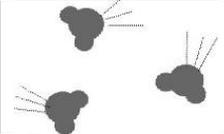
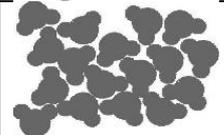
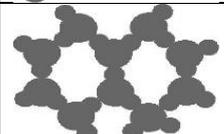


# Partie 2 : structure de la matière condensée

formulaire mathématique indispensable

## Du cristal parfait au cristal réel

La matière existe sous trois états :

état	Schématisation grossière (cas de l'eau)	ordre	Forme de la matière
gazeux			
liquide			
solide			

Parmi les solides, certains sont dits ..... car ce sont des liquides figés (comme le verre) ; l'ordre existe mais uniquement localement à l'échelle microscopique. Ils se distinguent des solides dits ..... qui présentent un ordre beaucoup plus important pouvant parvenir à l'échelle macroscopique (photo ci-contre montrant un cristal de quartz). C'est l'abbé Haüy qui suggéra en 1784 que l'aspect régulier des cristaux macroscopiques (faces planes, angles particuliers) était la conséquence d'une organisation interne précise de la matière. La cristallographie était née.



Le chapitre présentera un modèle de description des cristaux au niveau microscopique et on s'efforcera d'indiquer les liens entre ce modèle et les propriétés macroscopiques correspondantes (relation structure microscopique/ propriétés macroscopiques) utiles pour l'utilisation ou l'élaboration de solides notamment en Sciences de l'Ingénieur. Les limites du modèle seront abordées avec leurs conséquences à nouveau au niveau microscopique.

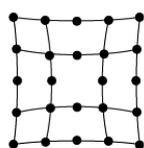
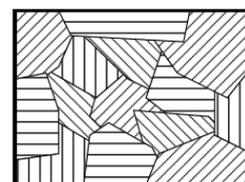
### I Modèle du cristal parfait

#### 1) Définition du modèle

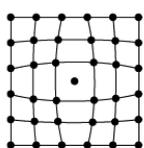
On appelle **cristal parfait** un empilement infini d'atomes ou de molécules assimilés à des sphères rigides. Il forme un monocristal avec une structure périodique tridimensionnelle aux dimensions infinies.

Le cristal parfait est uniquement un modèle virtuel car :

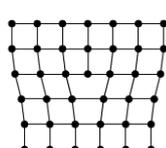
- .....
- .....
- .....



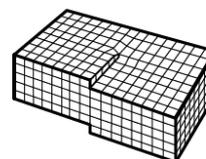
lacune



insertion



dislocation coin



dislocation vis

Certaines espèces chimiques peuvent exister à l'état solide sous différentes formes cristallines stables suivant les conditions de température et de pression considérées. Ces formes sont appelées ..... Ainsi, le carbone peut exister sous forme graphite ( $C_{\text{graphite}}$ ), diamant ( $C_{\text{diamant}}$ ) ou fullerène ( $C_{60}$ )

## 2) Description et outils de description

Le cristal parfait présente une invariance par translation selon trois directions de l'espace.

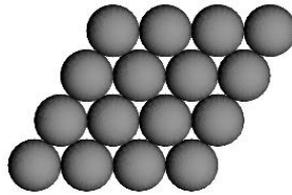
	Exemple en 2D (papier peint)	En 3D (cristal)
On appelle réseau du cristal un ensemble de points équivalents du cristal (même environnement) se répétant à l'infini dans les trois dimensions de l'espace.		
Un réseau est obtenu à partir d'un point O et de trois vecteurs de base non coplanaires (famille libre) : $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ Les nœuds sont définis par les translations : $\vec{t} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$ (u, v, w sont entiers relatifs). On appelle plan réticulaire un ensemble de nœuds coplanaires.		
Les vecteurs de base choisis ne sont pas uniques		
On peut définir un réseau également par trois longueurs (les trois normes des trois vecteurs) et trois angles (les angles entre les trois vecteurs)		
L'ensemble étant infini et régulier, on limite l'étude à une petite partie du système de laquelle on peut déduire l'ensemble. Tout parallélépipède permettant de construire par translation l'ensemble du cristal est appelé maille		
Une maille n'est pas unique pour un réseau donné. Si une maille ne contient qu'un nœud, elle est dite simple ou élémentaire. Si elle contient plusieurs nœuds, elle est dite multiple		
Généralement, pour l'étude du cristal, on utilise une maille qui rend compte des symétries du cristal. C'est la maille dite conventionnelle. Elle n'est pas forcément simple.		
Pour le cristal, le motif est la plus petite entité (atome, molécule, groupe d'ions) qui se répète par translation et permet d'obtenir le cristal entier. CRISTAL = .....		Exemple de motif : Cas du cristal fer : .....  Cas du cristal de chlorure de sodium : .....  Cas du cristal de glace : .....

## II Assemblage de sphères identiques

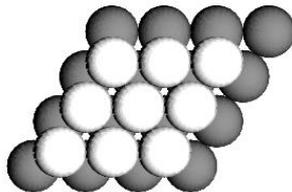
### 1) Empilement compact de sphères dures : seulement deux empilements possibles

On considère que les nœuds du réseau sont des sphères rigides de rayon  $r$  tangentes entre elles.

Dans un plan (appelé plan A), la manière la plus compacte d'arranger les sphères est la formation d'.....  
..... avec des interstices entre les sphères :



Lorsqu'on empile un deuxième plan appelé plan B, on remarque que la moitié des interstices ne sont plus visibles.

