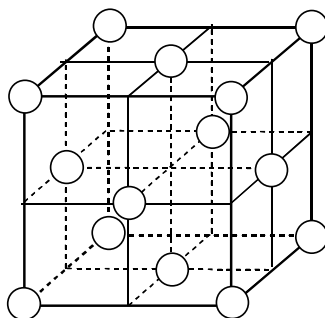

ESSENTIEL CRISTALLOGRAPHIE PCSI

Les solides parfaitement cristallisés peuvent être décrits comme étant la répétition d'un petit volume, appelé maille, dans les trois directions de l'espace. Une maille est décrite par la disposition des atomes (aux sommets, aux milieux des arêtes, aux centres des faces, au centre de la maille) et par un certain nombre de grandeurs numériques :

- Population : Chaque atome contribue à la population de la maille par la fraction de son volume qui y appartient. Ainsi les atomes aux sommets, partagés équitablement entre 8 mailles, contribuent pour $1/8$ à chacune d'entre elles. Les milieux des arêtes contribuent pour $1/4$, les centres des faces pour $1/2$.
- Coordinence : La coordinence d'un atome dans la maille est son nombre de plus proches voisins. Dans le cas de structures contenant plusieurs éléments, les coordinences peuvent prendre des valeurs différentes.
- Masse volumique : C'est la masse des atomes de la maille rapportée au volume total de la maille. Elle est égale à la masse volumique accessible par une mesure macroscopique.
- Compacité : Il s'agit du pourcentage du volume de la maille réellement occupé par des atomes. Pour un empilement d'atomes identiques, elle vaut au maximum 74 %, dans ce cas la structure est dite compacte.

La maille type dont l'étude complète est au programme de PCSI est la maille « cubique à faces centrées » (CFC). Les atomes sont disposés aux sommets, et aux centres des faces. On note a la longueur de l'arête de la maille, appelée « paramètre de maille ».



- Population : Les 8 atomes aux sommets contribuent chacun pour $1/8$, les 6 atomes aux centres des faces pour $1/2$, donc :

$$p = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

- Coordinence : Chaque atome possède 12 voisins à la distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ (demi-diagonale de face), la coordinence vaut 12.
- Masse volumique : En notant M la masse molaire de l'élément considéré, chaque atome pèse $\frac{M}{N_A}$ (N_A est la constante d'Avogadro, elle correspond au nombre d'atomes dans

1 mol, par définition), donc la totalité des atomes de la maille pèse $p \times \frac{M}{N_A}$. On en déduit l'expression de la masse volumique ρ :

$$\rho = \frac{p \times \frac{M}{N_A}}{a^3} = \frac{p \times M}{N_A \times a^3}$$

- Compacité : Les atomes sont considérés comme étant des sphères indéformables de rayon R . Le volume total occupé par les atomes est donc $p \times \frac{4}{3}\pi R^3$. On en déduit l'expression de la compacité C :

$$C = \frac{p \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$$

Or le contact entre atomes le long de la diagonale de chaque face (plus proches voisins) implique $4R = a\sqrt{2}$ soit $R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$. Donc ($p = 4$) :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi \times a^3 \times 2\sqrt{2}}{a^3 \times 4^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

La structure CFC est compacte.

Il reste 26 % du volume de la maille qui n'est pas occupé par des atomes. On peut envisager d'insérer des atomes de plus petite taille dans les interstices laissés par les atomes de la maille. On distingue deux types de sites :

- les sites formés par 6 atomes définissant un octaèdre régulier. Le centre de l'octaèdre est appelé site octaédrique (*sans h!*). Dans la maille CFC, ces sites sont au milieu de chaque arête, et au centre de la maille. La population maximale des sites octaédriques est donc :

$$p_{\text{Oh}} = 12 \times \frac{1}{4} + 1 \times \frac{1}{1} = 4$$

Le rayon maximal de l'atome qui peut occuper ce site sans déformer le réseau hôte vaut $R_{\text{Oh}} = \frac{a-2R}{2} = \frac{\frac{4R}{\sqrt{2}}-2R}{2} = \sqrt{2} \times R - R = (\sqrt{2} - 1)R = 0,414R$.

- les sites formés par 4 atomes définissant un tétraèdre régulier. Le centre du tétraèdre est appelé site tétraédrique (*sans h!*). Dans la maille CFC, ces sites sont aux centres des petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$. La population maximale des sites tétraédriques est donc :

$$p_{\text{Td}} = 8 \times \frac{1}{1} = 8$$

Le rayon maximal de l'atome qui peut occuper ce site sans déformer le réseau hôte vaut $R_{\text{Td}} = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)R = 0,225R < R_{\text{Oh}}$ (*démonstration assez longue*).

On obtient ainsi des alliages (ou solutions solides) d'insertion. Il est aussi possible d'observer des alliages de substitution, dans lesquels un ou plusieurs atomes du réseau sont remplacés par un élément différent. Les alliages d'insertion sont d'autant plus parfaits que les atomes occupant les sites interstitiels possèdent des rayons proches de ceux des sites, les alliages de substitution sont d'autant plus parfaits que les atomes de substitution et les atomes substitués ont des rayons proches.