

# Approche documentaire

---

## DÉFAUTS CRISTALLINS DANS LE CHLORURE DE SODIUM

### TRAVAIL DEMANDÉ

---

En utilisant les documents, répondre aux questions suivantes :

- 1) Dessiner la maille du chlorure de sodium dans le modèle du cristal parfait, en prenant pour origine de la maille un ion chlorure  $\text{Cl}^-$ . Déterminer la population de chaque ion et en déduire la formule brute.
- 2) Trouve-t-on la même population et la même formule brute si on raisonne sur la maille dessinée à la figure (a) du document 6 ? Expliquer.
- 3) En considérant uniquement la position des ions  $\text{Cl}^-$  dans la maille de NaCl, à quel type d'empilement cristallin fréquemment rencontré pour les cristaux métalliques se rattache cette structure ? Quel type de position interstitielle occupent les ions  $\text{Na}^+$  ?
- 4) Quelles sont les coordonnées des points (2) et (4) dans la maille de NaCl ? Lors du déplacement d'un ion  $\text{Na}^+$  en passant par les positions (4) ou (2), expliquer quel est le chemin le plus facile et commenter la phrase du document 6 : « cela exige que le sodium passe entre deux ions  $\text{Cl}^-$  en empilement compact, donc très proches l'un de l'autre ».
- 5) Comparer la conductivité électrique dans un cristal métallique et dans un cristal ionique.
- 6) Écrire l'équation de la réaction symbolisant la formation d'un centre coloré dans un cristal réel de NaCl.
- 7) Commenter le spectre d'absorption de NaCl comportant des défauts F : lien entre les deux abscisses ? valeur du maximum d'absorption en eV ? lien entre le spectre et la couleur observée ?
- 8) Donner une description en termes de défauts cristallins des alliages constitués en dissolvant 1% de cuivre dans le nickel, ou 1% de carbone dans le fer.

### DOCUMENTS

---

#### Document 1 : Cristal parfait vs cristal réel

Les cristaux formés par la répétition périodique, à l'infini, de la même maille sont des cristaux parfaits, ou idéaux.

Les cristaux réels ont des structures qui diffèrent, au moins localement, de cet arrangement périodique car ils sont le siège de défauts de différentes natures. Il n'existe aucun cristal exempt de défauts, le cristal parfait n'est qu'un **modèle**.

Les défauts peuvent être sans dimension (défauts ponctuels), à une dimension (dislocations), à deux dimensions (joints de grains, mâcles) ou à trois dimensions (précipités).

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, conductivité électrique, etc.).

## Document 2 : Les défauts ponctuels

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

Il existe trois types de défauts ponctuels :

- Les lacunes :

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

- Les défauts 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 de défaut auto-interstitiel. Les défauts interstitiels jouent un grand rôle dans la constitution des alliages.

- Les 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.

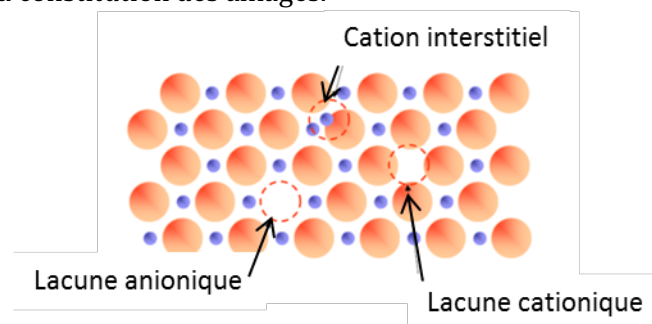


Figure : défauts ponctuels dans un cristal

## Document 3 : Défauts de Schottky et de Frenkel

Les défauts de Schottky et de Frenkel sont des associations par paires de défauts ponctuels.

Dans les cristaux ioniques, la création de défauts doit préserver la neutralité électrique du matériau.

On distingue :

- Les défauts de Schottky, constitués de deux lacunes : une anionique et une cationique
- Les défauts de Frenkel, qui correspondent à des atomes déplacés : ils occupent un site interstitiel au lieu d'occuper leur position normale dans le réseau. On peut donc les décrire comme l'association de deux défauts : une lacune et un défaut interstitiel.

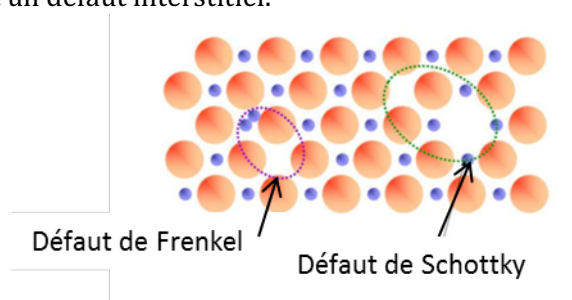
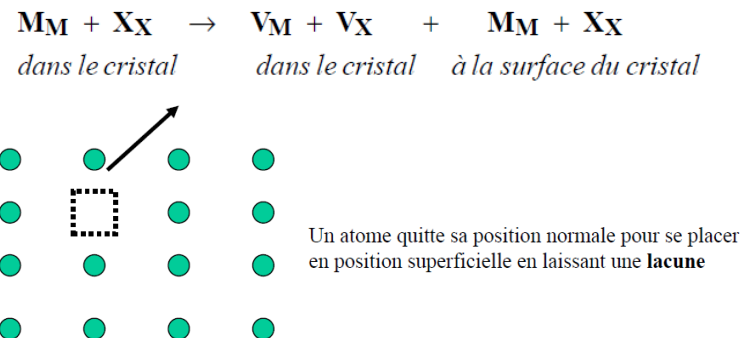


Figure : défauts de Frenkel et de Schottky

## Document 4 : Notation d'un défaut de Schottky

En cristallographie, les lacunes sont représentées par la lettre 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 :



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, NaBr, TiO, BeO, CaO, SrO, CsCl, CsBr, CsI...

