

CHAPITRE I : STRUCTURE DES MATERIAUX SOLIDES

CHAPITRE I : STRUCTURE DES MATERIAUX SOLIDES

INTRODUCTION

L'observation des matériaux nous conduit à distinguer trois états fondamentaux de la matière: gazeux, liquide et solide. La forme sous laquelle se trouve la matière est déterminée par les interactions entre ses particules constitutives (atomes, molécules ou ions).

-L'état gazeux : un gaz est constitué par un ensemble de molécules ne possédant pas de forces de liaison suffisantes pour réaliser un ordre à courte ou à longue distance : c'est l'état le plus désordonné.

-L'état liquide : le liquide n'a pas une forme propre. Il est très aisément déformable mais pratiquement incompressible. Les molécules sont liées entre elles par des liaisons de van der Waals et éventuellement des liaisons d'hydrogène selon la nature des composants. Mais ils peuvent réaliser un ordre à courte distance.

-Etat solide : un solide est caractérisé par une absence de mobilité des atomes, il se présente sous une forme rigide, de volume fixe, difficilement déformable et pratiquement incompressible. Suivant la répartition des atomes dans le solide, il est possible de définir deux classes: les solides cristallins et les solides amorphes.

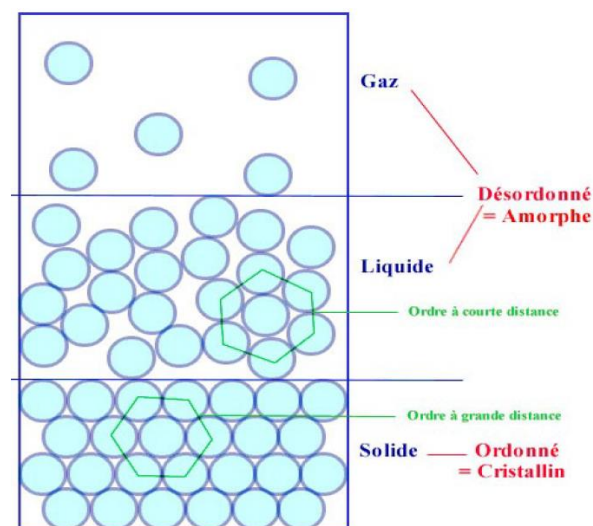


Figure I-1 : Schéma représentant les trois états de la matière.

I.1 STRUCTURES DES SOLIDES

I.1.1 Solides amorphes

Un solide amorphe est un composé dans lequel les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance. Ces solides sont généralement obtenus par un refroidissement rapide à partir de la phase liquide correspondante. L'état amorphe est aussi appelé état vitreux, car lorsqu'ils sont dans cet état, les matériaux sont fragiles et transparents.

I.1.2 Solides cristallins

En revanche, dans les solides cristallins, la position des atomes présente une périodicité parfaite dans toutes les directions de l'espace. Ces derniers est l'assemblage de parallélépipèdes tous identiques, accolés par leurs faces, sans laisser de vides. Une triple périodicité est observée suivant les arêtes de ces parallélépipèdes, appelés mailles élémentaires. Ces solides, désignés sous le terme de cristaux périodiques présentent donc un ordre à longue portée.

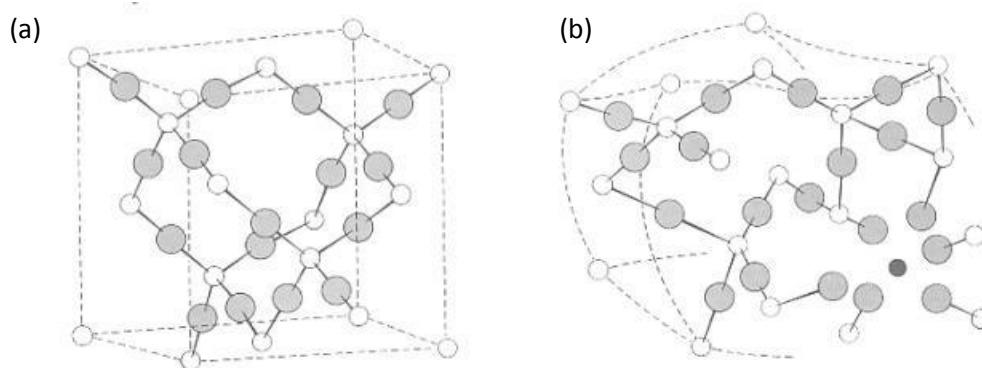


Figure I-2 : Structure de SiO_2 (a) cristallin, (b) amorphe.

Selon les matériaux cristallins on peut trouver d'autre types de cristaux par exemple un monocristal et polycristal.

a) Un monocristal : ou matériau monocristallin est constitué d'un unique cristal tel que l'arrangement des atomes (des ions) est ordonné et la répartition atomique présente une périodicité dans l'espace.

b) Un polycristal : ou matériau polycristallin est formé d'un agrégat de cristallite ou grains, c'est-à-dire d'un ensemble de monocristaux.

I.2 L'ÉTAT CRISTALLIN (idéal/réel)

Un cristal idéal peut être construit par une répétition régulière d'unités structurales identiques dans tout l'espace. Dans les cristaux les plus simples comme le cuivre, l'argent, le fer, l'aluminium et les alcalins, l'unité structurale contient un seul atome. Mais la plus petite unité structurale d'un cristal peut également être constituée d'un grand nombre d'atomes ou de molécules.

Les structures réelles sont toutes plus ou moins désordonnées, mais certains désordres permettent de définir une structure moyenne parfaitement ordonnée. En effet, dans une structure réelle, l'agitation thermique des atomes fait que ceux-ci vibrent autour de positions moyennes : la symétrie de translation dans un cristal est réalisée seulement pour la moyenne temporelle de la structure. On peut aussi envisager le désordre chimique: les positions atomiques forment effectivement un système périodique mais l'occupation des sites par divers types d'atomes peut être plus ou moins aléatoire qui provoque la naissance de défauts au niveau de cristal, il existe différents types de défauts classés suivant leur dimensionnalités.

I.3 DEFAUTS CRISTALLINS

I.3.1 Défauts ponctuels

Lorsqu'un défaut existe à l'échelle d'un atome, on parle alors d'un défaut ponctuel. Les défauts ponctuels usuels sont les impuretés chimiques, les sites vacants du réseau et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau. Il peut se présenter sous trois types :

a- Défaut de Schottky : on l'appelle aussi **Lacunes**, il est constitué par l'absence d'un atome en une position qui devrait normalement être occupée.

b- Défauts Interstitiel : c'est la présence d'un atome situé à une place inhabituelle entre les autres atomes d'un cristal, cet atome peut être un atome étranger au cristal, ou un atome provenant du cristal lui-même.

c-Défauts de Frenkel : un atome est transféré d'un site du réseau à une position interstitielle, position normalement non occupée par un atome. On l'appelle aussi un défaut par substitution.

