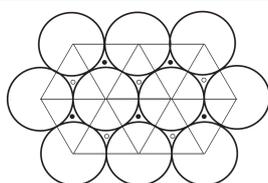


Principaux types de cristaux



	1
1 Généralités	1
2 Cristaux métalliques	2
2.1 Données expérimentales	2
2.2 Modèle du gaz d'électrons libres	3
2.3 Propriétés cristallographiques	4
2.4 Alliages	5
3 Cristaux ioniques	6
3.1 Définition	6
3.2 Modèle	7
3.3 Propriétés cristallographiques	7
3.4 Structures de type AB	9
3.5 Structure AB ₂ : fluorine CaF ₂	14
4 Cristaux covalents	15
4.1 Liaison	15
4.2 Etude du diamant : exemple de cristal covalent tridimensionnel	16
4.3 Etude du graphite : exemple de cristal covalent bidimensionnel	17
5 Cristaux moléculaires	19
5.1 Existence de liaisons intermoléculaires	19
5.2 Interactions de faible énergie	19
6 Bilan	22
7 Les limites du modèle cristallin	22
7.1 Défauts étendus	22
7.2 Défauts ponctuels	25

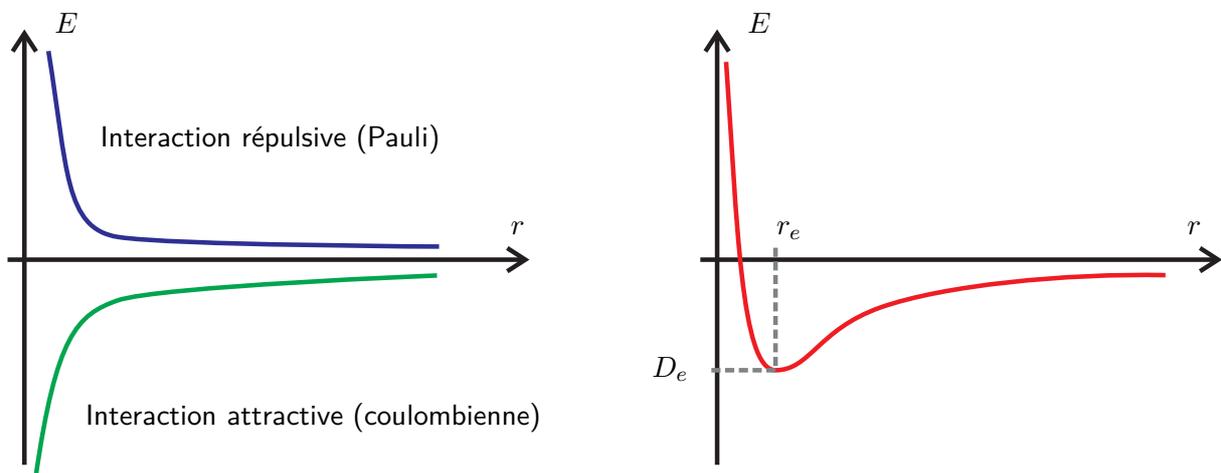
1. Généralités

On différencie quatre types de cristaux selon la nature de la liaison chimique à l'origine de la cohésion du cristal. Il en découle des propriétés physiques très différentes.

Nature du cristal	Liaison chimique à l'origine de la cohésion	Energie (kJ/mol)
Cristal métallique	Liaison métallique	100 (sodium) - 800 (tungstène)
Cristal ionique	Liaison ionique (force de Coulomb)	100-600
Cristal covalent	Liaison covalente (molécule géante)	200-800
Cristal moléculaire	Liaison intermoléculaire	Van der Waals : 5-10. Hydrogène : 10-30

A très courte distance entre atome, quelle que soit l'espèce chimique considérée, l'énergie d'interaction croît 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 nuages électroniques en présence commencent à s'interpénétrer. Or le principe d'exclusion de Pauli interdit à deux électrons dans le même état quantique de se trouver simultanément dans le même volume : apparition d'une interaction fortement destabilisante (énergie en $1/r^{12}$).

Les interactions stabilisantes entre atomes voisins (diminution de l'énergie potentielle) dans un solide sont rassemblées en 5 types (ionique, métallique, covalente, Van der Waals et hydrogène).



- ◇ **Dureté** : grandeur empirique qui donne une idée de la résistance d'une surface à l'abrasion et aux chocs. Dans l'échelle des duretés de Mohs, qui s'étend de 1 pour le talc à 10 pour le diamant, tout matériau raye la surface d'un cristal de dureté inférieure.
- ◇ **Friabilité** : aptitude à être réduit à l'état de poudre.
- ◇ **Fragilité** : aptitude à se briser sous l'effet d'un choc.
- ◇ **Malléabilité** : aptitude à se déformer.

Nature du cristal	Métallique	Covalent	Ionique	Moléculaire
Exemple	Al	Si	NaCl	I ₂
T_{fus}	660 °C	1410 °C	801 °C	113 °C
T_{eb}	2567 °C	2355 °C	1465 °C	184 °C
Conductivité électrique	4.10^7 S/m	3.10^1 S/m	3.10^{-8} S/m	8.10^{-8} S/m
Dureté	2,9 mohs	7,0 mohs	2,0 mohs	
Comportement mécanique	malléable	rigide	fragile	friable
Nombre de proches voisins dans le cristal	12	4	6	1

2. Cristaux métalliques

68 éléments sur les 90 éléments naturels (dans les conditions usuelles).

2.1. Données expérimentales

- **Température de changement d'état** : relativement élevée
- **Conductivité électrique** : bons conducteurs du courant électrique. Les porteurs de charge sont des électrons.
- **Influence de la température sur la conductivité électrique** : la conductivité décroît avec la température.
- **Ductilité** (formation de fils) et **malléabilité** (formation de feuilles minces par martelage).
- **Propriétés optiques** : composés opaques au rayonnement électromagnétique visible, et grand pouvoir réflecteur.
- bons réducteurs (énergie d'ionisation faible).
- Eventuelles propriétés magnétiques.

Tableau périodique des éléments classés en métaux et non-métaux. Les métaux sont regroupés dans une zone centrale, et les non-métaux dans une zone à droite. Les lanthanides et actinides sont indiqués en bas.

De plus, leurs températures de fusion et leurs masses volumiques élevées témoignent de la stabilité de l'édifice cristallin et de la force de la liaison métallique qui lie les atomes entre eux.

Métal	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Cu	Ag	Au	Pt
T_{fus} °C	650	660	419	1535	1455	1083	961	1064	1768
ρ (kg/L)	1,74	2,7	7,14	7,87	8,91	8,95	10,49	19,30	21,45
EI (eV)	7,65	5,99	9,39	7,9	7,64	7,73	7,58	9,23	8,96

2.2. Modèle du gaz d'électrons libres

Le modèle du gaz d'électrons libres permet de rendre compte qualitativement des propriétés des cristaux métalliques.

