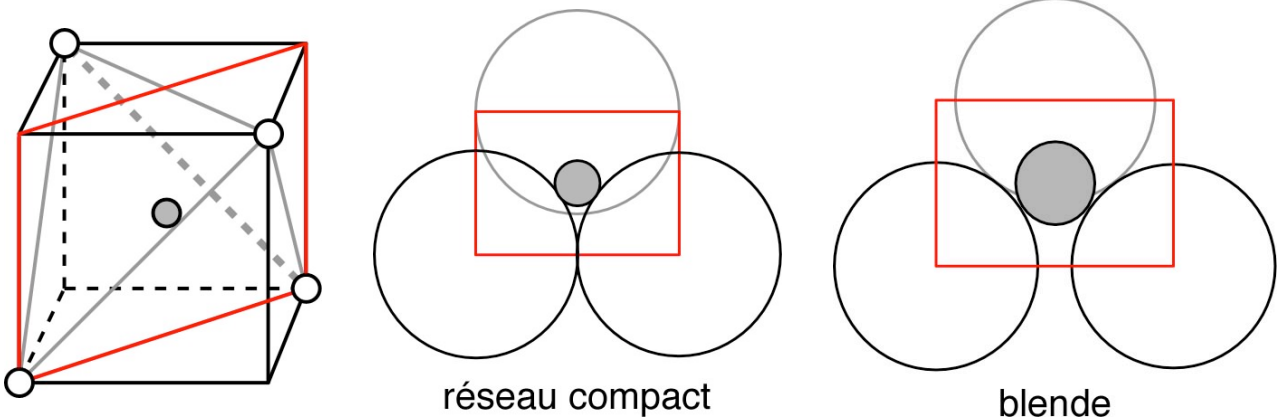


3. Cristaux ioniques et interstices tétraédriques

• Pour les cristaux ioniques, il faut considérer des sphères de diamètres différents : il y a au moins une sorte d'ions positifs et une sorte d'ions négatifs.

Une contrainte supplémentaire s'impose alors : les ions les plus petits doivent pouvoir s'insérer dans des interstices du réseau formé par les plus gros, en restant à leur contact (pour maximiser l'attraction), mais sans que ces ions les plus gros se touchent (pour minimiser la répulsion).

- Ainsi on obtient pour la “blende” ZnS une structure analogue à celle du diamant : un réseau cfc d'ions S^{2-} (de rayon 184 pm) dont la moitié des interstices tétraédriques sont occupés par des ions Zn^{2+} (de rayon 74 pm).



La taille des interstices peut se calculer en considérant un tétraèdre inclus dans un cube :

♦ le rectangle diagonal a une largeur $\ell = \frac{L}{\sqrt{2}}$ et une longueur $L = 2R$, distance entre plus proches voisins du réseau cfc compact ;

♦ le rayon des interstices est : $r_t = \frac{D}{2} - R$ avec $D = L\sqrt{\frac{3}{2}}$ et donc :

$$r_t = R \cdot \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) \approx 41 \text{ pm pour un réseau cfc compact d'ions } S^{2-} ;$$

♦ on vérifie que les ions Zn^{2+} sont un peu plus gros, ce qui sépare un peu les ions S^{2-} .

4. Cristaux ioniques et interstices octaédriques

- Le réseau cfc contient également des sites octaédriques (un par atome, et de même pour le réseau hc) :

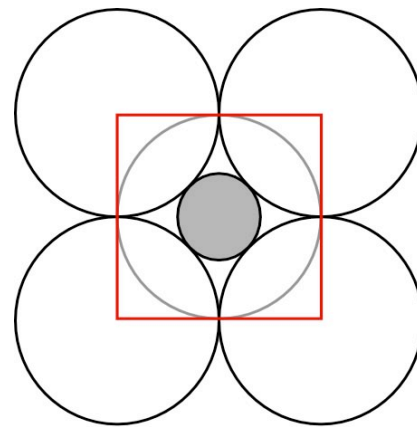
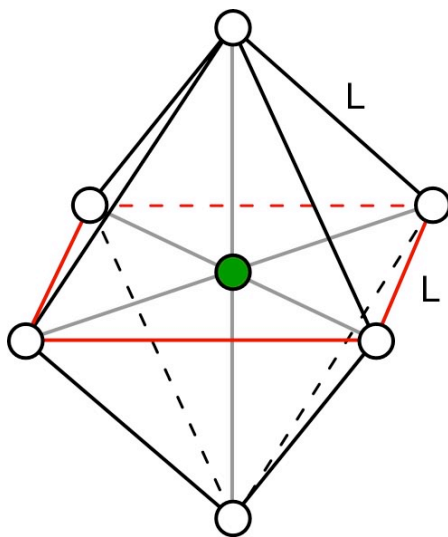
♦ à chaque fois qu'on ajoute un atome au dessus, et un atome au dessous d'un creux délimité par quatre atomes (en carré) d'une couche du réseau cfc, on délimite ainsi un interstice octaédrique (ceci correspond aussi à la superposition de deux triangle équilatéraux de couches compactes) ;

♦ chaque atome d'une couche en carré est entouré de six creux (un au dessous, un au dessus, et quatre dans le plan), mais chaque site est partagé entre six atomes, d'où le compte de un site octaédrique par atome.