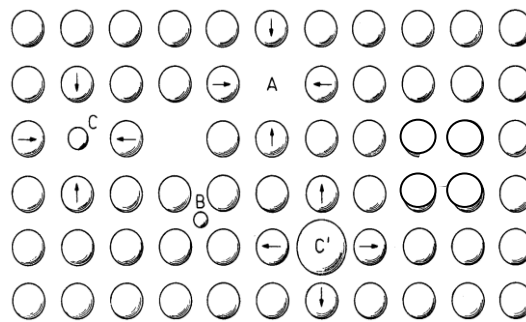


Figure I-3 : Types de défauts ponctuels dans un cristal: (A) lacune (*défaut de Schottky*) ; (B) atome étranger interstitiel; (C, C') atomes étrangers en substitution (*défauts de Frenkel*).

I.3.2 Défauts linéaires (Dimension 1) – Les dislocations

Une dislocation est un défaut linéaire correspondant à une discontinuité sans la succession périodique des mailles cristallines. Il existe deux types de dislocation : les dislocations -coin- et dislocations -vis-.

a) Dislocation coin : il s'agit de l'insertion d'un demi-plan atomique dans un cristal réel. Autour de la ligne de dislocation AB le cristal est distordu. Le déplacement des atomes est effectué dans une direction perpendiculaire à la ligne AB.

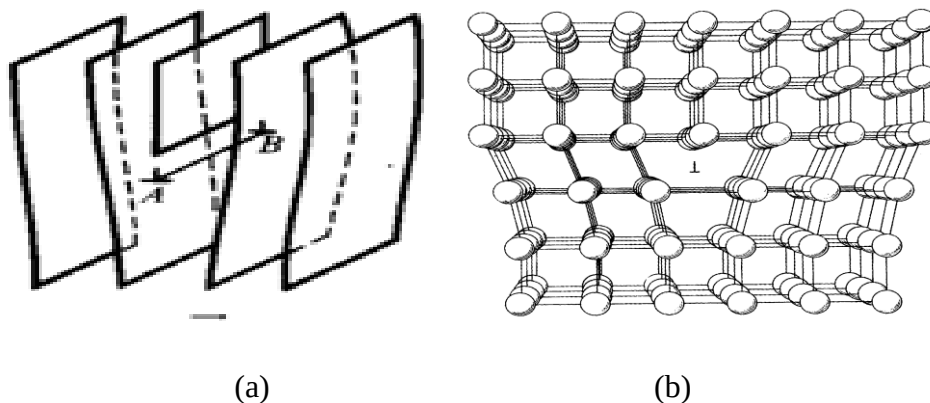


Figure I-4 :(a) dislocation coin, (b) vue en perspective de la structure d'une dislocation-coin dans un cristal a réseau cubique (d'après **Kittel, 1976**). La ligne de dislocation se trouve au centre du dessin dans un plan perpendiculaire à la ligne de dislocation.

b) Dislocation vis : Elle correspond à une discontinuité sous forme d'un cisaillement dans l'empilement des atomes selon une translation du réseau, mais ce cisaillement n'apparaît pas sur toute la dimension du cristal. La ligne de dislocation est parallèle à la direction du cisaillement.

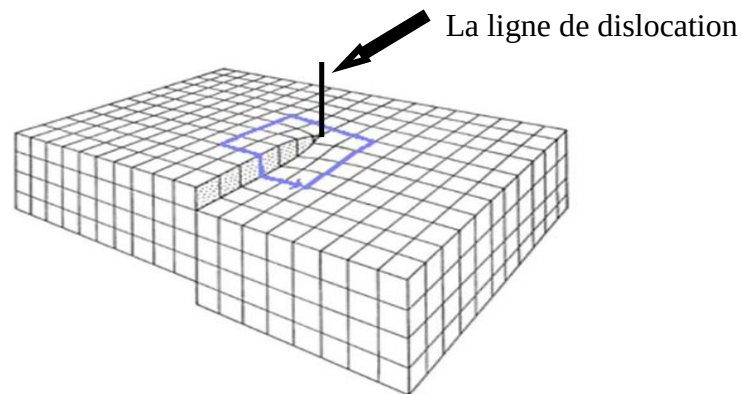


Figure I-5 : Défaut linéaire -dislocation vis-.

c) **Dislocation mixte** : la dislocation coin et dislocation vis sont deux cas extrêmes. la réalité correspond généralement à une combinaison des deux : on parle de la dislocation mixte (fig. I-6).

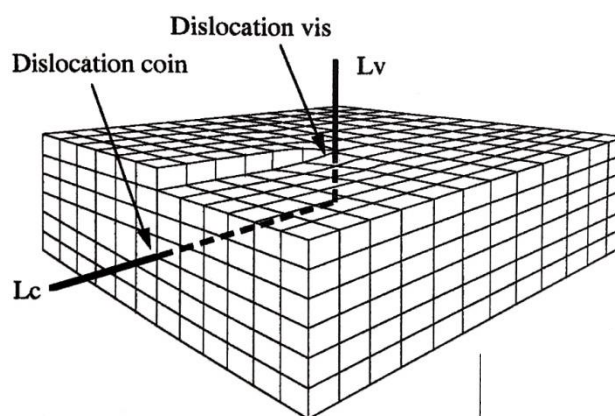


Figure I-6 : Dislocation mixte (dislocation vis et dislocation coin).

I.3.3 Défauts plans (Dimension 2) ou défaut surfacique

a) **Joint de grains et joint de phases** : la quasi-totalité des solides cristallins est constituée d'un agglomérat de cristaux ou grains accolés avec des orientations différentes. La taille des grains varie de quelques microns à quelques millimètres suivant les conditions d'élaboration. Si ces cristaux sont de nature identique, leur surface d'accolement est appelée joint de grains. Si les cristaux sont de nature différente, leur surface d'accolement est appelée joint de phases.

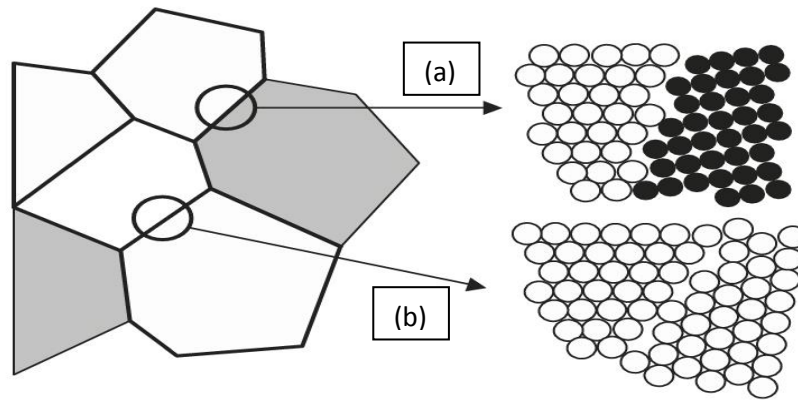


Figure I-7 : Défaut surfacique (a) joint de phases, (b) Joint de grains.

b) Joint de macle : une macle est une association de deux ou plusieurs cristaux identiques qui sont accolés de façon que l'un soit le miroir de l'autre. Le plan miroir (élément de symétrie) est appelé plan de macle.

I.3.4 Défauts volumiques (Dimension 3)

a) Pore : cavité fermée à l'intérieur d'un cristal ou d'un polycristal.

b) Inclusion : particule d'un solide de nature différente emprisonnée à l'intérieur du solide principal.

c) Précipité : particule solide de petite taille entièrement enrobée à l'intérieur d'un grain qui constitue sa matrice. En général les précipités apparaissent dans un cristal à l'issue de réactions à l'état solide.