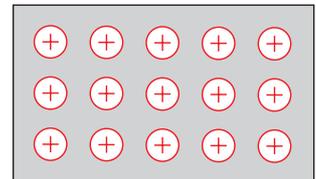
Modèle du gaz d'électrons libres

Chaque atome de métal perd un (ou plusieurs) de ses électrons de valence.

Il devient un cation fixe dans le cristal métallique car lourd par rapport aux électrons.

Les électrons ainsi libérés peuvent se déplacer facilement dans le champ des ions positifs.

La liaison métallique résulte donc de l'interaction coulombienne électrostatique entre les charges négatives des électrons du gaz d'électrons et les charges positives des cations métalliques



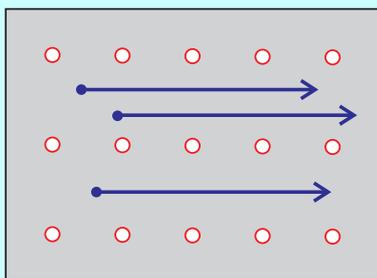
Propriété

La liaison métallique est une liaison relativement forte : plusieurs centaines de kJ/mol .

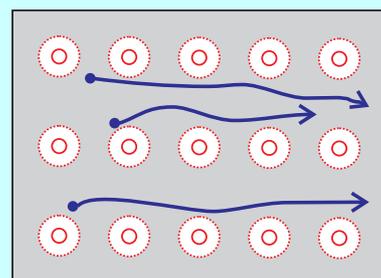
La liaison métallique est une liaison **peu directionnelle** : interactions dans toutes les directions.

- Températures de changement d'état : liaison relativement forte \implies températures de changement d'état relativement élevées.
- Conductivité électrique : les électrons libres ne sont plus liés à un atome particulier. Ils peuvent se déplacer sur tout le cristal et sont donc responsables de la bonne conductivité électrique des matériaux.
- Influence de la température : conductivité diminue quand la température augmente.

Interprétation qualitative



A basse température les cations oscillent très peu autour de leur position d'équilibre, leur influence sur l'électron est symétrique et sa trajectoire reste linéaire

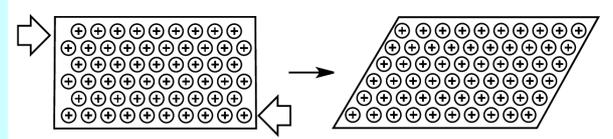


A plus haute température, les cations oscillent beaucoup (sont représentées l'enveloppe de leur limite oscillatoire et les positions respectives des noyaux à un instant figé).

L'électron se déplaçant le long de la flèche (par exemple) interagit davantage avec les noyaux à haute température car ils pourront être beaucoup plus près à un instant donné \implies conductivité plus faible à haute température.

- Propriétés mécaniques : liaison peu directionnelle les plans d'atomes peuvent glisser les uns sur les autres sans changer la cohésion du cristal.

Ce modèle permet aussi d'expliquer la malléabilité d'un métal. En effet les plans de cations peuvent facilement glisser les uns sur les autres sans modifier fortement la cohésion du cristal. Les électrons (beaucoup plus légers que les noyaux) s'adaptent instantanément aux mouvements de ces derniers.



2.3. Propriétés cristallographiques

Les cristaux métalliques sont les assemblages qui correspondent le mieux aux empilements de sphères identiques décrits dans le chapitre précédent.

Les métaux ont des structures cristallographiques :

- compacte
 - hexagonale compacte hc
 - cubique à faces centrées : cfc
- non compacte
 - cubique simple
 - cubique centrée : cc

Métal	Na	Mg	Al	K	Zn	Fe	Ni	Cu	Ag	Pd
ρ (kg/L)	0,97	1,74	2,7	0,86	7,14	7,87	8,91	8,95	10,49	12,0

Application I

Le rayon atomique du palladium vaut 140 pm. Il cristallise dans une structure CFC. Evaluer sa masse volumique et la comparer à la valeur expérimentale. Commenter.

.....

.....

.....

$\rho = 11,3 \text{ kg/L} < 12$. Il est possible que la structure ne soit pas rigoureusement compacte.

2.4. Alliages

Les métaux purs ont généralement des propriétés mécaniques plutôt limitées (grande malléabilité, résistance à la traction médiocre, résistance à l'oxydation faible...). Pour améliorer ces propriétés, il est possible d'associer au métal un autre élément (autre métal, atome de carbone, de bore, d'hydrogène...) de sorte à obtenir un nouveau solide monophasique appelé alliage.

Définition

Un alliage est une combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres corps (le plus souvent métalliques) destinée à améliorer les propriétés mécaniques et/ou chimiques des métaux.

Nom	Laiton	Bronze	Acier	Maillechort	Or de bijoux
Composition	Cu + Zn	Cu + Sn	Fe + C	Cu + Ni + Zn	Au + Ag + Cu

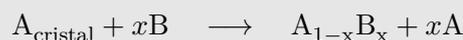
Rq

seul l'or 24 carats est quasi pur. Un or 18 carats ne contient que 78 % d'atomes d'or.

En fonction de la taille des atomes ajoutés et de la place disponible dans le cristal (sites interstitiels) deux types d'alliages sont rencontrés :

Alliage de substitution

A l'état solide, si des atomes d'un métal B remplacent des atomes d'un métal A, il se forme une solution solide : c'est un alliage de substitution $A_{1-x}B_x$



Pour former un alliage de substitution, les atomes A et B doivent avoir des propriétés proches (rayons atomiques...)

Alliage d'insertion

A l'état solide, si des atomes viennent occuper une partie des sites interstitiels de la structure de A pour former AB_x avec $x \ll 1$, on a alors formation d'un alliage d'insertion.



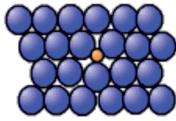
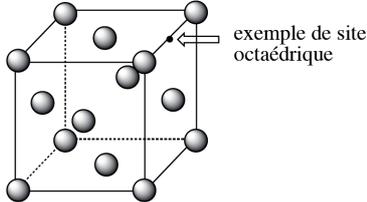
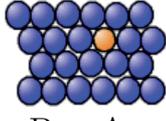
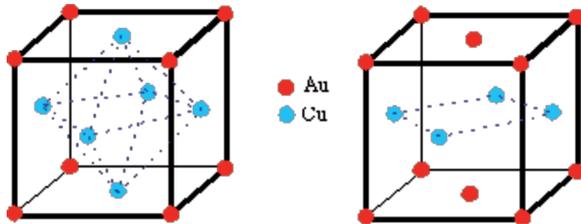
B est en général un non-métal : B, C, O, N.

Pour former un alliage d'insertion, B doit pouvoir occuper les sites sans déformer la structure de base de A.

En particulier : $r_B \ll r_{\text{siteA}}$

Justification :

Si B est plus gros que le site de A, il déforme alors la structure de base de A. Or cette structure de base avait été obtenue pour optimiser d'un point de vue énergétique la liaison métallique. L'ensemble perd donc en énergie.

Alliage d'insertion	Alliage de substitution
<p>Obtenu si les atomes ajoutés sont suffisamment petits pour se glisser dans un site interstitiel.</p>  $A_{\text{cristal}} + xB = AB_x$ <p>Dans la pratique, seuls les petits éléments comme l'hydrogène, le carbone ou l'azote forment des alliages d'insertion. Par exemple le fer γ ($r_T = 32 \text{ pm}$ et $r_0 = 58 \text{ pm}$) forme un alliage d'insertion avec le carbone ($r = 70 \text{ pm}$) qui va se loger dans les SO (avec une petite déformation de la maille).</p>  <p>On obtient alors un acier dont la dureté est très supérieure au fer pur (voir dernière partie).</p>	<p>Obtenu si un ou plusieurs atomes de la maille sont remplacés par un atome ajouté.</p>  $A_{\text{cristal}} + xB = A_{1-x}B_x + xA$ <p>La cristallisation du mélange des deux éléments dans une même structure cristalline ne peut être réalisée que si les atomes sont semblables (tailles voisines, structure électroniques similaires). On rencontre donc souvent des alliages de métaux à proximités dans la CPE comme Au et Cu :</p>  <p style="text-align: center;">AuCu₃ AuCu</p>

Rq

La fabrication d'alliage permet aussi de lutter contre la corrosion. Le fer γ est très sensible car l'oxyde de fer (rouille) ne forme pas une couche passivante comme c'est le cas de l'oxyde d'aluminium. On lui ajoute donc environ 10 % de chrome (et parfois du nickel et du molybdène) pour obtenir un fer inoxydable. En effet, en milieu oxydatif (eau et/ou O_2), la surface de l'alliage se recouvre d'une couche passivante de $[FeCr]_2O_3$ et de $[Cr(OH)_3, nH_2O]$.

3. Cristaux ioniques

3.1. Définition

L'existence des ions dans les cristaux ioniques a été montrée par diffraction des rayons X. On peut ainsi montrer que dans le chlorure de sodium, les atomes Na et Cl n'existent pas mais qu'ils y sont remplacés par des ions Na^+ et Cl^- à cause de la différence d'électronégativité entre les éléments chlore et sodium.

Définition

Cristal ionique : A_aB_b

Assemblage électriquement neutre d'ions positifs (cations B^{x+}) et d'ions négatifs (anions A^{y-}). Il s'agit donc d'un double réseau.

Electroneutralité

$$a \times y = b \times x$$

Dans le modèle du cristal ionique, la liaison est donc de nature électrostatique et non covalente (pas de partage d'électron de valence entre les deux entités car l'anion les récupère tous). On dit aussi que le pourcentage d'ionicité est de 100 %. L'interaction est alors de nature purement électrostatique.

Rq

En fait la liaison n'est pas purement ionique (c'est un modèle !) mais elle peut également être en partie covalente notamment si la différence d'électronégativité entre les deux atomes n'est pas suffisante.

3.2. Modèle

Les cations et les anions sont assimilés à des sphères dures.

La cohésion du cristal est forte : elle est due aux interactions coulombiennes entre les ions qui ont tendances à mettre en contact les anions et les cations et à séparer les ions de même charge.

Il s'agit d'une interaction forte, plusieurs centaines de kJ/mol, non directionnelle.

Données expérimentales

- Températures de changement d'état élevées : ceci est dû à la force de l'interaction entre ions.
- Conductivité électrique médiocre à l'état solide mais excellente à l'état liquide (on parle de sel fondu). Les espèces chargées sont des ions immobiles dans le réseau. Ces composés constituent donc de très mauvais conducteurs à l'état solide mais par contre ils constituent de très bons conducteurs à l'état fondu ou solvatés car les ions sont alors mobiles.



glace H_2O (flocon)



Soufre S



Azurite $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$



Sel gemme NaCl

3.3. Propriétés cristallographiques

Rappel :

Pour un même élément, les cations sont plus petits que les atomes neutres eux-même plus petits que les anions. Plus un ion est chargé positivement plus il est petit.

Li Li^{\oplus}	Be $Be^{2\oplus}$	Na Na^{\oplus}	Mg $Mg^{2\oplus}$
r/pm 150 70	105 35	r/pm 185 100	155 70
O $O^{2\ominus}$	F F^{\ominus}	S $S^{2\ominus}$	Cl Cl^{\ominus}
r/pm 75 140	70 135	r/pm 105 185	100 180

• Description du cristal

Dans la plupart des cas, le rayon des anions est supérieur à celui des cations. Le rapport des rayons cation/anion noté dans la suite $x = \frac{r_+}{r_-}$. On décrit donc en général un cristal ionique en précisant :

- ◇ la nature du réseau hôte des anions.
- ◇ la nature et le nombre des sites interstitiels occupés par les cations (sites T, sites O,...).

Remarque : on peut faire la description inverse : réseau hôte cationique + anions occupant les sites interstitiels.



Les réseaux hôtes ne sont pas compacts car on cherche justement à éviter les contacts entre anions !

• Méthode

Dans la structure adoptée, on considérera toujours que :

- ◇ les anions et les cations les plus proches sont en contact afin de maximiser les interactions coulombiennes attractives en $\frac{1}{r^2}$. Cela fournit une relation entre les paramètres de maille et les rayons des ions.
- ◇ Les anions ne doivent pas être en contact. Cela fournira une deuxième relation entre les paramètres de maille et le rayon limite des anions.

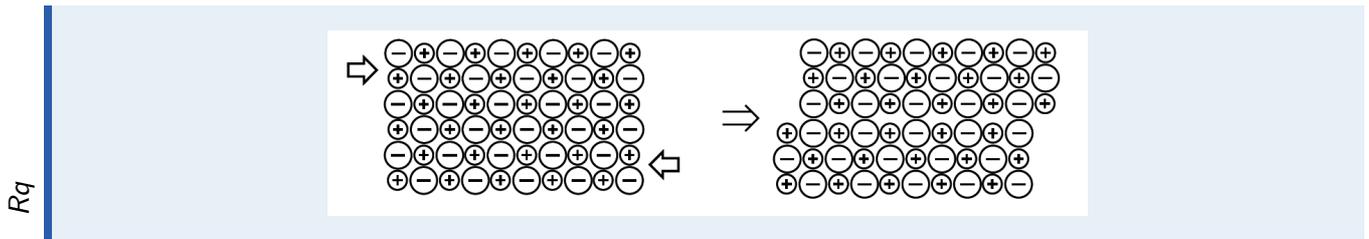
Un cation tend à s'entourer du plus grand nombre d'anions possible.

Les coordinences anion/cation dans les structures envisagées varient de 8 à 4.

Selon les valeurs relatives de r_+ et r_- , donc du rapport $x = \frac{r_+}{r_-}$, différentes structures sont envisageables.

Si plusieurs sites interstitiels peuvent être occupés par un cation, celui qui sera favorisé sera celui de coordinence anion/cation la plus élevée afin de maximiser le nombre d'interactions cation/anion.

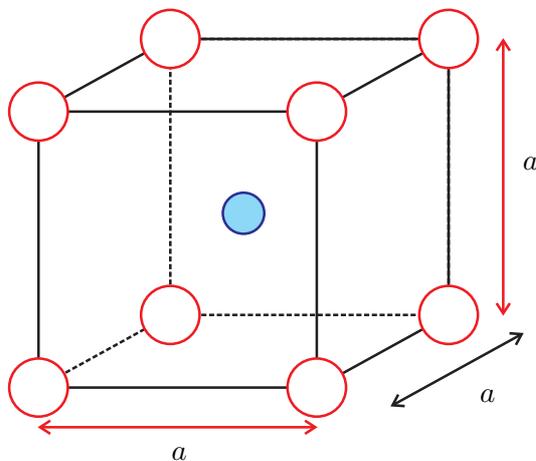
<ul style="list-style-type: none"> ➤ tangence anion-cation ➤ pas de tangence anion-anion 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ tangence anion-cation ➤ tangence anion-anion 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ plus de tangence anion-cation ➤ tangence anion-anion
Cristal stable	cas limite	cristal instable



3.4. Structures de type AB

3.4.1. Structure de type CsCl, chlorure de césium

Cation et anion ont la même charge.



Anion : réseau cubique simple.

Cation : dans tous les sites cubiques (centre des cubes).

Coordinnence :

.....

.....

.....

.....

.....

• **Nombre d'ions propres dans le maille :**

.....

.....

• **Expression de la masse volumique :**

.....

.....

.....

• **Relation entre le paramètre de maille a , r_+ et r_- : contact anion/cation.**

.....

.....

.....

.....

- **Conclusion : condition d'existence de la structure**

.....

.....

.....

.....

.....

- **Encadrement sur x pour avoir la structure type CsCl**

.....

.....

.....

.....

.....

Quand le rapport des rayons x devient inférieur à α , cette structure ne peut plus exister et on passe à la structure suivante type NaCl dans laquelle la coordinence anion/cation est moins élevée.

- **Compacité de la structure en fonction de x**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

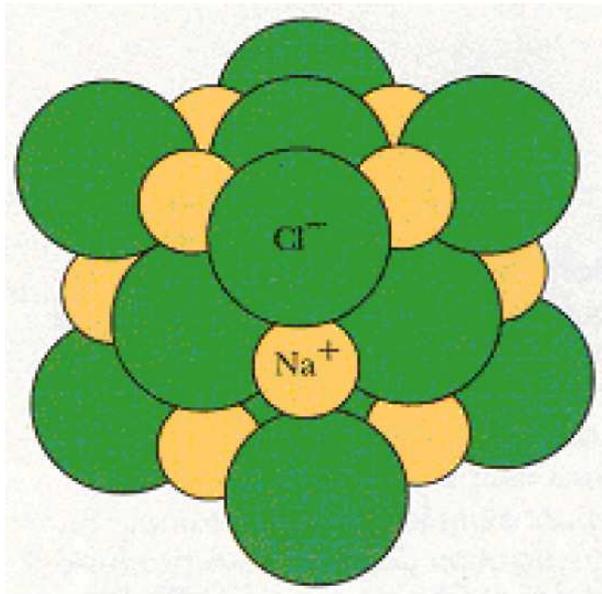
.....

.....

.....

.....

3.4.2. Structure de type NaCl, chlorure de sodium



Cl⁻ : réseau cfc (non compact).

Na⁺ : réseau cfc décalé de $a/2$, ou occupation de tous les sites octaédriques (milieu des arêtes + centre du cube).

• **Coordinance :**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

• **Nombre d'ions propres dans le maille :**

.....

.....

.....

• **Expression de la masse volumique :**

.....

.....

• **Relation entre le paramètre de maille a , r_+ et r_- : contact anion/cation.**

.....

.....

.....

• **Non contact anion/anion.**

.....

.....

.....

- **Conclusion : condition d'existence de la structure type NaCl et encadrement**

.....

.....

.....

.....

.....

$\beta' = \sqrt{3} - 1$ car pour $x \geq \sqrt{3} - 1$ un site cubique serait plus favorable pour maximiser le nombre d'interactions anion/cation.

- **Compacité de la structure en fonction de x**

.....

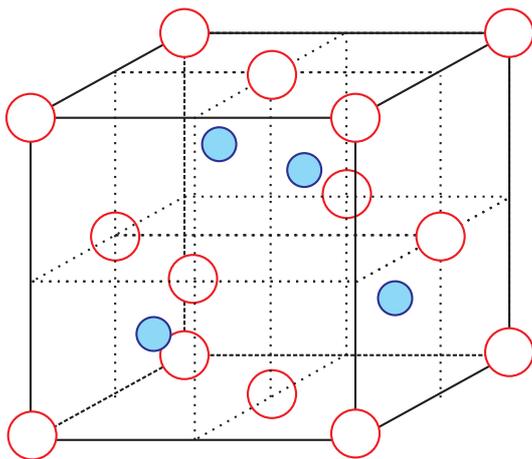
.....

.....

.....

.....

3.4.3. Structure de type ZnS, blende



anion cfc (non compact)

cation : occupation alternée de la moitié des sites tétraédriques.

- **Coordinance :**

.....

.....

.....

.....

.....

- **Nombre d'ions propres dans le maille :**

.....

.....

- Expression de la masse volumique :

.....

.....

- Relation entre le paramètre de maille a , r_+ et r_- : contact anion/cation.

.....

.....

.....

.....

- Non contact anion/anion.

.....

.....

.....

- Conclusion : condition d'existence de la structure et encadrement sur x

.....

.....

.....

.....

$\beta^n = \sqrt{2} - 1$ car pour $x \geq \sqrt{2} - 1$ un site octaédrique serait plus favorable pour maximiser le nombre d'interactions anion/cation.

- Compacité de la structure en fonction de x

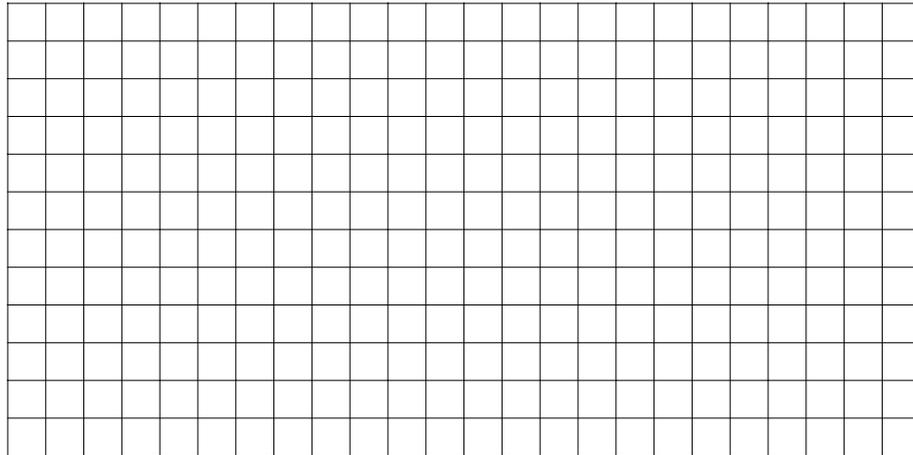
.....