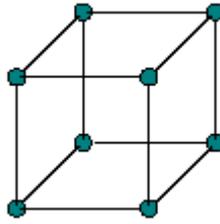


Pour le troisième plan, il y a deux possibilités (seulement deux afin de garder les propriétés d'invariance par translation) :

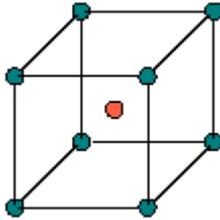
<p>Soit les sphères se repositionnent exactement comme le premier plan, c'est donc à nouveau un plan A</p>	<p>Soit les sphères du troisième plan se décalent de la même façon que les sphères du plan B s'étaient décalées par rapport au plan A. On obtient un troisième plan différent des deux autres nommé plan C.</p>
<p>Cela se poursuit indéfiniment : on obtient un empilement du type ABABABA</p>	<p>En se poursuivant de la même façon, on s'aperçoit que le quatrième plan correspond au premier. L'empilement est donc du type ABCABCABCABC...</p>
<p>Maille correspondante et maille conventionnelle : (on représente la maille éclatée pour plus de visibilité bien que les atomes soient tangents entre eux)</p> <p>maille conventionnelle</p>	<p>Maille correspondante et maille conventionnelle :</p> <p>Maille conventionnelle</p>
<p>C'est la structure .....</p>	<p>C'est la structure .....</p>
<p>C'est selon cette structure que cristallise par exemple le zinc</p>	<p>C'est selon cette structure que cristallise par exemple le cuivre</p>

## 2) Exemples d'autres empilements possibles

Structure cubique simple (CS) selon laquelle cristallise le manganèse Mn :



Structure cubique centrée (CC) selon laquelle cristallise le chrome.



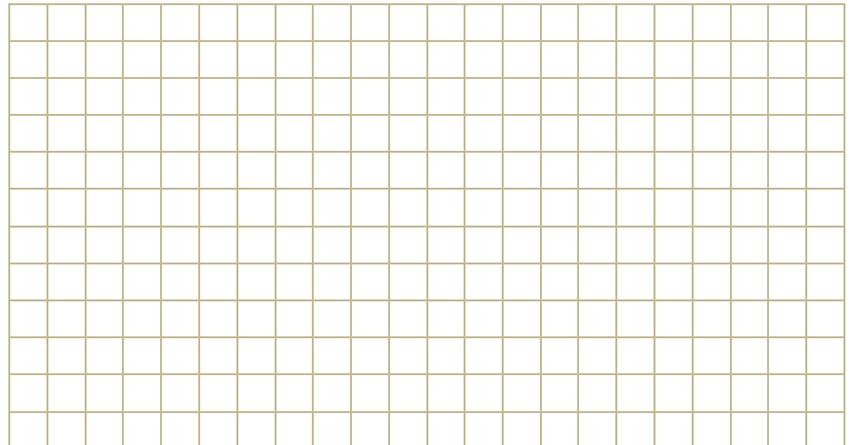
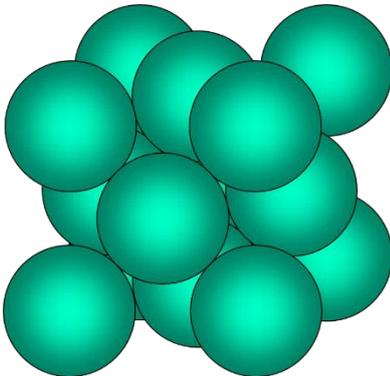
## 3) Propriétés des mailles cristallines et propriétés macroscopiques du cristal : exemple de la maille cubique à face centrée

L'exemple de maille CFC est entièrement traité aussi et est la seule exigible. Mais l'étudiant préparatoire doit être capable de décrire d'autres structures (HC, CS, CC par exemple) en suivant les mêmes raisonnements.

### a) Dessin et description de la maille

On dessine un modèle « éclaté » pour mieux visualiser mais en réalité les sphères sont tangentes.

Cas CFC :



Description de la répartition des motifs (ex où un motif est un atome ci-dessus) : .....  
 .....  
 .....

### b) Tangence (sphères semblables)

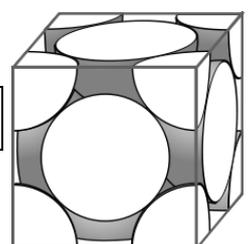
Deux sphères sont tangentes si la distance entre leurs centres correspond à la distance la plus petite qu'on peut trouver entre deux centres de deux sphères quelconques. Ce sont donc les sphères qui sont les plus proches les unes des autres.

Cas CFC : .....

### c) Multiplicité ou population

La multiplicité ou population correspond au nombre de motifs appartenant en propre à la maille de la structure

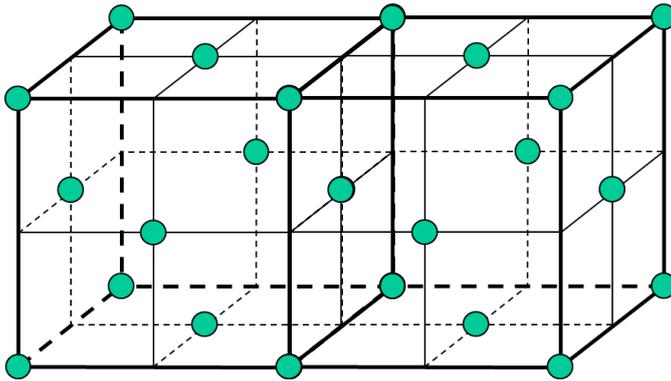
Cas CFC :



### d) Coordination

La coordination pour un motif d'une maille est le nombre de plus proches voisins de ce motif.

Cas CFC :



### e) Paramètre(s) de maille

X. C'est la longueur du ou des côtés de la maille. Il(s) est (sont) déterminé(s) expérimentalement par diffraction aux rayons X.  
Il(s) est (sont) relié(s) au rayon r de l'atome.

Cas CFC :

.....  
.....

### f) Compacité

La compacité C d'une structure est la fraction du volume réellement occupé par la matière représentée par les sphères dans la maille. Ainsi ,

$$C = \frac{V_{\text{sphères propres à la maille}}}{V_{\text{maille}}}$$

et  $C < 1$  toujours.

Cas CFC :

.....  
.....

On ne peut pas faire mieux pour un empilement de sphères identiques ! On dit que l'empilement est compact.

### g) Masse volumique

La définition de la masse volumique à l'échelle macroscopique s'adapte à l'échelle microscopique selon :

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}}$$

Cas CFC :

.....  
.....  
.....

Exemple : le fer gamma cristallise selon une structure CFC avec un paramètre de maille de 365 pm.  $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Déterminer la masse volumique de cette variété allotropique du fer dans le SI puis sa densité.

.....  
.....  
.....  
.....

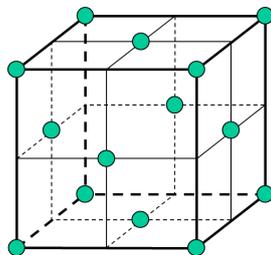
### f) Sites interstitiels

Ce sont des sites inoccupés dans la maille dans lesquels peuvent éventuellement se placer d'autres entités (de plus petite taille que le motif originel). Il faut préciser leur nature (octaédrique, tétraédrique, cubique), leur lieu dans la maille, leur nombre dans la maille, leur taille.

- Site octaédrique : cavité située au centre d'un octaèdre régulier dont les sommets sont occupés par des entités (comme des atomes). Coordinence du site : 6
- Site tétraédrique : cavité située au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par des entités (comme des atomes). Coordinence du site : 4
- (site cubique : cavité située au centre d'un cube dont les sommets sont occupés par des entités (comme des atomes). Coordinence du site : 8)
- 

Cas CFC :

- Sites octaédriques



Lieu :

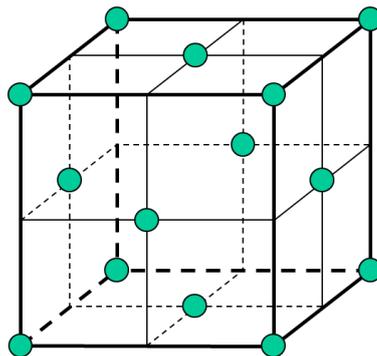
.....

Nombre en propre par maille : .....

Taille : sans déformer la structure, on peut y placer une sphère de rayon  $r_o$  tel que

.....  
 .....

- Sites tétraédriques



Lieu : .....

Nombre en propre par maille : .....

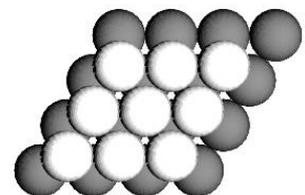
Taille : sans déformer la structure, on peut y placer une sphère de rayon  $r_T$  tel que

.....  
 .....

Visualisation des sites interstitiels entre deux plans tangents de l'empilement compact :

Sites octaédriques : dans l'interstice présentant un jour par transparence des deux plans (3 atomes en bas et 3 atomes au-dessus)

Sites tétraédriques : sous chaque boule blanche et au-dessus de chaque boule noire (trois atomes en bas et un atome au-dessus ou le contraire)



### III Modèles de cristaux

#### 1) Les cristaux métalliques

##### a) Modèle microscopique

Les métaux sont des espèces chimiques possédant une énergie de première ionisation relativement faible, ce sont de bons réducteurs, ils donnent facilement des cations, ils sont ..... électronégatifs.

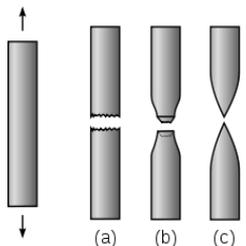
Par exemple :  $\text{Na}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$

On décrit le modèle en considérant que chaque atome a perdu un (ou plusieurs éventuellement) électron(s), chaque ion obtenue se plaçant aux nœuds du réseau cristallin de manière fixe, le tout baignant dans une « mer » d'électrons libres délocalisés sur toute la structure. Ce sont ces électrons qui permettent de retenir entre eux les cations qui ont tendance, au contraire, à se repousser.

La plupart des métaux cristallisent dans des structures cubiques à faces centrées (cfc), hexagonale compacte (hc) ou cubique centrée (cc). Certains, comme le fer, existent sous plusieurs variétés allotropiques.

- Ordre de grandeur énergétique de la liaison métallique : .....  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . C'est une liaison pouvant être interprétée comme une interaction coulombienne entre cations fixes et électrons libres : c'est une liaison .....
- Directionnalité : .....
- Définition du rayon métallique : rayon r des sphères dures précédemment décrit

##### b) Correspondance entre propriétés macroscopiques et modèle microscopique

Propriété macroscopique	interprétation
Grande <b><u>dureté</u></b> (dureté : grandeur empirique qui donne une idée de la résistance au choc et à l'abrasion mesurée dans l'échelle de Mohs : 1 pour le talc et 10 pour le diamant ; tout matériau raye un cristal de dureté inférieure)	..... ..... ..... .....
Grande <b><u>Malléabilité</u></b> (capacité à être façonnée et à être réduit facilement en feuillets)	..... ..... ..... ..... .....
Grande <b><u>Ductilité</u></b> : capacité à être étiré sans se rompre  <p>A : ..... B : ..... C : parfaitement .....</p> <p>Exemple de l'or ..... .....</p>	
Forte conductivité électrique ( $10^7 \text{ S.m}^{-1}$ )	..... .....
Forte conductivité thermique	..... .....
Eclat métallique	..... ..... ..... ..... .....

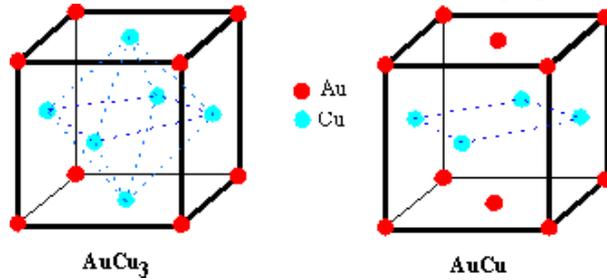
**c) Alliages**

Beaucoup de métaux donnent lieu à la formation d'alliages. Par exemple le laiton est un alliage de ....., le bronze est un alliage de ..... Ces alliages peuvent être très intéressants car ils permettent de moduler les propriétés du matériau en fonction du besoin.

• **Alliages de substitution**

Lorsque deux métaux, chimiquement proches, présentent le même type de structure cristalline et possèdent des **rayons métalliques** ....., le refroidissement d'un de leurs mélanges liquides donne naissance à un alliage de substitution. Certains atomes d'une des structures sont ..... par ceux de l'autre.

Par exemple le cuivre et l'or cristallisent tous deux dans des structures cfc de paramètres de maille voisins ( $R(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}$  ;  $R(\text{Au}) = 144 \text{ pm}$  ). Il est possible de former des alliages différents en fonction des proportions :



Utilisation en joaillerie :

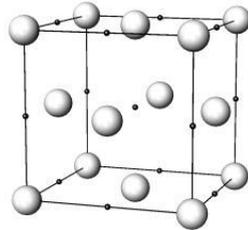
Propriété macroscopique	interprétation
Couleur jaune de l'or pur et couleur rosé (« or rose ») de l'alliage or - cuivre	..... .....

Il existe aussi des cas où les atomes substitués sont disposés de manière aléatoire dans la structure.

• **Alliages d'insertion**

Certains **petits atomes non métalliques** tels que H, B, C, N, O,... peuvent ..... dans les sites interstitiels des structures métalliques, si cela ne provoque pas de déformation trop importante. Le cas le plus fréquent est l'insertion dans les sites octaédriques d'une structure cfc. L'empilement se « relâche » un peu.

Par exemple le carbure de tungstène est une structure cfc de tungstène dans laquelle les sites octaédriques sont occupés par des atomes de carbone. C'est un matériau très résistant utilisé pour les outils de coupe en mécanique.



Carbure de tungstène

Propriété macroscopique	interprétation
Alliage moins déformable et plus dur	..... .....

L'acier est également un exemple à connaître. C'est une structure cfc de fer dans laquelle on a inséré jusqu'à 10% de carbone.  $R(\text{Fe}) = 140 \text{ pm}$  ;  $R(\text{C}) = 70 \text{ pm}$

% en carbone	<0,25%	0,25 à 0,7%	0,8 à 1,5%	>2%
Propriétés	Plus résistant, reste malléable	Plus résistant, facile à usiner	Encore plus résistant, cassant	très dur, très cassant
Utilisations	Carrosseries de voitures	Vis, boulons, grilles de clôtures	Outils de découpe	Fonte décorative

*Différents types d'acier*

Propriété macroscopique de l'alliage par rapport au métal pur	Interprétation possible
Fonte moins dense que le fer	..... .....
Fonte plus cassante que le fer	..... ..... .....

## 2) Les cristaux ioniques

### a) Modèle microscopique

Le cristal est constitué d'un assemblage d'..... assimilés à des sphères dures provenant de deux éléments dont ..... est grande. Au niveau de la maille, la condition d'électronéutralité est respectée.

En général les anions sont plus gros que les cations. Les cations occupent donc dans la plupart des cas, les interstices d'un empilement d'anions.

Les forces électrostatiques tendent à rapprocher les espèces de signes opposés. Il y aura donc contact entre les ions de signes contraires alors que les ions de même signe ne se toucheront pas. Le remplissage limite pour une structure correspondra au cas où il y aura contact anion-anion.

#### Exemple : structure type NaCl

Chlorure de sodium (sel de table)

$$\chi(\text{Na}) = 0,93$$

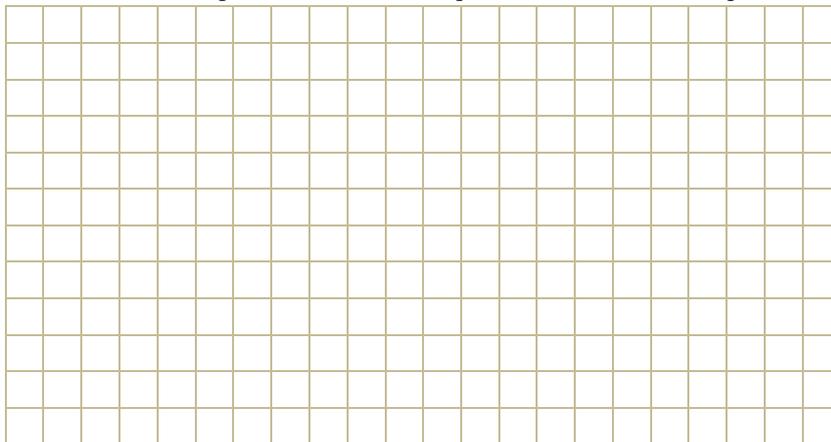
$$\chi(\text{Cl}) = 2,95$$

$$r(\text{Na}^+) = 95 \text{ pm} = r_+$$

$$r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm} = r_-$$

Les espèces LiCl, KCl, NH<sub>4</sub>I, MgO, CaO, FeO cristallisent sous cette forme.

Maille : Structure cfc de Cl<sup>-</sup>, les ions Na<sup>+</sup> occupent les sites octaédriques, l'arête vaut a = 552 pm :



Population :

.....

Coordinance :

(coordinance du cation ; coordinance de l'anion) : .....

Stabilité de la structure :

- Contact anion – cation ? :

.....

.....

- Contact anion-anion ? :

.....

.....

.....

Compacité :

.....

.....

Masse volumique :

.....

.....

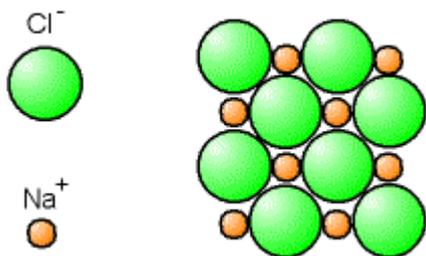
.....

.....

La cohésion d'un cristal ionique est due à :

- Une énergie globalement attractive en  $-\frac{1}{r}$  correspondant au bilan des interactions coulombiennes entre ions de charges opposées (prépondérante devant celle entre ions de même charge).
- Une énergie répulsive à très courte distance en  $-\frac{1}{r^n}$  (n de l'ordre de 10 à 12) traduisant la non-interpénétrabilité de la matière.

$$E = E_{\text{coulomb}} + E_{\text{rep}} = a/r + b/r^n \text{ avec } a < 0 \text{ et } b > 0$$



La longueur de la liaison ionique est définie par la distance à l'équilibre, soit la valeur de  $r$  correspondant au minimum de  $E$ . ( $r = r_+ + r_-$ )

Odg :  $r_{\text{eq}} = 200 \text{ à } 300 \text{ pm}$  et  $E_{\text{eq}} = -400 \text{ à } -800 \text{ kJ/mol}$

- Ordre de grandeur énergétique de la liaison ionique : .....  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . C'est une liaison dérivant d'une interaction coulombienne entre cations et anions : c'est une liaison .....
- Directionnalité : pas de direction précise véritablement (chaque cation est entourée de beaucoup d'anions...)

**b) Correspondance entre propriétés macroscopiques et modèle microscopique**

Propriété macroscopique du cristal ionique	Interprétation au niveau microscopique
Aspect transparent	..... ..... .....
Température de fusion élevée	..... .....
Isolant électrique sous forme solide	..... .....
Conducteur sous forme fondue	..... .....
Bonne dissolution dans les solvants polaires	..... .....
La solution obtenue (par exemple dans l'eau) est conductrice d'électricité	..... .....

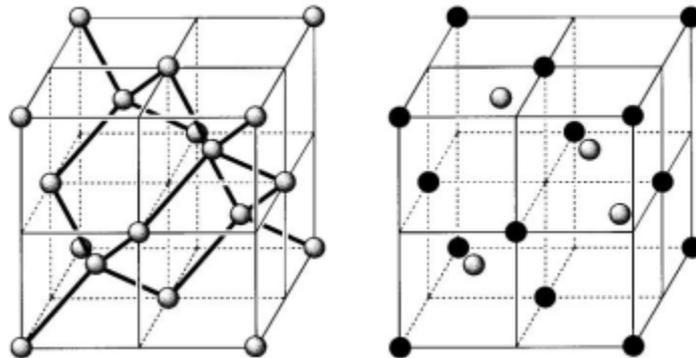
### 3) Les cristaux covalents

#### a) Modèle microscopique

Les atomes mettent en commun leurs électrons de valence pour satisfaire par exemple la règle de l'octet : il y a apparition de liaisons covalentes.

#### Exemple du diamant

Structure cfc d'atomes de carbone avec occupation de la moitié des sites tétraédriques non adjacents.



$a = 356,7 \text{ pm}$

La valence de l'atome de carbone est respectée (4 liaisons covalentes avec ses plus proches voisins) et les angles valent bien  $109,5^\circ$

Population :

.....

Tangence et lien entre  $a$  et  $r$  :

.....  
 .....  
 .....

Coordinance :

.....

Compacité :

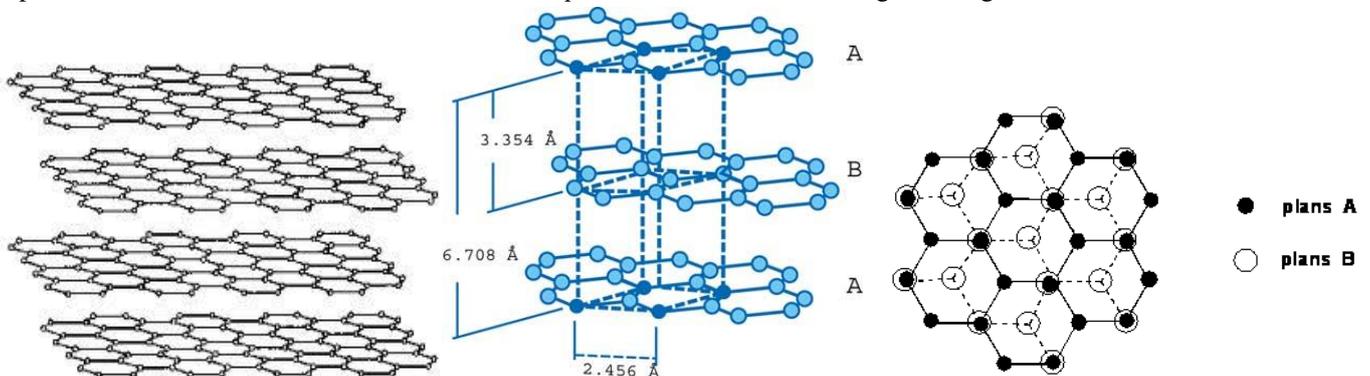
.....  
 .....  
 .....

Masse volumique :

.....  
 .....  
 .....

#### Exemple du graphite

Empilement de « feuillets » d'atomes de carbone, chaque feuillet étant un assemblage d'hexagones d'atomes de carbone.



Rappel : 1Å (1 angström) = 0,1 nm = 100 pm

Empilement de feuillets de graphènes. Chaque carbone engage trois électrons dans trois liaisons covalentes. Il reste un électron par atome de carbone délocalisé sur tout le feuillet.

Remarque : les fullerènes et les nanotubes de carbone peuvent être considérés comme des feuilles de graphènes repliées sur elles-mêmes.

La cohésion d'un cristal covalent est due à la présence de nombreuses liaisons covalentes.

- Ordre de grandeur énergétique de la liaison covalente : .....  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . C'est une liaison .....
- On peut aussi rencontrer, en plus, par exemple, des liaisons de Van der Waals : liaisons de l'ordre de .....  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . C'est une liaison .....
- Directionnalité : direction précise des liaisons interatomiques.

**b) Correspondance entre propriétés macroscopiques et modèle microscopique**

**Diamant**

Propriété macroscopique du cristal covalent	Interprétation au niveau microscopique
Aspect transparent	..... ..... .....
Température de fusion ..... : 3500 °C	..... .....
..... électrique et ..... thermique	..... .....
..... dureté	..... .....

**Graphite**

Propriété macroscopique du cristal covalent	Interprétation au niveau microscopique
Aspect noir opaque	..... ..... .....
Température de fusion élevée : 3500 °C	..... .....
conducteur électrique et thermique suivant deux directions de l'espace ; isolant dans la troisième direction (graphite macrocovalent à deux dimensions)	..... ..... ..... .....
Friable (mines de crayon)	..... ..... .....

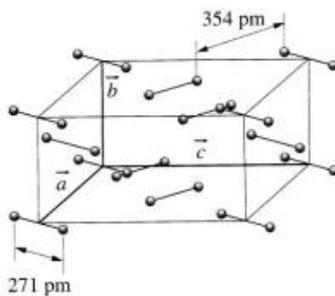
## 4) Cristaux moléculaires

### a) Modèle microscopique

Les motifs sont des molécules de faible atomicité liées entre elles par des liaisons de Van der Waals et/ou des liaisons hydrogène intermoléculaires.

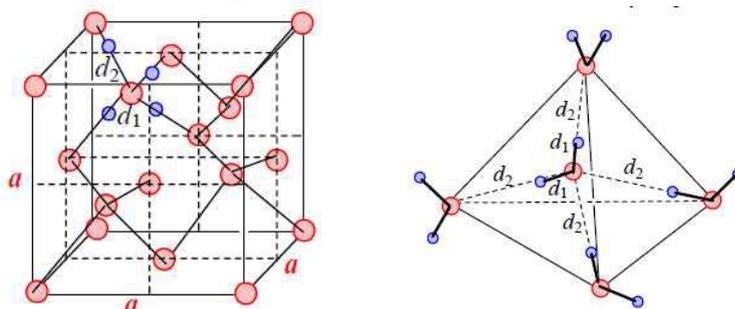
#### Diode

Structure CFC étirée



#### Glace diamant Ic (une des variétés allotropiques de la glace)

Les atomes d'oxygènes forment une structure CFC avec occupation de la moitié des sites tétraédriques (non adjacents)



Seuls les atomes d'oxygènes ont été représentés à gauche.

Chaque atome d'oxygène est entouré de quatre atomes d'hydrogène. Deux des hydrogènes sont à une distance  $d_1 = 98\text{pm}$ , ce sont les hydrogènes liés de manière covalente à l'oxygène. Les deux autres sont à une distance  $d_2 = 177\text{pm}$ , ce sont des atomes liés par liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène ont une intensité maximale lorsque les 3 atomes mis en jeu sont alignés, ce sont ces alignements qui sont à l'origine de l'orientation des molécules d'eau au sein de la glace.

Population

.....

Masse volumique

.....

.....

.....

.....

La cohésion d'un cristal moléculaire est due à la présence de liaisons de Van der Waals et/ou H entre molécules.

- Ordre de grandeur énergétique des liaisons de Van der Waals : dizaine de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . C'est une liaison faible.
- Ordre de grandeur énergétique des liaisons hydrogène : dizaine de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . C'est une liaison faible.
- Directionnalité : direction précise des liaisons H (H entre deux atomes d'oxygène)

### b) Correspondance entre propriétés macroscopiques et modèle microscopique

#### Glace

Propriété macroscopique du cristal covalent	Interprétation au niveau microscopique
Aspect transparent	..... ..... .....
Température de fusion faible (mais anomalie dans la série $\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{H}_2\text{S}$ ; $\text{H}_2\text{Se}$ ; $\text{H}_2\text{Te}$ )	..... .....
Isolant électrique	..... .....

## IV Cristaux réels

### 1) Retour sur les quatre types de cristaux

Attention ! Les quatre modèles de cristaux présentés précédemment sont des modèles limites. Un cristal donné, par exemple, est rarement à 100% ionique : la liaison considérée aura toujours une part d'ionité et une part de covalence. Le cristal sera décrit alors correctement par certaines caractéristiques du modèle du cristal ionique et du modèle du cristal moléculaire.

### 2) Le modèle du cristal parfait n'est qu'un modèle

Le modèle du cristal parfait suppose qu'il existe un ordre absolu : les atomes ou les ions occupent leurs positions idéales dans le réseau. Mais le cristal parfait n'existe pas en pratique : les cristaux réels comportent un grand nombre de défauts. Le but de cette activité est d'étudier certains de ces défauts.

Certaines propriétés des matériaux dépendent essentiellement de la structure et très peu des défauts (coefficient de dilatation linéaire, propriétés magnétiques et ferroélectriques).

D'autres, en revanche, sont fortement influencées par la nature et la concentration des défauts qu'ils contiennent (comportement sous contrainte, phénomène de diffusion et traitement thermique, conductibilité électrique, etc.).

#### Travail à réaliser

- ✓ Décrire la maille du cristal parfait de NaCl, identifier les ions tangents entre eux. Dessiner la maille conventionnelle.
- ✓ Ecrire l'équation de formation d'un défaut de Schottky dans un cristal réel de NaCl. Dessiner la maille conventionnelle présentant un défaut de Schottky. La masse volumique réelle de NaCl peut-elle rendre compte des défauts de Schottky ?
- ✓ Identifier et exposer en détail les propriétés particulières d'un cristal réel de NaCl présentant des défauts de Schottky en les comparant à celles d'un cristal parfait.

#### Document 1 : Les Défauts Ponctuels

D'après <http://mon.univ-montp2.fr/claroline/>

Ce sont des défauts sans dimension qui ont une taille de l'ordre de la distance interatomique.

Il existe trois types de défauts ponctuels :

- les lacunes
- les interstitiels
- les atomes en substitution.

La présence de défauts ponctuels entraîne une distorsion locale du réseau cristallin et engendre un champ de contrainte dans un volume du cristal supérieur à celui du défaut lui-même.

- Les Lacunes :

Ce défaut correspond à un site atomique inoccupé dans la structure.

- Les Interstitiels :

Ce sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome en insertion est lui-même un atome du réseau cristallin, on parle d'auto-interstitiel. Les défauts interstitiels jouent un grand rôle dans la constitution des alliages.

- Atomes en Substitution

C'est un atome étranger qui se place à un nœud du réseau cristallin. Ce type de défauts joue également un rôle important dans la constitution des alliages.

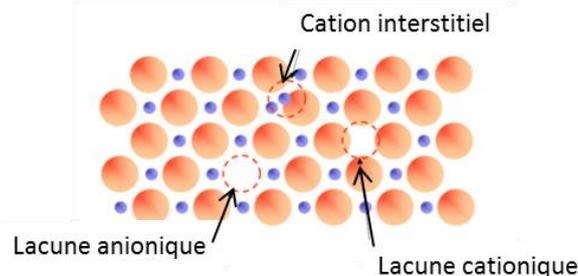


Figure 1 : défauts ponctuels dans un cristal

## Document 2 : Défauts de Frenkel et de Schottky

D'après <http://mon.univ-montp2.fr/claroline/>

Ces défauts correspondent à des sites, qui, normalement occupés dans le cristal parfait sont inoccupés dans le cristal réel. Dans les cristaux ioniques, la création de défauts doit préserver la neutralité électrique du matériau.

En conséquence, les défauts sont créés par paire de signes opposés. On distingue :

- Les défauts de Schottky constitués d'une lacune anionique et d'une lacune cationique
- Les défauts de Frenkel constitués d'une lacune (cationique ou anionique) et d'un ion (cation ou anion).

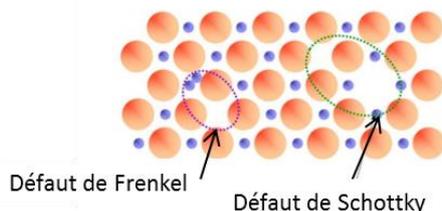
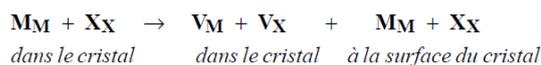


Figure 2 : défauts de Frenkel et de Schottky

## Document 3 : Notation d'un défaut de Schottky

D'après <http://cataloguedescours.chimie-paristech.fr/> et Chimie inorganique (James E. Huheey, Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter, édition De Boeck).

Ces défauts, appelés lacunes, sont représentés par V (pour Vacancy en anglais). Dans un cristal stœchiométrique MX, la formation de lacunes se fera simultanément dans le sous réseau anionique et cationique. Elle se caractérise par le départ vers la surface des atomes correspondants. Ce processus schématisé sur la figure ci-après s'écrit de la manière suivante :

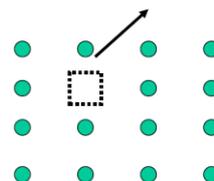


Cette équation se lit « un cation dans un site cationique + un anion dans un site anionique donne une vacance dans un site cationique + une vacance dans un site anionique + un cation dans un (nouveau) site cationique + un anion dans un (nouveau) site anionique.

Un anion X et un cation M du cristal quittent leur position normale pour migrer à la surface, laissant leurs sites vides symbolisés par  $V_X$  et  $V_M$ . Les indices correspondent à l'entité qui occupe le site dans le cristal parfait. Il est à noter que la formation des lacunes correspond à une augmentation du nombre de sites cristallins. En éliminant, de part et d'autre de la flèche,  $M_M$  et  $X_X$ , puisqu'ils appartiennent au même cristal, la réaction dite quasichimique de formation de ces défauts peut alors s'écrire :



Ce type de défaut est observé dans NaCl, TiO, BeO, CaO, SrO, CsCl (I, Br).



Un atome quitte sa position normale pour se placer en position superficielle en laissant une lacune

## Document 4 : données de certains cristaux réels

On considère une famille de solides ioniques pour lesquels les anions occupent un réseau cfc et les cations occupent les sites octaédriques de la maille.

Composé	a (pm)	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )
NaCl	564,0	2170
FeO	430,7	5750
SrTe	666,0	4830

Masses molaires des éléments (g.mol<sup>-1</sup>) O : 16,00 ; Na : 22,99 ; Cl : 35,45 ; Fe : 55,85 ; Sr : 87,62 ; Te : 127,60

### Document 5 : les centres colorés

D'après <http://cataloguedescours.chimie-paristech.fr/> et Chimie inorganique (James E. Huheey, Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter, édition De Boeck).

Ils ont été découverts en 1938 en étudiant des halogénures alcalins, notés MX. Ils acquièrent une forte coloration attribuée à des défauts que l'on appellera centre F (de l'allemand Farbe = couleur).

- **Obtention d'un centre coloré :**

- ✓ Ajout d'un excès d'atome alcalin au cristal (par exemple introduction d'un excès de l'ion métallique par chauffage du cristal dans la vapeur du métal alcalin).
- ✓ Au contact du cristal, le métal alcalin s'ionise : le cation alcalin  $M^+$  occupe une lacune du réseau, alors que l'électron est piégé par un site, qui était initialement occupé par un ion halogénure  $X^-$ . L'électron ainsi piégé peut absorber de la lumière visible et le cristal devient coloré.
- ✓ Le composé peut alors être considéré comme un composé non stœchiométrique  $M_{1+\square}X$  (avec  $\square$  très petit) ou comme une solution diluée « d'électrure de sodium ».