Quatre interstices octaédriques peuvent ainsi se trouver dans la maille élémentaire quadruple $(1 + \frac{12}{4})$; au centre et aux milieux des arêtes).

♦ remarque : l'interstices octaédrique, visible également sur la représentation en plans compacts, est évident dans la maille élémentaire unitaire cfc : il est au milieu (entre les deux tétraèdres des extrémités).

• Compte tenu de sa stœchiométrie (autant de Zn^{2+} et de S^{2-}) on peut alors se demander pourquoi les ions Zn^{2+} n'occupent pas les sites octaédriques :



réseau compact

La taille des interstices peut se calculer en considérant l'un quelconque des plans médians :

♦ le carré médian a pour côté $L = 2R$ (distance entre plus proches voisins du réseau cfc compact) ;

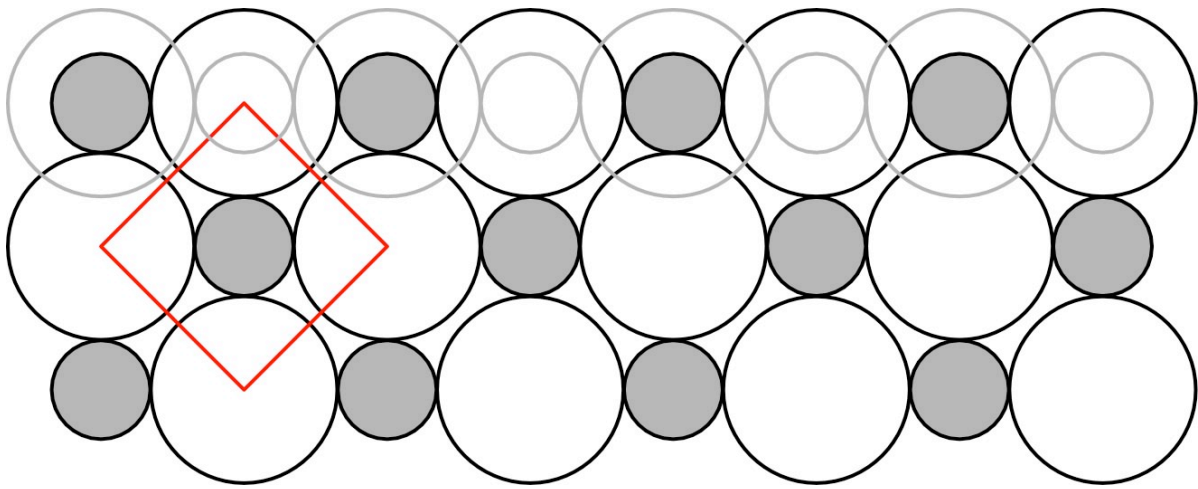
♦ le rayon des sites est : $r_o = \frac{D}{2} - R$ avec $D = L\sqrt{2}$ d'où on déduit :
 $r_o = R(\sqrt{2} - 1) \approx 76 \text{ pm}$ pour un réseau cfc compact d'ions S^{2-} ;

♦ on vérifie que les ions Zn^{2+} sont un peu moins gros, ce qui ne séparerait pas les ions S^{2-} .

• Par contre, les cristaux de NaCl correspondent à un réseau cfc d'ions Cl^- (de rayon 181 pm) dont les interstices octaédriques sont occupés par des ions Na^+ (de rayon 97 pm).


Les interstices octaédriques ont un rayon : $r_o = R.(\sqrt{2} - 1) \approx 75 \text{ pm}$; les ions Na^+ sont un peu plus gros, ce qui sépare un peu les ions Cl^- .

♦ remarque : le réseau des Cl^- est également cfc, avec les Na^+ dans ses sites octaédriques, mais cette interprétation ne justifie pas la relation entre les rayons (les gros ions sont forcément plus gros que les interstices entre les petits ions).



♦ remarque : le réseau cubique centré aussi contient des interstices tétraédriques (quatre par face d'une maille élémentaire double, au quart des médianes des arêtes, soit 6 par atome) et octaédriques (un au centre de chaque face d'une maille élémentaire double, soit $\frac{3}{2}$ par atome) mais ces interstices sont irréguliers et occupent le même espace (un octaèdre équivaut à quatre tétraèdres).

♦ remarque : on peut se demander pourquoi, dans les cristaux de NaCl , les Na^+ n'occupent pas les interstices tétraédriques (s'ils sont assez gros pour causer un "écartement" des sites octaédriques, ils le sont a fortiori pour les sites tétraédriques) ; l'expérience montre que parmi les différents cas possibles, c'est toujours celui qui provoque l'écartement le plus faible qui est préféré (cela donne pour l'ensemble une plus grande compacité et une plus grande coordinence, donc une plus grande énergie de cohésion du cristal).

 *exercices n° I, II, III et IV.*