.....

.....

.....

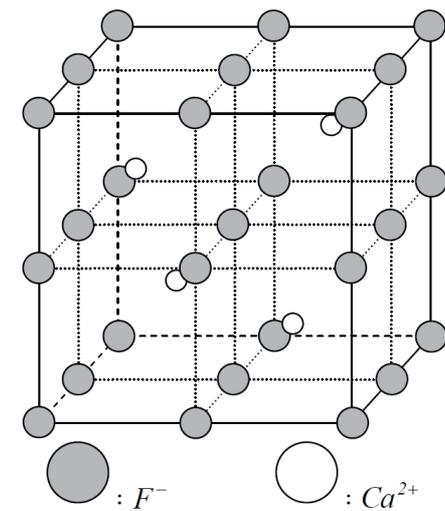
3.4.4. Bilan

3.5. Structure AB₂ : fluorine CaF₂

$$\frac{r_+}{r_-} = 0,728 .$$

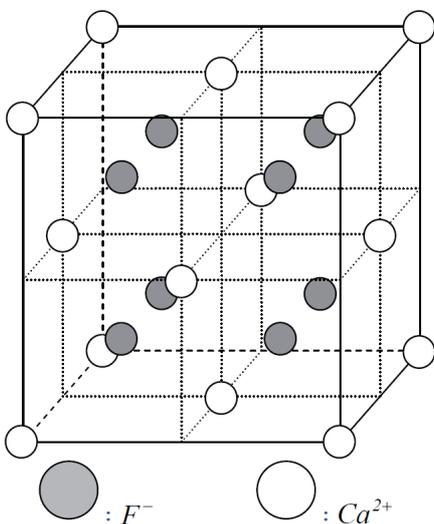
Les ions Ca²⁺ occupent donc des sites cubiques.

Electroneutralité : dans chaque maille, il doit y avoir deux fois plus d'ions F⁻ que d'ions Ca²⁺.



Description : association de 8 petits cubes simples d'anions.

Occupation alternée de la moitié des sites cubiques. Ce n'est pas une structure de type ZnS car dans ZnS il n'y a pas d'atomes au milieu du cube ni au milieu des arêtes.



Réseau hôte :

Ca²⁺ décrit un réseau de type cfc, dont F⁻ occupe chaque site tétraédrique.

Remarque : $N_T = 2N$.

On prend pour la suite la deuxième description.

4. Cristaux covalents

4.1. Liaison

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

Rappel : Liaison covalente : mise en commun par deux atomes d'une (ou de plusieurs) paire(s) d'électron(s) de valence.

On peut distinguer trois types de cristaux covalents selon la nature de l'édifice :

- **Structure tridimensionnelle** : macromolécule se développant dans les trois directions de l'espace.
Ex : carbone diamant.
- **Structure en feuillets** : on peut regrouper les atomes en plans dans lesquels existent les liaisons covalentes.
Ex : carbone graphite.
- **Structures linéaires** : plus rares, les atomes sont regroupés en macromolécules linéaires.

Propriété

Propriétés de la liaison covalente :

- Liaison forte avec énergie de cohésion élevée : plusieurs centaines de kJ/mol .
- Liaison directionnelle. Ex : dans CH_4 , tétraèdre régulier avec des angle $\widehat{\text{HCH}} = 109,5^\circ$

4.2. Etude du diamant : exemple de cristal covalent tridimensionnel

• Données expérimentales

- Température de fusion très élevée : $T_{fus} > 3500 \text{ °C}$.
- Exceptionnelle dureté. C'est le matériau le plus dur connu dans la nature.
- Isolant électrique.

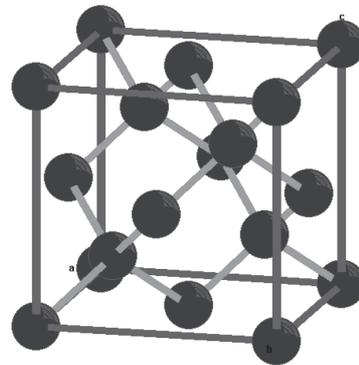
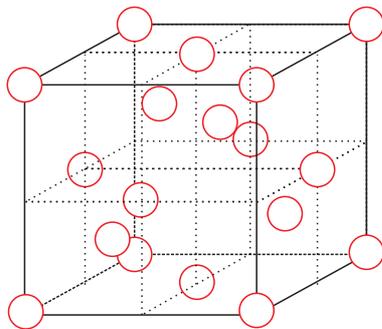
• Etude cristallographique

Structure diamant : les atomes de carbone occupent simultanément toutes les positions d'un cfc **non compact** et la moitié des sites T en alternance.

Remarque : on retrouve les angles de valence d'un carbone tétragonal.



Ce n'est pas la même structure que la blende car dans la blende, il y a deux ions différents !



• Coordinence

.....

.....

.....

• Nombre d'atomes par maille

.....

.....

.....

• Paramètre de maille

.....

.....

.....

- **Compacité**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- **Dureté**

Liaison covalente forte et directionnelle : les plans d'atomes ne peuvent glisser les uns sur les autres comme dans le cas des métaux.

- **Isolant électrique**

Pas de porteurs de charges : tous les électrons sont appariés dans des liaisons covalentes.

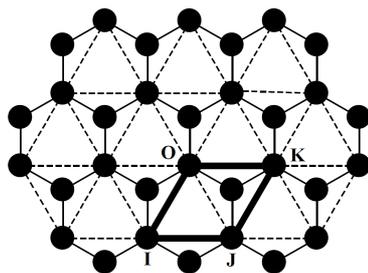
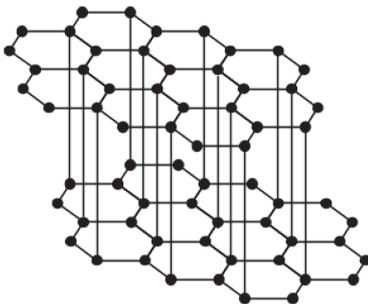
4.3. Etude du graphite : exemple de cristal covalent bidimensionnel

Le carbone à l'état solide cristallin peut exister sous deux formes. On parle de deux variétés allotropiques

- **Données expérimentales**

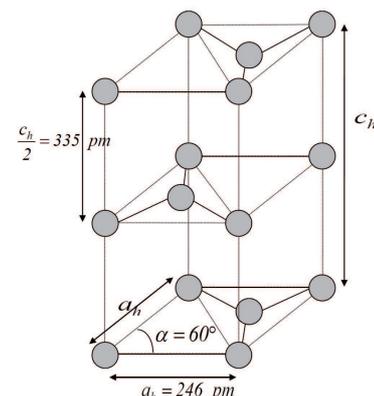
- Conductivité électrique anisotrope : $\sigma_{xOy} = 200 \sigma_{Oz}$
- Propriétés de clivage sous forme de feuillets (dessin au fusain et pas au diamant).

- **Etude cristallographique**



La structure du graphite est constituée par un assemblage de couches constituées de véritables feuillets parallèles au plan xOy .

Dans un feuillet, les atomes de carbone occupent des positions qui dérivent de celles de la juxtaposition d'hexagones réguliers.



Cette maille est beaucoup plus difficile à concevoir que celle du diamant.

- **A-t-on le même rapport entre c_h et a_h que dans le cas de l'hexagonal compact ?**

.....

.....

.....

- **Coordinance**

.....

.....

- **Nombre d'atomes par maille**

.....

.....

- **Distance entre deux atomes de carbone**

.....

.....

.....

.....

- **Compacité**

.....

.....

.....

.....

.....

Cette structure est beaucoup moins compacte que celle du diamant.

- **Liaison dans le graphite et retour sur les données expérimentales**

La liaison dans le graphite est de deux natures différentes :

- covalente dans les plans
- liaison de Van der Waals (voir plus loin) entre les feuillets. Il s'agit d'une liaison beaucoup plus faible.

- **Conductivité électrique anisotrope**

Comme son nom l'indique, les électrons sont mobiles dans les feuillets et passent difficilement d'un feuillet à un autre.

- **Clivage et lubrification sous forme de feuillets**

Les feuillets peuvent glisser les uns par rapport aux autres : lubrification.
On peut facilement tailler le cristal entre les feuillets : clivage.

5. Cristaux moléculaires

5.1. Existence de liaisons intermoléculaires

Le fait que des phases solides formées par l'assemblage de molécules neutres de dimension finies (ex : glace) existent est la preuve qu'il existe des interactions entre molécules neutres.

Ces interactions sont de faible énergie comparées à la liaison métallique, ionique ou covalente : 1 kJ/mol et 30 kJ/mol .

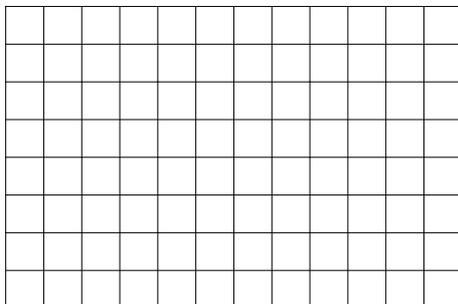
Il en existe deux types :

- ◇ liaison de Van der Waals
- ◇ liaison hydrogène

5.2. Interactions de faible énergie

5.2.1. Liaison de Van der Waals

- **Moment dipolaire** : il s'agit d'une interaction électrostatique de type dipôle-dipôle.



Les moments dipolaires peuvent être de deux natures :

- ◇ dipôle permanent : concerne les molécules polaires. Il y a apparition de charges partielles à cause des différences d'électronégativité.
- ◇ dipôle induit : sous l'action d'un champ électrique extérieur, une molécule peut acquérir un moment dipolaire induit par déformation du nuage électronique.

Plus une molécule est volumineuse et plus elle est polarisable.

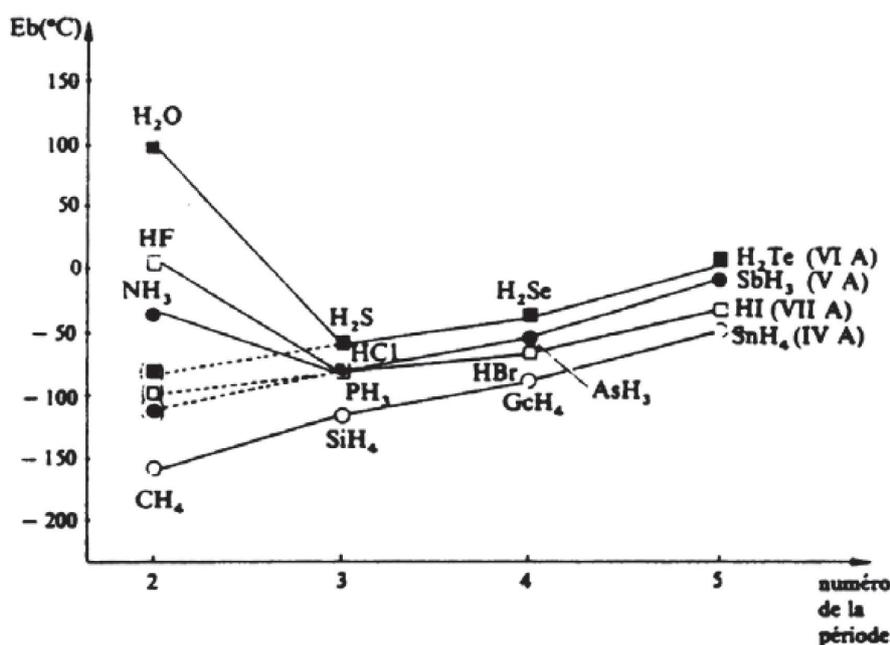
- **Bilan et propriétés des interactions de Van der Waals**

On peut montrer que l'énergie d'attraction de Van der Waals s'écrit :

$$E_{VdW} = \frac{A_{VdW}}{r^6}$$

- L'interaction de Van der Waals est une interaction à courte distance (terme en $\frac{1}{r^6}$ décroît très vite)
- Elles sont comprises entre 1 et 10 kJ/mol au maximum
- Plus les molécules et atomes qui les forment sont volumineux et plus elles sont importantes (polarisabilité plus grande)

5.2.2. Liaison hydrogène



Quand on descend dans une colonne, les Température d'ébullition augmente.

Les molécules sont plus polarisables, et les forces de Van der Waals augmentent : attraction des électrons d'une molécule par les noyaux des molécules voisines. matthias

Observations : Si les seules forces de Van der Waals entraient en jeu, on s'attendrait à une augmentation régulière des températures de changement d'état lorsqu'on descend dans une colonne. Les forces de Van der Waals ne permettent donc pas d'expliquer les températures de fusion élevées de NH₃, H₂O et HF.

Description : Liaison H

C'est une liaison de nature électrostatique qui se forme lorsqu'un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif noté A se rapproche d'un atome B électronégatif, porteur d'un doublet libre.

Du point de vue géométrique, les trois atomes A, H et B impliqués dans une liaison hydrogène sont quand cela est possible alignés. La liaison A - H est en général légèrement plus longue que dans la molécule isolée ce qui indique un léger affaiblissement.

L'énergie des liaisons hydrogène est entre 10 kJ/mol et 30 kJ/mol.

Les liaisons hydrogène sont plus énergétiques que les liaisons de Van der Waals.

• Propriétés

Dans les cristaux moléculaires, les motifs sont des molécules neutres.

La cohésion est assurée par des forces intermoléculaires faibles : liaison de Van der Waals et liaison H.

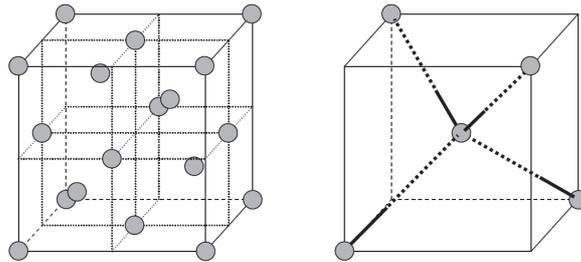
- Température de changement d'état : basse.
- Conductivité électrique : isolant.
- Propriétés mécaniques : dureté faible : cristaux tendres.

- **Etude cristallographique d'un cristal à liaison H : glace type diamant**

Il existe de nombreuses variétés allotropiques qui ont toutes en commun l'environnement tétraédrique autour d'une molécule d'eau. Cela provient de la directionnalité des liaisons H et de la structure de la molécule d'eau.

- ◇ Formule de Lewis et géométrie de la molécule d'eau

L'une des variétés allotropiques de la glace correspond à une maille de type diamant.



- ◇ Description :

Les atomes d'oxygène occupent un réseau cfc non compact avec occupation de la moitié des sites T en alternance (comme pour le diamant).

Les atomes d'hydrogène pointent vers les sommets des cubes d'arête pour avoir l'alignement et donc la liaison H la plus forte.

Le cristal est charpenté par les liaisons H ce qui maintient relativement éloignées les molécules d'eau. Lorsqu'il y a fusion, cette structure s'écroule à cause de l'agitation thermique et cela entraîne un rapprochement des molécules d'eau. La densité de l'eau liquide est plus importante que celle de la glace. Les glaçons flottent dans le verre d'eau ce qui n'est pas courant pour un corps pur.

- **Données expérimentales**

- ◇ Température de changement d'état basse et dureté faible : interactions faibles par rapport aux cristaux métalliques, covalents et ioniques.
- ◇ Isolant électrique : pas de porteurs de charges libres : tous les électrons sont appariés .

6. Bilan

Les quatre types de cristaux étudiés précédemment sont en fait des cas limites et ils constituent des structures modèles. Les cristaux réels sont intermédiaires entre ces 4 types. Ils sont affectés dans l'une ou l'autre de ces classes en fonction de leurs propriétés physiques résumées ci-dessous.

Nature du cristal	Métallique	Ionique	Covalent	Moléculaire
T_{fus}	variable	assez élevée	élevée	basse
Conductivité électrique	élevée (électronique)	médiocre	faible (semi-conducteur) ou très faible (isolant)	nulle (isolant)
Comportement mécanique	dureté variable (malléable)	dureté forte (cristaux durs)	dureté forte (cristaux durs)	dureté faible (cristaux tendres)
Liaison	non dirigées	non dirigées	dirigées	non dirigées
Exemple	Na	CaF ₂	Diamant	glace

7. Les limites du modèle cristallin

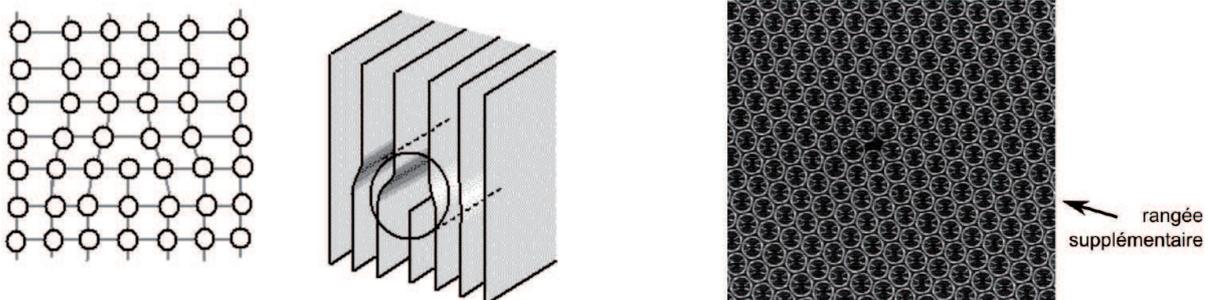
Ce qui a été décrit pour l'instant est un modèle de solide cristallin dans lesquels les motifs sont empilés avec régularité et cela sur une distance infinie dans toutes les directions de l'espace. La réalité est évidemment moins idéale et il n'est pas rare de rencontrer des perturbations par rapport à l'empilement régulier. Dans certains cas, ces défauts sont recherchés car ils permettent de moduler les propriétés des matériaux solides voire d'apporter de nouvelles propriétés intéressantes.

7.1. Défauts étendus

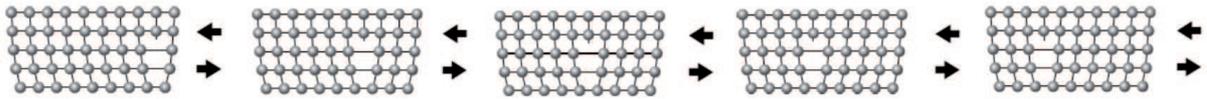
Ils correspondent à des défauts dans l'empilement périodique à grande échelle.

- **Dislocations :**

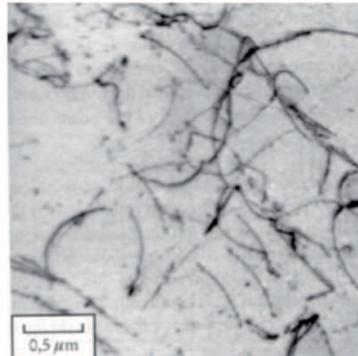
C'est un défaut d'alignement linéaire que l'on rencontre, par exemple, quand un plan supplémentaire non aligné avec les autres s'intercale entre deux plans.



Les dislocations sont à l'origine de la malléabilité d'un métal. En effet, sous l'effet d'une contrainte extérieure, la dislocation va se déplacer dans le cristal entraînant avec elle le déplacement de plans d'atomes. Sans dislocation, il faudrait une contrainte 1000 à 10000 fois plus forte pour aboutir à la même déformation.