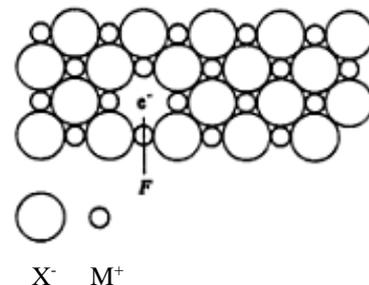
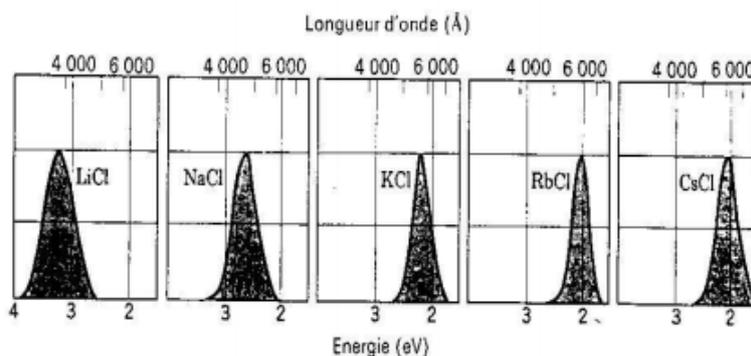


Figure 3 : un centre coloré dans un cristal de type MX

- **Spectres d'absorption des halogénures alcalins présentant des centres F** (les longueurs d'onde sont données en angstrôm : 1 angstrôm =  $1.10^{-10}$  m) :



Couleur des centres F dans les halogénures alcalins

	Chlorures		Bromures		fluorures	
	$\lambda$ (nm)	couleur	$\lambda$ (nm)	Couleur	$\lambda$ (nm)	couleur
Li	388	Jaune vert	459	Orange	225	----
Na	459	Jaune-orange	539	Pourpre	344	----
K	563	Violet	620	Bleue-vert	459	
Rb	620	Bleue-vert	689	Bleue-vert	----	----

Figure 4 : couleur des cristaux d'halogénures d'alcalins présentant des centres F

**Document 6 : conduction ionique dans un cristal réel**

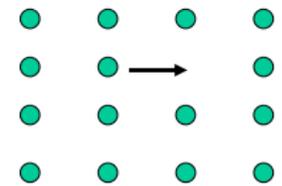
D'après <http://cataloguedescours.chimie-paristech.fr/>

Un des aspects les plus importants des défauts ponctuels est qu'ils permettent le déplacement des atomes ou des ions dans la structure. La présence de défauts ponctuels permet d'imaginer comment les atomes peuvent se déplacer par diffusion dans le réseau d'où l'existence de conductivité ionique (c'est à dire transport des ions sous l'effet d'un champ électrique extérieur).

❑ **Mécanisme par saut (ou lacune) :**

Le mécanisme par lacune peut être envisagé pour témoigner du mouvement des ions à travers un réseau. Dans le mécanisme par lacune, un ion peut sauter de sa position normale dans le réseau vers un site voisin équivalent mais vacant. On peut considérer de manière équivalente le mouvement de la lacune.

**Le mécanisme par lacune**



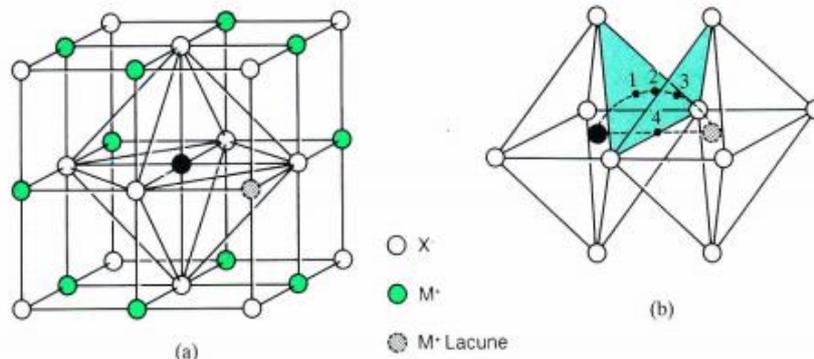
❑ **Application au chlorure de sodium NaCl :**

Le chlorure de sodium est caractérisé par des défauts de type Schottky (lacunes). Les ions mobiles sont les ions de sodium Na<sup>+</sup> car ils sont de plus petite taille donc plus mobile que les ions chlorure.

Considérons la structure de type NaCl présentant les sites octaédriques pour les ions sodium, comme présenté au milieu de la maille ci-dessous. Pour aller du centre de la maille vers un site adjacent vacant, l'atome de sodium dispose de deux chemins possibles marqués en pointillés sur la figure ci-dessous.

- le chemin (4) : C'est le chemin le plus direct cependant le plus improbable car cela exige que le sodium passe entre deux ions Cl<sup>-</sup> en empilement compact, donc très proches l'un de l'autre. Ce qui représente un coût énergétique considérable.

-le chemin (1) →(2) → (3) : Ce chemin passe d'abord par l'une des faces triangulaires de l'octaèdre [point (1)], suivi d'un passage par l'interstice octaédrique [point (2)] et finalement passage par une autre face triangulaire avant d'arriver sur le site octaédrique vacant.



**Figure 5 : conduction par saut dans le cristal NaCl**

❑ **Valeurs de conductivités ioniques :**

Les valeurs typiques de la conductivité électrique sont données dans le tableau ci-contre :

En général, la conductivité des solides ioniques est faible en raison de la difficulté de déplacement des porteurs dans le réseau cristallin. De plus, la conductivité est liée à la concentration de défauts. Plus la température est élevée et plus la concentration de défauts est importante.

Le chlorure de sodium à 800 °C présente une conductivité  $\sigma$  de  $10^{-3} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ; tandis qu'à l'ambiante cette conductivité n'est que de  $10^{-12} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

	Matériaux	$\sigma(\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$
<b>Conducteurs ioniques</b>	Cristaux ioniques	$< 10^{-16}$ à $10^{-2}$
	Électrolytes solides	$10^{-1}$ à $10^3$
	Électrolytes forts (liquides)	$10^{-1}$ à $10^3$
<b>Conducteurs électroniques</b>	Métaux	$10^3$ à $10^7$
	Semi-conducteurs	$10^{-1}$ à $10^4$
	isolants	$< 10^{-10}$