I.4 STRUCTURE DES EDIFICES METALLIQUES

I.4.1 La liaison métallique

Les éléments métalliques s'ionisent facilement (1 à 3 électrons sur la couche externe, faiblement liés au noyau), la mise en commun d'un ou de plusieurs électrons dans un nuage «délocalisé», forment la liaison métallique. Les métaux sont donc un assemblage d'ions positifs dans un «gaz d'électrons » qui assure leurs conductivités électrique et thermique élevées. La liaison métallique « pure » ne se rencontre que pour les métaux normaux (alcalins, alcalino-terreux) où elle est assez faible. Pour les métaux de transition, les ions sont beaucoup plus rapprochés et l'interaction entre les sous-couches incomplètes crée une composante covalente, qui renforce la liaison parfois de manière considérable. La liaison métallique n'est pas dirigée et conduit à des assemblages compacts, souvent à symétrie élevée.

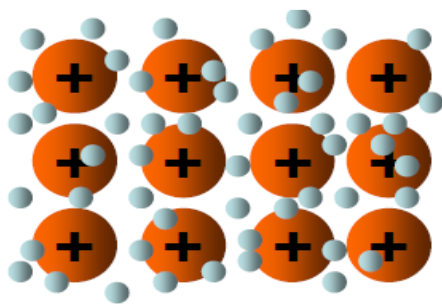
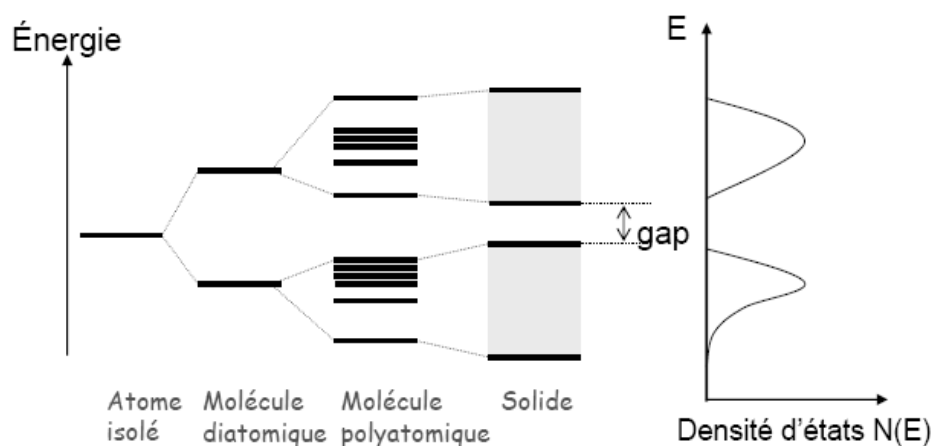


Figure I-8 : Schéma de liaisons métalliques.

I.4.2 La Théorie des bandes

Lorsque N atomes sont réunis dans un solide, le principe de Pauli requiert que seulement deux électrons occupent un même niveau d'énergie. Il se crée donc une bande d'énergie au niveau de chaque orbitale.



Dans les solides, plus les électrons sont près du noyau, plus les niveaux d'énergie des électrons forment une bande étroite appelé **bande interne**. Les niveaux d'énergie des électrons de valence forment des bandes plus larges appelées **bandes de valence**. Lorsque les électrons sont excités, ils occupent la **bande de conduction**. L'énergie supérieure de la bande de valence et l'énergie inférieure de la bande de conduction sont désignés respectivement par E_v et E_c . La **bande interdite**, E_g , est la largeur de bande qui sépare la bande de valence et la bande de conduction ($E_c - E_v$).

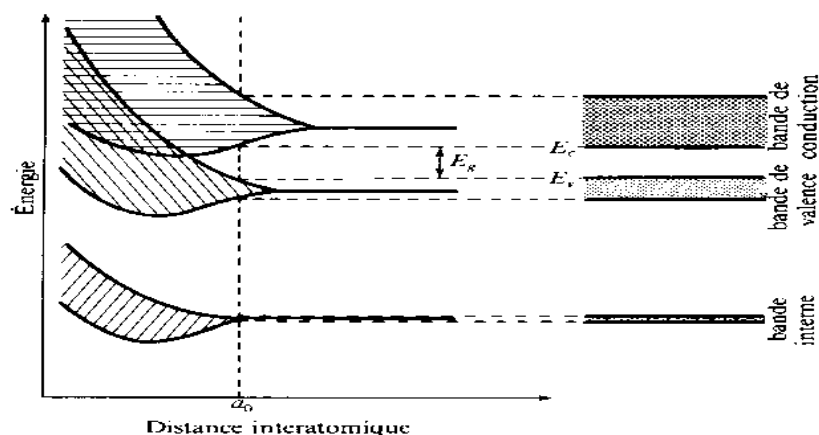


Figure I-9 : Représentation de différentes bandes d'énergie.

I.4.3 Application à la conductivité des métaux et des semi-conducteurs

Tous les solides contiennent des électrons. La question importante au sujet de la conductivité électrique est de savoir comment les électrons réagissent face à un champ électrique appliqué. Selon la mobilité des électrons et le remplissage de la bande de conduction, on distingue trois types de matériaux :

I.4.3.1 Les isolants

Dans un cristal où la bande d'énergie est entièrement pleine et la bande de conduction vide, ainsi le gap d'énergie est grand par exemple 10 eV. Donc aucun électron ne peut se déplacer vers la bande de conduction en présence d'un champ électrique, alors le cristal se comporte comme matériau isolant.

I.4.3.2 Les semi-conducteurs

Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet la vibration des atomes autour de leurs positions d'équilibre. Selon l'intensité des liaisons covalentes, certains électrons acquièrent suffisamment d'énergie de vibration pour se libérer de la liaison et pour circuler librement dans le cristal. Ces électrons participent alors à la conductibilité. Pour les matériaux semi-conducteurs la bande de conduction est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV).

I.4.3.3 Les métaux

Les métaux possèdent des couches de valence non complètes et leurs électrons peuvent acquérir, sous l'effet d'un champ électrique, une énergie cinétique suffisante pour passer à des niveaux d'énergie supérieure qui résulte de l'absence de la bande interdite. Les métaux sont donc des **conducteurs électriques**.

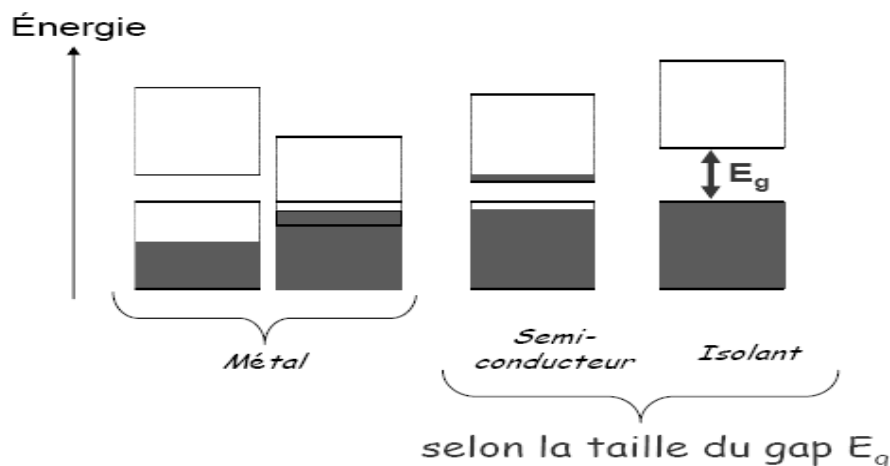


Figure I-10 : Classification des matériaux selon la conductivité.

I.4.4 Structure métallique

Les structures métalliques sont caractérisées par un arrangement régulier et périodique d'atomes (de cations) suivant un schéma cristallin et entouré d'un nuage d'électrons de valence agités de mouvements très rapides. En moyenne la liaison métallique est plus faible qu'une liaison de covalence. Il s'agit d'une liaison délocalisée sur l'ensemble du cristal. On peut citer quelques types de structures métalliques fréquentes telles que :

Il en résulte trois structures principales:

- Cubique à faces centrées (F) : Mo, F, Cr, V.
- Hexagonale compact (HC) : Al, Fe, Co, Ni, Cu, Pb.
- Cubique centrée (I) : Be, Mg, Zr, Ti.

NB : Plus de détails seront présentés par la suite dans le chapitre III (structures métalliques).

I.4.5 Les alliages

La notion d'alliage était initialement réservée aux métaux. De manière classique, un alliage est un matériau à caractère métallique combinant un ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Cette notion, qui est actuellement en pleine évolution, est progressivement étendue aux autres matériaux (céramiques, polymères), et on définit maintenant un alliage comme une combinaison d'atomes, d'ions, ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés sont différentes de celles des constituants. Un alliage est généralement composé de plusieurs phases de taille microscopique ayant une composition et une structure différente qui contribuent de manière synergique aux propriétés du matériau. Un exemple bien connu d'un alliage métallique à deux phases est

celui des aciers au carbone. Si on prend comme exemple un mélange de 99,2% Fe et 0,8% C (% pds), on obtient un matériau dont les grains sont formés de lamelles minces alternées de Fe_α ductile et de carbure de fer Fe_3C dur qui constituent les deux phases du matériau (fig. I-11). L'ensemble peut donner naissance à un acier à haute résistance mécanique (câble de téléphérique par exemple).

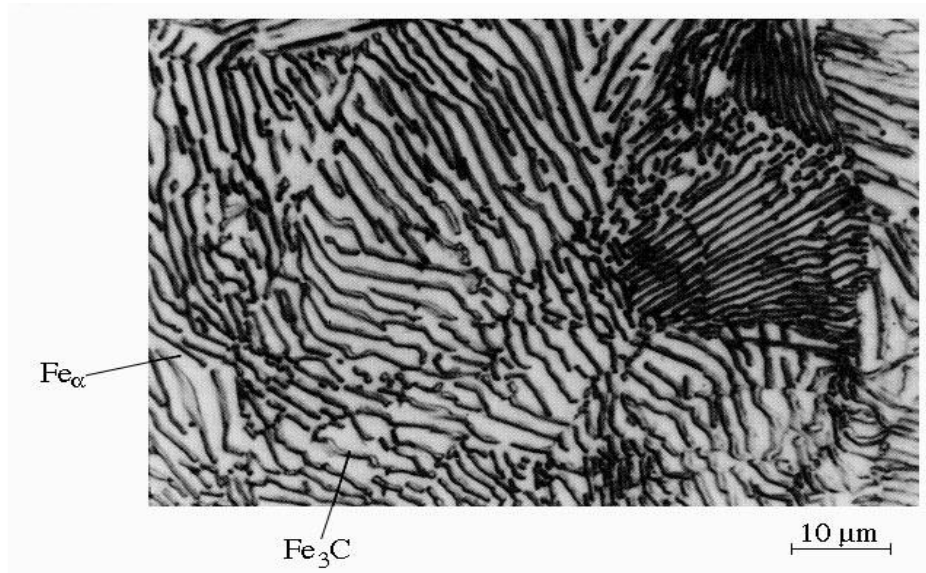


Figure I-11 : Microstructure d'un acier au carbone (0,8 % pds C) vue au microscope optique. Celle-ci est formée de lamelles de Fe_α et de Fe_3C . L'ensemble est appelé **perlite**.

Dans le domaine des céramiques, une combinaison de quatre éléments (par exemple Si, Al, O, N) donne des alliages du type «Sialon» constitués de deux composés chimiques différents, Si_3N_4 et Al_2O_3 . Ces matériaux, qui constituent le domaine des céramiques avancées, sont destinés à remplacer dans le futur certains alliages métalliques pour les utilisations à haute température. Les alliages de polymères constituent un domaine assez récent et toujours en développement. En alliant une phase organique à module d'élasticité élevé à un élastomère, on obtient un thermoplastique dur et résilient, utilisé par exemple pour la fabrication de boîtiers de téléphones.

I.4.6 Solutions solides

L'expérience quotidienne permet de comprendre, de manière intuitive, le phénomène de dissolution de substances solides dans les solvants. Quoique plus difficile à saisir, la notion de solubilité d'un solide dans un autre solide est un cas entièrement analogue. Le mélange de deux éléments A et B à l'état solide forme une solution solide dont l'élément mineur est le

soluté. Dans le cas de solution solide cristalline, on parle de solution si la structure de la phase formée par le constituant principal A n'est pas modifiée par l'adjonction du soluté B, bien que la composition chimique globale soit différente. Il existe deux types de solutions solides : des solutions solides d'insertion et des solutions solides de substitution.

- a) **Des solutions solides de substitution** : elles sont les plus nombreuses. Les atomes B se substituent aux atomes A. Cette substitution se fait le plus souvent au hasard (solutions désordonnées) mais dans certains cas les atomes de B occupent des sites particuliers (solutions ordonnées). Si les rayons atomiques des deux types d'atomes sont voisins ($r_B \approx r_A$), les atomes B prennent la place d'atomes A dans le réseau cristallin de A; on obtient une **solution solide de substitution** (fig. I-12) :

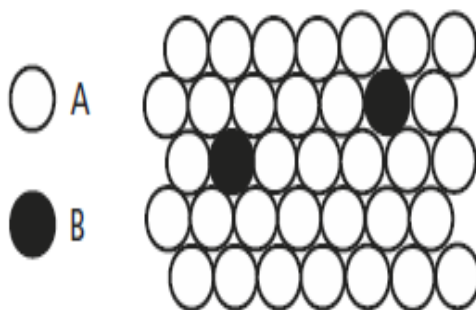


Figure I-12 : Schéma à deux dimensions d'une solution solide de substitution de B dans A.

- b) **Des solutions solides d'insertion** : Si $r_B \ll r_A$, les atomes B peuvent s'insérer dans les interstices ou sites interstitiels du réseau A, entre les atomes A en place; on obtient une solution solide d'insertion (fig. I-13). Les atomes de petite taille (H, B, C, N...) peuvent facilement se placer en solution solide d'insertion dans de nombreux réseaux cristallins.

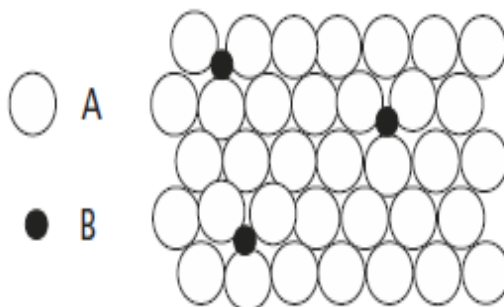


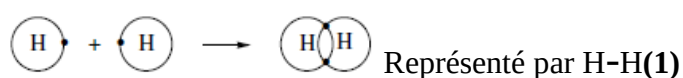
Figure I-13 : Schéma à deux dimensions d'une solution solide d'insertion de B dans A.

I.5 STRUCTURE DES EDIFICES ATOMIQUES ET MOLECULAIRES

I.5.1 La liaison covalente

La liaison covalente résulte de la mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons par deux atomes dont la couche électronique externe est incomplète. Cette paire devient commune aux deux atomes qui complètent ainsi leur couche électronique externe qui acquiert la configuration des gaz rares.

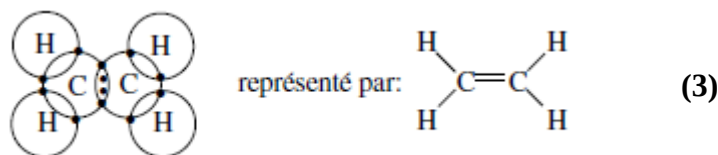
Dans le cas de la liaison covalente simple, les deux atomes mettent une paire d'électrons en commun. Ainsi, la molécule d'hydrogène H_2 est construite à partir de deux atomes d'hydrogène H:



La liaison covalente simple se représente par une barre. A partir d'un atome de carbone (quatre électrons dans la couche externe) et de quatre atomes d'hydrogène, on obtient la molécule de méthane:



Des liaisons multiples se forment lorsque plusieurs paires d'électrons sont mises en commun. C'est le cas de la liaison double carbone-carbone de l'éthylène qui fait intervenir deux paires d'électrons:



La valence en liaison covalente est égale au nombre d'électrons qu'un atome partage avec un ou plusieurs autres éléments. Ainsi, l'atome d'hydrogène qui partage un électron avec un autre atome d'hydrogène (1) ou avec un atome de carbone (2) est monovalent. Dans le méthane (2) qui met quatre électrons en commun avec quatre atomes d'hydrogène, le carbone est tétravalent de même que dans l'éthane (3).

La liaison covalente est également une liaison forte puisque elle permet de saturer la couche électronique externe des atomes.

I.5.2 La liaison hydrogène

Dans ce type de liaison (faible), un atome d'hydrogène est un maillon qui va lier deux atomes faisant chacun partie de deux molécules distinctes, ou de deux polyèdres distincts. Elle apparaît entre deux atomes très électronégatifs : O, N, F... . Pour former une liaison d'hydrogène, il faut :

- 1) un atome électronégatif lié à l'atome d'hydrogène par une liaison covalente polarisée pour former le groupe X-H (X= O, N, F), appelé groupe donneur de liaison hydrogène.
- 2) Un second atome électronégatif qui doit posséder une fraction de charge négative et une paire d'électron libre ; il est appelé accepteur de liaison hydrogène.

Lorsqu'un atome d'hydrogène est engagé dans une telle liaison, il y a délocalisation de l'unique électron de **H** vers l'atome donneur très électronégatif. Les interactions de l'atome d'hydrogène avec les atomes électronégatifs sont très dissymétriques : liaison covalente polaire avec l'atome donneur et interaction électrostatique avec l'atome accepteur. Cette dissymétrie apparaît dans le symbole d'écriture de la liaison : par exemple, O-H...O. L'atome d'hydrogène n'est jamais situé au milieu du segment. On la retrouve dans l'eau, la glace, les sels hydratés, les polymères organiques (acides...) et inorganiques (notamment les liants hydrauliques tels que les ciments).

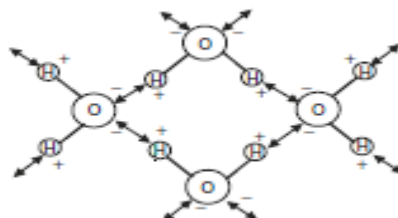


Figure I-14 : Liaisons-hydrogène entre molécules d'eau H₂O dans la glace.

I.5.3 Liaison van der Waals

Les liaisons de van der Waals sont faibles : elles mettent en jeu des énergies de l'ordre de 5 à 10% de celles des liaisons hydrogène. Elles jouent cependant un rôle très important en assurant la cohésion des composés neutres ou polaires. Elles s'établissent à plus grande distance que les liaisons hydrogène. On les trouve dans les polymères organiques, la cristallisation des gaz rares à très basse température, entre les feuillets silicatés des argiles et entre les feuillets de graphite.

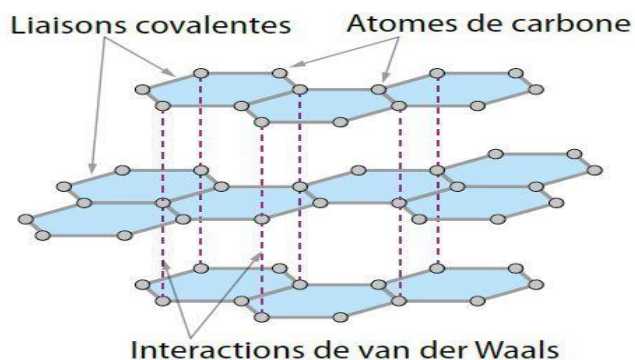


Figure I-15 : Liaisons de van der Waals entre les feuillets de graphite.

I.5.4 Les cristaux covalents

Les cristaux covalents sont formés par liaison de métalloïdes (éléments non métalliques : C, B, N...) ou de métalloïde avec quelques métaux peu électropositifs (SiC, SiO₂...). Les liaisons sont des liaisons covalentes très fortes, construites sur des orbitales s et p, en général hybridées sp³ ou sp². Ces cristaux ont une conductibilité électrique et ioniques faible et une grande dureté.

Il existe trois types de cristaux macromoléculaires covalents:

- **les macromolécules linéaires ou unidimensionnelles** comme par exemple le soufre « mou », PdCl₂, CuCl₂, CuBr₂, de nombreux polymères... Les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons de Van der Waals ou par des liaisons hydrogène.

Exemple : Le soufre « mou » est une variété instable formée de chaînes très longues d'atomes de soufre, liées entre elles par des forces de Van der Waals.



Figure I-16 : Structure en chaînes (S_∞) du soufre « mou ».

- **les macromolécules bidimensionnelles ou planes** avec des structures en feuillets, par exemple le graphite.

Exemple : Le carbone présente plusieurs variétés allotropiques: les plus célèbres étant le graphite et le diamant. La variété graphite cristallise dans une structure lamellaire (fig. I-17),

constituée par des feuillets régulièrement espacés. Dans ces feuillets les atomes de carbone sont hybridés sp^2 . Ils sont disposés aux sommets d'hexagones réguliers de côté $1.42 \text{ \AA}$.

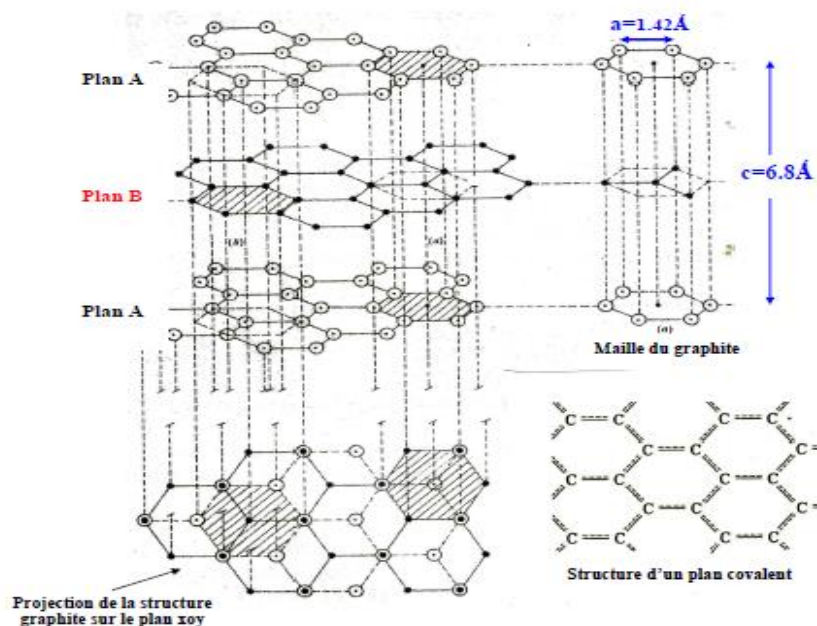


Figure I-17 : Réseau du carbone graphite.

Deux feuillets consécutifs sont décalés de telle façon que trois atomes d'un cycle se projettent sur des carbones du plan voisin B; les trois autres atomes se projettent aux centres de trois hexagones voisins (structure de type A-B-A). Il existe aussi une structure avec un double décalage A-B-C-A. La distance entre deux feuillets est égale à $3.4 \text{ \AA}$. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons de Van der Waals. La structure du graphite peut aussi être décrite par une maille hexagonale (fig. I-17).

Le graphite est un composé noir et de clivage facile entre plans graphitiques. Sa structure lamellaire à faibles interactions entre feuillets, explique sa faible masse volumique (2.22 g/cm^3), sa faible dureté, son clivage facile et ses propriétés lubrifiantes.

- **les macromolécules tridimensionnelles**, se développant dans les trois directions de l'espace comme par exemple: le diamant, le silicium, le germanium...

Exemple : le diamant est la forme stable du carbone à haute température et haute pression. D'un point de vue thermodynamique, il est métastable à température et pression ambiantes.

Dans le diamant, tous les atomes de carbone sont hybridés sp^3 et forment quatre liaisons covalentes localisées. Il n'y a pas d'électrons libres: le diamant est un isolant.

La structure du diamant peut être décrite comme étant un empilement cubique à faces centrées d'atomes de carbone, avec en plus des atomes de carbone dans la moitié des sites tétraédriques en quinconce.

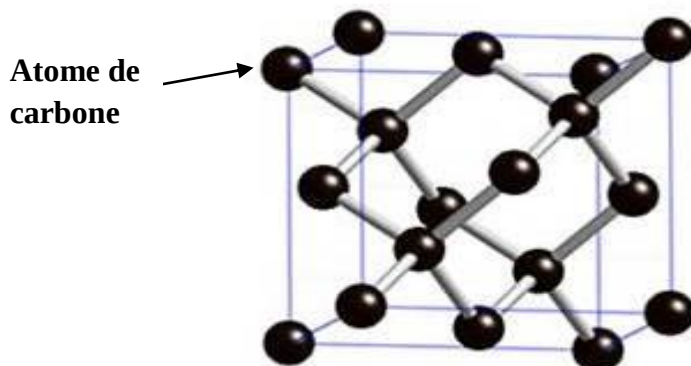


Figure I-18 : La maille élémentaire du diamant.

De nouvelles formes moléculaires du carbone ont été synthétisées dans les dernières décennies. Nous citons le fullerène C_{60} et les nanotubes de carbone.

-Le fullerène C_{60} : les 60 atomes du fullerène C_{60} présentent un agencement en forme (de ballon de football), Ils sont similaires au graphite, avec de feuillets composés d'anneaux hexagonaux liés, mais contenant des anneaux pentagonaux et parfois heptagonaux, ce qui empêche la feuille d'être plate.

-Les nanotubes de carbone : dans sa forme la plus simple, est un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses extrémités. On peut donc le considérer comme un petit cristal bidimensionnel enroulé sur lui-même. La direction suivant laquelle le feuillet de graphène s'enroule est variable, donnant lieu à différents types de nanotubes.

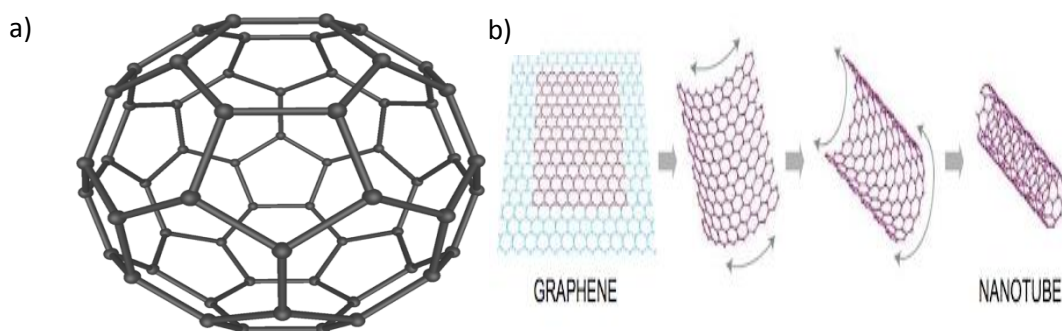


Figure I-19 : les deux formes allotropiques du carbone
a) le fullerène C_{60} , b) les nanotubes de carbone.

I.5.5 Les cristaux moléculaires

Dans les cristaux moléculaires, l'individualité de la molécule est conservée dans l'édifice cristallin. Les molécules (ce sont des atomes dans le cas des gaz inertes) sont liées entre elles par des liaisons de Van der Waals ou des liaisons hydrogène. L'énergie de cohésion est l'énergie qu'il faut fournir pour disperser les molécules individuelles et s'identifie à l'énergie de sublimation. Ces cristaux donnent des vapeurs formées de molécules stables. H_2 , O_2 , N_2 , S_8 , P_4 , les molécules des halogènes, les molécules organiques, cristallisent à basse température en cristaux moléculaires. Les points de fusion et d'ébullition sont bas (N_2 : respectivement 63K et 77K ; O_2 : 54.4K et 90K).

A basse température, les molécules ont des vibrations de faible amplitude sur leur site dans le réseau. Puis, à une température plus élevée, elles se mettent progressivement à tourner sur elles-mêmes. La température augmentant, l'amplitude des vibrations augmente jusqu'à ce que l'énergie d'agitation thermique soit suffisante pour que le cristal se disloque, les molécules étant plus indépendante et irrégulièrement disposées, quoiqu'elles restent sensiblement à la même distance les unes des autres : c'est la fusion.

Les structures des cristaux sont de basse symétrie lorsque les molécules sont compliquées : tricliniques, monocliniques ou orthorhombiques.

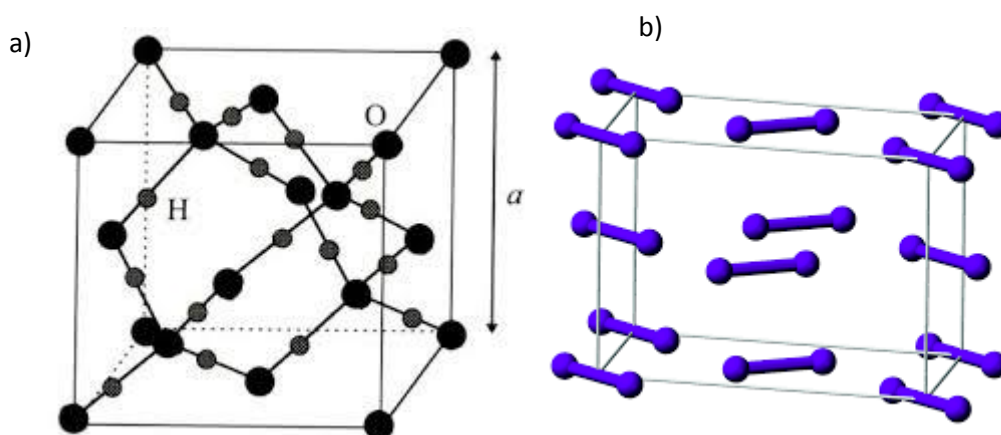


Figure I-20 : a) Structure moléculaire cubique de H_2O , b) Structure du diiode.

NB : Pour plus de détails sur la description des structures covalentes se référer au chapitre V (structure covalentes).

I.6 STRUCTURE ET GEOMETRIE DES EDIFICES IONIQUES

I.6.1 La liaison ionique

Lorsqu'il s'établit une liaison chimique entre un atome A très peu électronégatif et un atome B très électronégatif, il y a un transfert très important de charge négative de A vers B. On peut alors considérer que les atomes sont des ions A^{n+} et B^{n-} , et qu'ils sont liés essentiellement par des forces d'attraction électrostatique non dirigées.

Exemple de liaison NaCl : la liaison peut alors être représentée à l'aide d'un atome de sodium ayant perdu un électron (ion Na^+) et d'un atome de chlore ayant capté un électron (Cl^-). La liaison ionique résulte de l'interaction coulombienne entre les anions et les cations ainsi formée. Cette liaison est forte car elle stabilise fortement la structure électronique des atomes en saturant leur couche électronique externe.

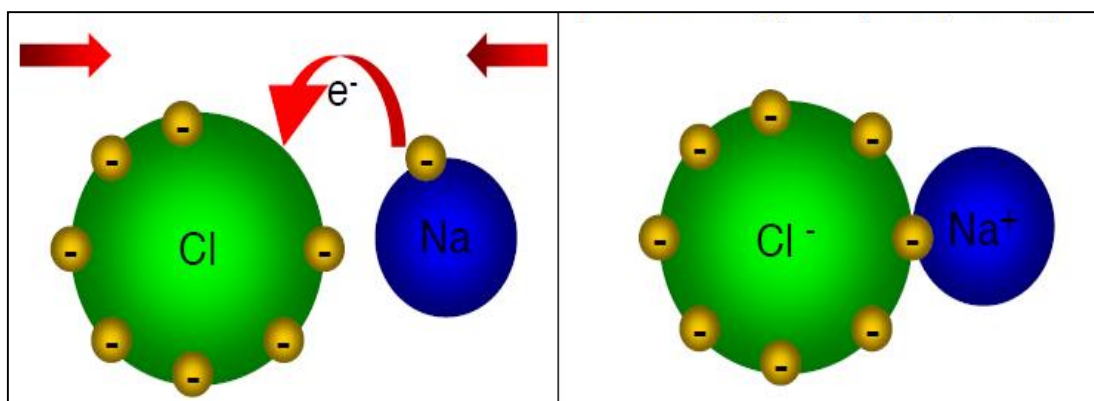


Figure I-21 : présentation de la liaison ionique.

Dans un solide cristallisé contenant uniquement des atomes A et des atomes B, un ion A^{n+} va s'entourer d'un certain nombre d'ions B^{n-} en fonction de la taille des ions A^{n+} et B^{n-} , et réciproquement. Physiquement cela signifie que, dans un cristal la tendance naturelle est d'atteindre la neutralité électrique locale.

I.6.2 Les cristaux ioniques

Les cristaux ioniques se présentent sous forme de deux réseaux décalés l'un par rapport à l'autre : le réseau des cations et le réseau des anions. La stabilité du cristal ionique exige que l'édifice solide possède l'énergie la plus faible possible, ce qui se traduit par la mise en contact du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé, l'ensemble restant électriquement neutre. Les représentants typiques des cristaux ioniques sont les halogénures

alcalins. Par exemple l'étude par diffraction des rayons X du chlorure de sodium montre des densités électroniques très faibles entre les noyaux (fig. I-21).

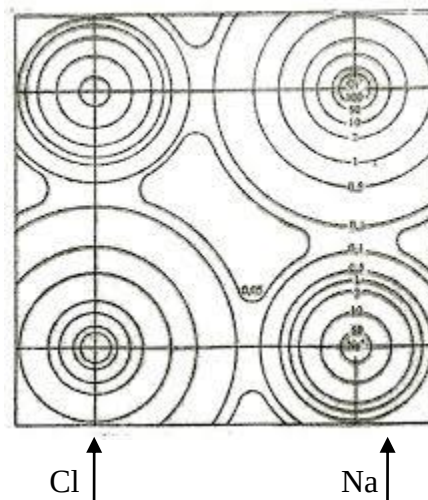


Figure I-22 : Densité de la distribution électronique

dans le plan de base de NaCl d'après des études aux rayons X.

Ces densités sont compatibles avec un transfert d'électrons du sodium vers le chlore prouvant ainsi l'existence d'ions.

Dans une structure ionique, il y a autour de chaque cation un polyèdre d'anions et les distances cation-anion sont généralement déterminées par la somme des rayons ioniques et par le nombre de coordination.

Pour les cristaux ioniques il existe de types de structures : structure AB par exemple NaCl, CsCl, ZnS blende, etc. et structure de type AB₂ : Fluorine CaF₂, Rutile TiO₂.

NB : Plus de détails sur structures ioniques seront abordés dans le chapitre IV.

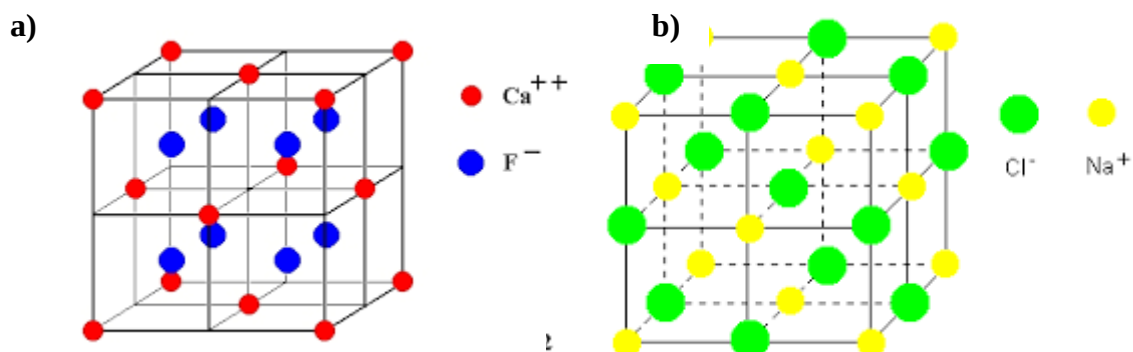
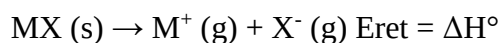


Figure I-23: a) structure de type AB₂ Fluorine CaF₂, b) structure de type AB Chlorure de sodium NaCl.

I.6.3 Energie réticulaire des cristaux ioniques

L'énergie réticulaire E_{ret} d'un solide ionique est l'enthalpie molaire standard ΔH° de la réaction de dissociation du solide en ions gazeux :



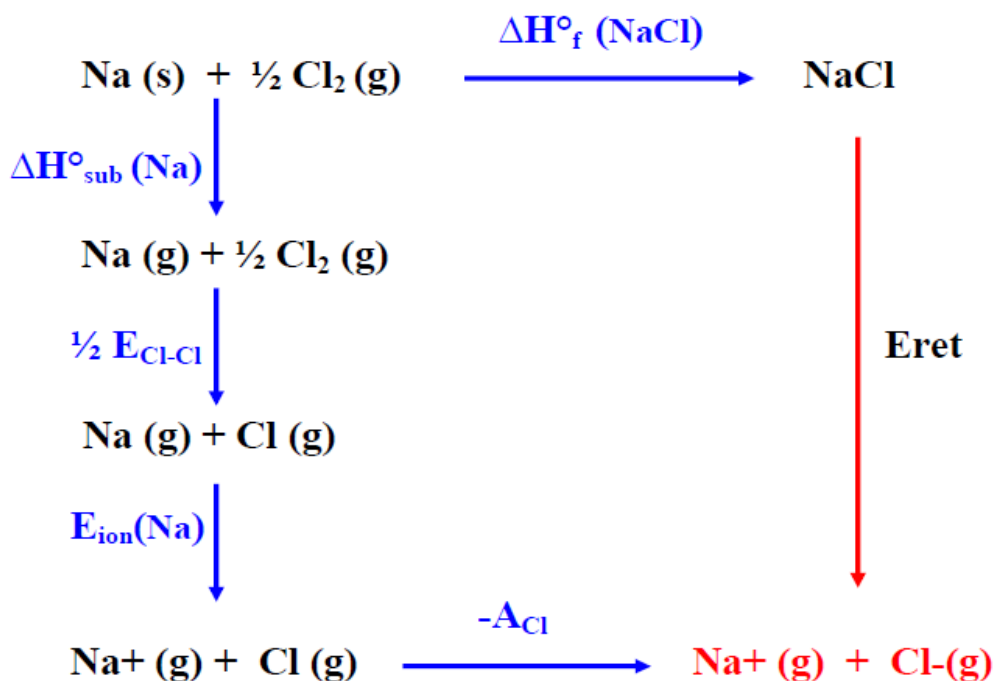
Les réactions de dissociation étant endothermiques, E_{ret} est positif ($E_{\text{ret}} > 0$).

Remarque: Certains auteurs définissent E_{ret} comme étant l'enthalpie molaire standard de la réaction inverse de la dissociation c'est-à-dire: $E_{\text{ret}} = -\Delta H^\circ$.

L'énergie réticulaire peut être déterminée par diverses méthodes, la méthode la plus utilisée est la méthode du cycle de Born-Haber :

Exemple: **NaCl**

Soit le cycle thermodynamique:



Loi de Hess: $\Delta H_{\text{ret}} = -\Delta H^\circ_f (\text{NaCl}) + \Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{Na}) + \frac{1}{2} E_{\text{Cl-Cl}} + E_{\text{ion}}(\text{Na}) - A_{\text{Cl}}$

$\Delta H^\circ_f (\text{NaCl})$: enthalpie standard de formation de NaCl = $-411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta H^\circ_{\text{sub}} (\text{Na})$: enthalpie standard de sublimation de Na = $109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$E_{\text{Cl-Cl}}$: énergie de liaison Cl-Cl = $240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$E_{\text{ion}} (\text{Na})$: énergie d'ionisation de Na = $496 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

A_{Cl} : affinité électronique de Cl = $348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D'où $\Delta H_{\text{ret}} = 788 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tableau I-1: Energie réticulaire de quelques solides ioniques.

(Valeurs expérimentales en kJ.mol^{-1})

CsCl	CsBr	CsI	TiCl	TiI
676	654	620	751	709

NaF	NaCl	KCl	CaO	FeO	AgCl
926	786	717	3401	3865	915

CaF₂	SrF₂	SrCl₂	BaF₂	PbF₂
2630	2492	2156	2352	2522

ZnO	AgI
3971	889

Le tableau I.2 rassemble quelques caractéristiques des quatre types de structures.

Tableau I.2 : Caractéristiques des divers types de structures.

TYPE	CARACTERISTIQUES	EXEMPLE	T _F (°C)
I O N I Q U E	-Ensemble de cations et d'anions -Lien ionique dû aux forces électrostatiques -Forte absorption en infrarouge -Cassant et dure -Un point de fusion élevé -Mauvaise conductibilité thermique -Faible conductivité électrique à basse température -bonne conductivité ionique à température élevée -structure compacte (forte coordinence)	NaCl CsCl	801 643
M E T A L L I Q U E	-Cations dans une mer d'électrons -Lien métallique du au partage communautaire des électrons -Structure macromoléculaire -Grande conductivité électrique -Grande conductibilité thermique -Grande malléabilité et ténacité -Pouvoir réflecteur généralement élevé -Eclat caractéristique -Température de fusion variable mais souvent élevé	Fer Sodium	1530 97.7
C O V A L E N T	-Constitution par des atomes -Lien de covalence du au partage d'électrons entre les atomes -Très dur et casant -Point de fusion élevé -Grande chaleur de sublimation -Inerte chimiquement -Faible conductivité électrique à basse température -Liaison fortes	Diamant Germanium	> 3000 958
M O L E C U L A I R E	-Assemblage de molécules (Van der Waals pour les solides moléculaires non polaires) -Pour les solides moléculaires polaires s'ajoutent les forces des ponts hydrogène -Basse température de fusion -Forte compressibilité -Non conducteurs -Faible densité du cristal -Il s'agit généralement de composés Organiques	Glace CH ₄ Argon	0 -184 -199.2

Remarque : en général, les composés ioniques, covalents et moléculaires sont de très bons isolants contrairement aux métaux qui sont des corps très bon conducteurs car constitués par un nuage électrique qui peut être mis en mouvement par un champ électrique.