Il est possible d'éviter ce phénomène de glissement de plan en ajoutant des impuretés sur lesquelles les dislocations vont s'enclaver ne pouvant ainsi plus se déplacer. C'est le rôle des atomes de carbone introduits dans du fer pour le transformer en acier (entre 0,02 et 2 % de carbone) qui est nettement moins malléable. Attention cependant, car en ajoutant plus de carbone (entre 2,1 et 6,67 %), on obtient de la fonte qui a l'inconvénient d'être cassante. Si les dislocations apparaissent naturellement lors de la cristallisation d'un métal, une action mécanique permet d'en créer artificiellement. Assez paradoxalement, l'augmentation du nombre de dislocations rend un métal moins malléable car les dislocations vont se gêner mutuellement et réduire ainsi les possibilités de glissement de plans atomiques. C'est la raison pour laquelle un métal que l'on souhaite très dur (une épée...) est battu entre marteau et enclume.

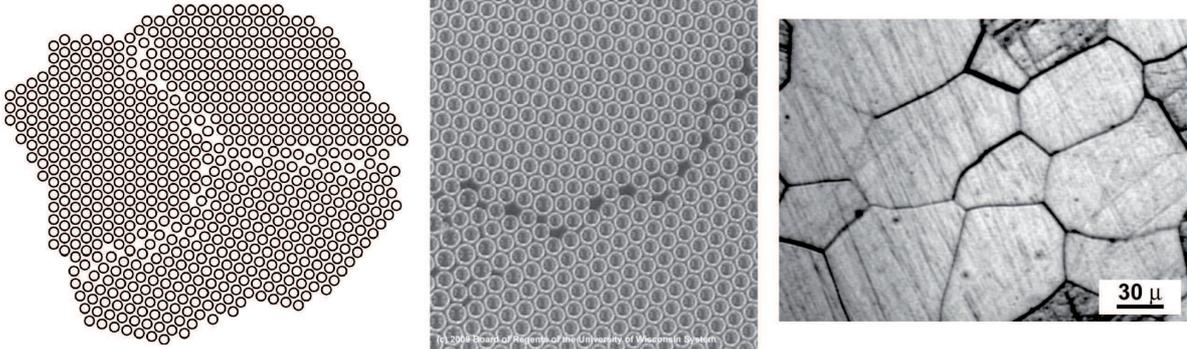


dislocations observées au microscope électronique

• **Joints de grain :**

Lorsque l'on refroidit un liquide, la solidification débute au niveau d'un site de nucléation (aspérité d'une surface, poussière, autre morceau de solide...) à partir duquel les particules s'agglomèrent. On obtient ainsi un germe sur les faces duquel des couches successives vont venir s'agréger dans des directions imposées par le germe.

Si le refroidissement est très lent et qu'il n'y a pas trop de sites de nucléation, il est possible qu'un seul germe se forme : on obtient alors un seul cristal appelé monocristal. Cette situation est difficile à obtenir dans la pratique (nécessite des systèmes d'une immense pureté) et on obtient plus souvent une multitude de germes qui vont aboutir à un agglomérat de cristaux ayant des orientations différentes. A la limite entre ces différents monocristaux, les atomes sont mal ou pas ordonnés ce qui forme des domaines appelés joints de grain :



• **Vers le solide vitreux :**

Si le refroidissement est vraiment trop rapide et le liquide très visqueux, les particules n'ont pas le temps de s'empiler régulièrement car la viscosité gêne leur déplacement. On obtient alors un solide non cristallin dit amorphe (vitreux).

Les particules sont ainsi immobilisées dans un état de désordre qui caractérise habituellement l'état liquide : un solide amorphe est en fait un liquide infiniment visqueux. Ce n'est pas un « état stable » : il peut évoluer, parfois infiniment lentement, vers un solide cristallin.

Rq

A l'inverse d'un corps pur cristallin, un solide amorphe (verre) ne présente pas de palier de changement d'état (pas de température de fusion franche) : il fond sur une gamme de températures qui commence à une température appelée température de transition vitreuse (T_g pour glass temperature).

Un exemple classique de solide amorphe est le verre. Il est obtenu par solidification de la silice (SiO_2) fondue. L'état cristallin associé est le quartz. Leur aspect et leurs propriétés sont différentes :

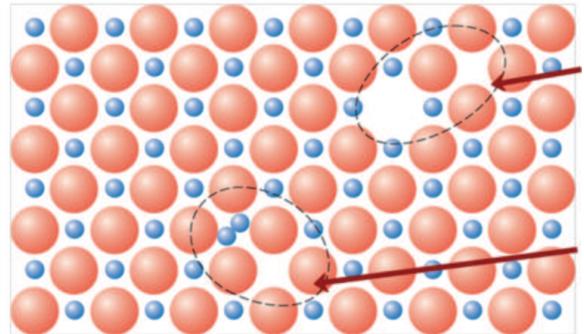
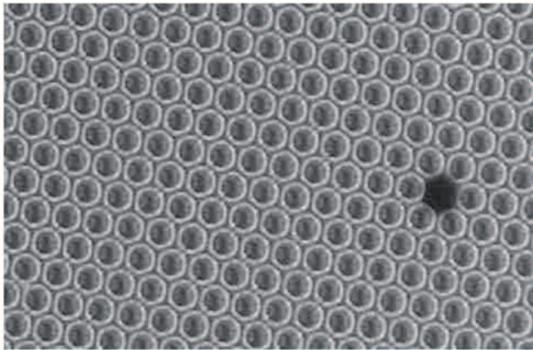
Quartz (SiO_2 cristallin)		<ul style="list-style-type: none"> ☛ $T_{\text{fusion}} = 1650^\circ C$ ☛ forme déterminée (hexagones) ☛ très dur
Verre (SiO_2 amorphe)		<ul style="list-style-type: none"> ☛ $T_{\text{fusion}} \approx 1000 - 2000^\circ C$ ☛ pas de forme déterminée ☛ assez dur

7.2. Défauts ponctuels

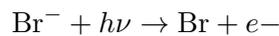
Ce sont des défauts localisés en un seul point du cristal. Il en existe une multitude qui permettent d'obtenir des propriétés variées.

- **Défaut d'empilement :**

Parfois, il arrive qu'un atome manque (lacune) ou soit placé au mauvais endroit (dans un site interstitiel).



Par exemple le cristal ionique de bromure d'argent AgBr (structure NaCl) contient généralement des défauts : certains ions Ag^+ sont dans un site interstitiel tétraédrique au lieu d'être à leur place classique. L'environnement électronique inhabituel qu'ils ressentent leur confère une réactivité particulière. En effet lorsque la lumière frappe un grain d'AgBr, un ion bromure peut être photo-oxydé :



- **Défaut de constitution :**

Nous avons déjà rencontré les ajouts d'atomes étrangers dans un métal par substitution ou insertion. On trouve aussi cette technique dans les cristaux covalents comme le silicium auquel on ajoute des atomes de phosphore par exemple : on dit qu'il est dopé au phosphore. Le silicium possédant 4 électrons de valence et le phosphore 5, l'électron supplémentaire augmente la conductivité du silicium.