## Document 5 : Centres colorés

Ils ont été découverts en 1938 en étudiant des halogénures alcalins, notés MX. Lorsqu'on les chauffe en présence de vapeur du métal alcalin M, 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  $M_{1+\delta}X$  (avec  $\delta$  très petit) ou comme une solution diluée « d'électrure de sodium ».

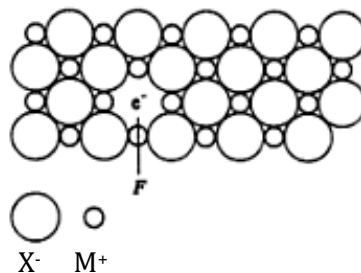
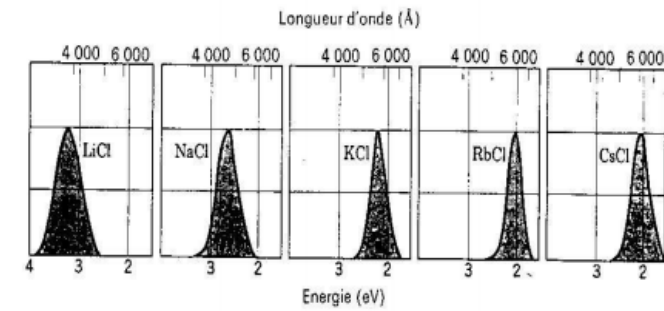


Figure : un centre coloré dans un cristal de type MX

□ **Spectres d'absorption des halogénures alcalins présentant des centres F :**



**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 : couleur des cristaux d'halogénures d'alcalins présentant des centres F

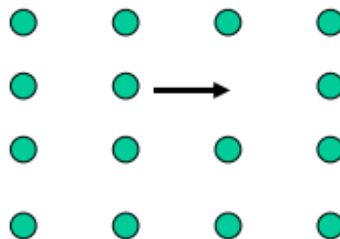
## Document 6 : Conduction ionique dans un cristal réel

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:

**Le mécanisme par lacune**



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.

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

Le chlorure de sodium est caractérisé par des défauts de type Schottky. Les ions mobiles sont les ions de sodium  $\text{Na}^+$  car ils sont de plus petite taille donc plus mobile que les ions chlorure.

Considérons la structure de type NaCl dont une maille avec lacune d'ion  $\text{Na}^+$  est schématisée ci-dessous (figure a) Pour aller du centre de la maille vers un site adjacent vacant, l'ion  $\text{Na}^+$  dispose de deux chemins possibles marqués en pointillés sur la figure b.

- le chemin passant par le point (4) : c'est le chemin le plus direct, cependant le plus improbable car cela exige que le sodium passe entre deux ions  $\text{Cl}^-$  en empilement compact, donc très proches l'un de l'autre. Ce qui représente un coût énergétique considérable.
- le chemin passant par (1)  $\rightarrow$  (2)  $\rightarrow$  (3) : ce chemin passe d'abord par l'une des faces triangulaires de l'octaèdre (point (1)), suivi d'un passage par le point (2), équidistant de quatre ions  $\text{Cl}^-$  et finalement passage par une autre face triangulaire (point (3)) avant d'arriver sur le site octaédrique vacant.

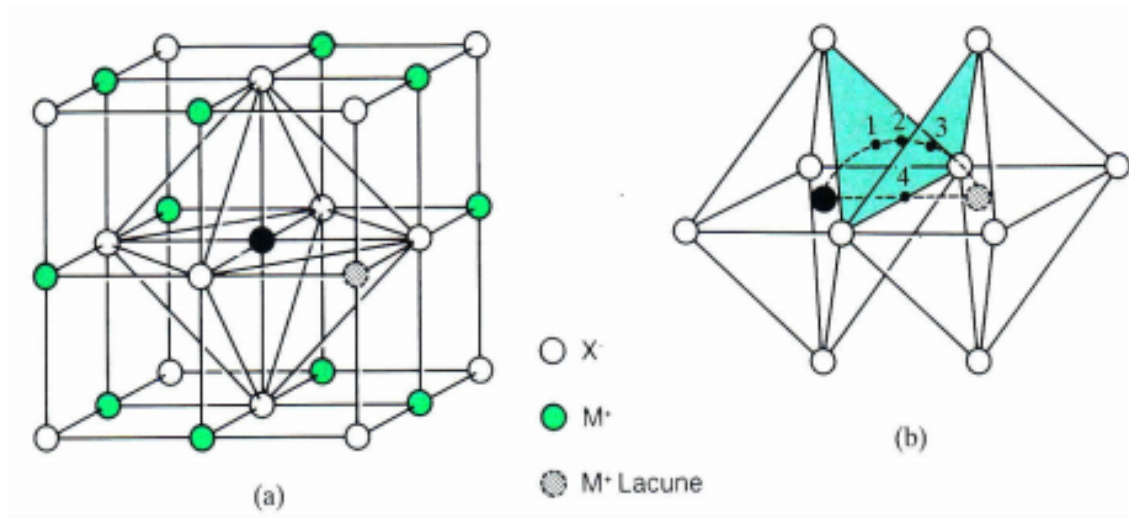


Figure : conduction par saut dans le cristal NaCl

□ **Valeurs de conductivités électriques :**

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

	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	$< 10^{-10}$

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 l'ordre de  $10^{-3} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  ; tandis qu'à la température ambiante, cette conductivité n'est que de l'ordre de  $10^{-12} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .