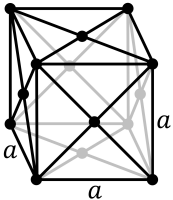


Solides cristallins

I - Modèle du cristal parfait de sphères dures

- **Solide cristallin** = parfaitement ordonné sur de grands domaines, opposé à solide amorphe et semi-cristallin.
 \leadsto modélisation : sphères indéformables empilées de manière périodique.
- **Motif** = entité chimique qui se répète par translation en chaque nœud du **réseau**.
- **Maille** = plus petite unité de pavage de l'espace.

II - Structure cubique faces centrées



- **Maille CFC** : atomes au sommet d'un cube et au centre de ses faces.
- **Population** = nombre d'atomes appartenant en propre à la maille.
 - sommet partagé entre huit mailles donc compte pour $1/8$;
 - centre d'une face partagé entre deux mailles donc compte pour $1/2$;
 - milieu d'une arête partagé entre quatre mailles donc compte pour $1/4$.

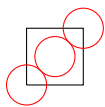
Pour la maille CFC :

$$N = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{faces}} = 4 \text{ atomes par maille.}$$

- **Coordinance** = nombre de plus proches voisins au sein de la structure.

Pour la maille CFC, un atome est entouré de 12 plus proches voisins.

- **Condition de tangence** : les atomes plus proches voisins sont en contact.



Pour la maille CFC : contact le long de la diagonale d'une face, soit

$$4R = a\sqrt{2}.$$

- **Compacité** = proportion du volume de la maille réellement occupé par de la matière.

Pour la maille CFC : en utilisant la condition de tangence pour relier R et a ,

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \dots = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 74\%.$$

Il s'agit de la compacité maximale pour un empilement de sphères identiques.

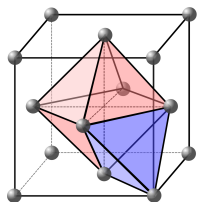
- **Masse volumique** : pour une maille contenant N atomes (population) de masse individuelle $m_{\text{at}} = M/N_A$,

$$\rho = \frac{N m_{\text{at}}}{a^3} = \frac{NM}{N_A a^3} \quad \text{d'où} \quad a = \left(\frac{NM}{N_A \rho} \right)^{1/3}.$$

- **Sites interstitiels** : la compacité d'un cristal n'étant jamais de 100 %, des atomes plus petits (hétéroatomes) peuvent s'insérer dans les espaces disponibles.

Pour la maille CFC, on distingue les sites octaédriques et les sites tétraédriques.

- sites octaédriques O : au centre de la maille et au milieu des arêtes,



$$N_O = \underbrace{1}_{\text{centre}} + 12 \times \underbrace{\frac{1}{4}}_{\text{arêtes}} = 4 \text{ sites par mailles ;}$$

- sites tétraédriques T : au centre de chaque cube huitième de la maille,

$$N_T = 8 \text{ sites par maille.}$$

Habitabilité d'un site = taille maximale de l'hétéroatome pouvant s'y insérer sans déformer la structure cristalline. Calcul comme une condition tangence, c'est-à-dire par un raisonnement purement géométrique.

III - Cristaux métalliques

- **Modèle de liaison métallique** : réseau de cations + mer d'électrons délocalisés dans tout le cristal (électrons de conduction, responsables de la conduction électrique et thermique).
- **Alliages** : combinaison d'un métal hôte avec des éléments d'alliage, métalliques ou non.
 - alliage d'insertion : les éléments d'alliage s'insèrent dans les sites interstitiels du métal ;
 - alliage de substitution : les éléments d'alliage prennent la place d'un atome de métal dans la maille.

IV - Cristaux ioniques

- **Stoéchiométrie** : anions et cations dans des proportions telles que la structure soit globalement neutre (= électricité neutre).
- **Description de la maille** : un réseau d'anions (resp. de cations), les cations (resp. les anions) se trouvant dans les sites interstitiels.
- **Conditions de stabilité** : pour qu'une structure soit stable,
 - il doit y avoir contact entre anions et cations ;
 - il ne doit pas y avoir de contact entre ions de même charge.

Il en découle des critères de stabilité des cristaux ioniques en fonction du rapport R_+/R_- des rayons ioniques.