

## Modèle du cristal parfait

Les solides sont classés en ***solides cristallins*** dans lesquels les constituants, atomes, ions ou molécules s'ordonnent de façon périodique sur de grandes distances et en ***solides amorphes*** dans lesquels ces éléments sont assemblés de manière désordonnée. Seuls les premiers ont des faces bien définies. Les cristaux liquides constituent un état intermédiaire entre le cristal et le liquide.



# I. Les divers états solides de la matière

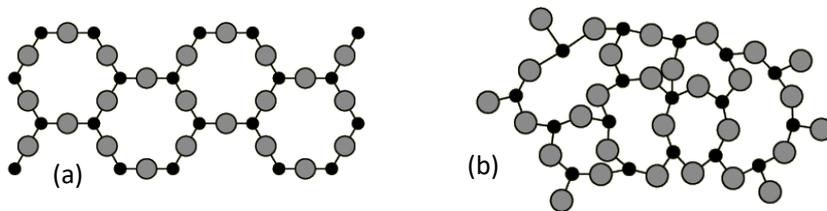
## 1. Les états solides

Tous les solides n'ont pas les mêmes propriétés. Il faut distinguer :

- **Solides cristallins** : \_\_\_\_\_

Ils se caractérisent par une température de fusion nette [palier de changement d'état sous pression fixée].

Remarque sur la cristallisation : il faut que le hasard entraîne la formation spontanée d'un germe de cristallisation, sinon le liquide peut rester en état de surfusion (état métastable). Ex : cristal NaCl, Glace ...

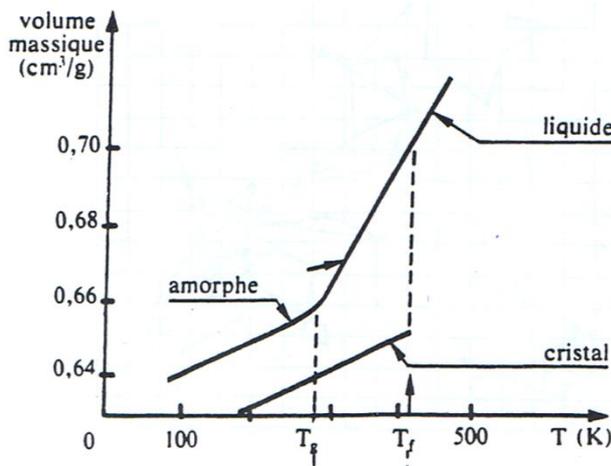


**Figure 1** : Silice  $\text{SiO}_2$  : représentation schématique à 2D, Si en gris, O en noir.

(a) Cristal ; (b) Verre

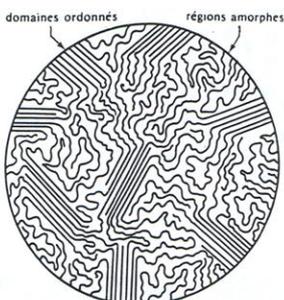
- **Solides amorphes ou vitreux** : \_\_\_\_\_

Cet état amorphe est **exceptionnel** pour un solide : de nombreux solides n'existent qu'à l'état cristallisé. La structure d'un amorphe ne présente **pas de changement essentiel par rapport à celle d'un liquide**, l'agitation thermique se poursuit, cependant les déplacements sont plus difficiles. Sa structure est cependant ordonnée à **très courtes distances** {comme pour un liquide}. L'état vitreux est **métastable** : il se transforme très lentement en solide cristallin.



**Figure 2** : Variation du volume massique en fonction de la température, comparaison du cristal et du verre.

a. Commenter la courbe de la figure 2.



**Conclusion** : Le cristal parfait et le solide amorphe constituent deux limites du niveau d'organisation de la matière à l'état solide. Entre les deux, il existe tout un éventail de possibilités alternant ordre et désordre.

Exemple : le polyéthylène : « entre ordre et désordre » : polymère semi-cristallin : alternance de zones cristallines organisées et de zones amorphes.

**Figure 3** : le polyéthylène : polymère semi-cristallin

## 2. Le cristal parfait

Nous allons nous limiter à l'étude des **solides cristallins**.

Un cristal sera considéré parfait si l'ordre atomique est respecté sur \_\_\_\_\_

La connaissance d'une partie élémentaire du cristal, dite **maille du réseau cristallin**, permet alors par répétition d'obtenir la totalité du cristal parfait.

*Remarque : Le troisième principe de la thermodynamique postule que l'entropie de tout corps pur est nulle à une température de zéro Kelvin, c'est-à-dire que l'état d'ordre absolu est atteint. Les atomes sont figés.*

## 3. Les différents types de cristaux

Les éléments suivants existent à l'état solide : Fe, NaCl, C, H<sub>2</sub>O ; mais ils appartiennent tous à des types de cristaux différents car les interactions entre les entités chimiques dans le solide sont différentes.

**b.** Déterminer le nom de chaque famille de cristaux à partir des interactions qu'il existe entre les entités chimiques du solide.

- Cristaux

- Cristaux

- Cristaux

- Cristaux

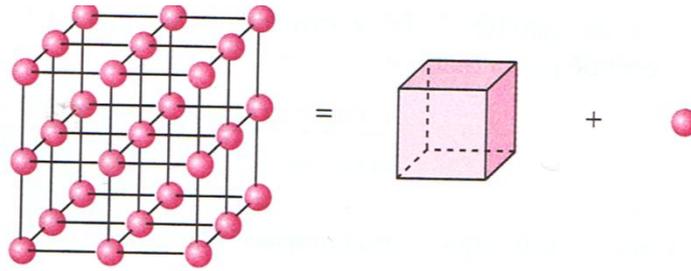
**c.** Compléter le tableau suivant :

Type de cristal				
Energie de cohésion [en kJ/mol]	100 à 600	600 à 3000	200 à 500	5 à 40
T <sub>fus</sub>	variable	élevée	élevée	faible

Lorsqu'un corps pur peut exister à l'état solide sous plusieurs variétés cristallines, on dit qu'il présente le **phénomène d'allotropie**.

## II. Définitions élémentaires de l'état cristallin

Décrire une structure cristalline, c'est décrire le réseau et le motif.

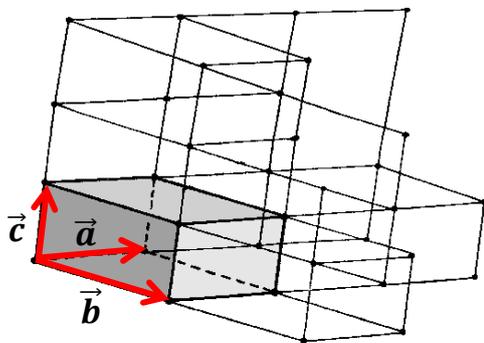


A l'échelle atomique  $\{10^{-10} \text{ m}\}$ , les microcristaux  $\{10^{-6} \text{ m}\}$  ont une grande extension, ils résultent de la répétition périodique d'un groupe d'atomes appelé **motif** dans l'espace à 3 dimensions. Leur description requiert un support géométrique appelé **réseau**.

### 1. Le motif

Il est possible de proposer une infinité de motifs pour effectuer le pavage de l'espace, mais ces motifs contiendront toujours les mêmes objets.

### 2. Le réseau



**Figure 4** : Exemple de réseau

---

---

---

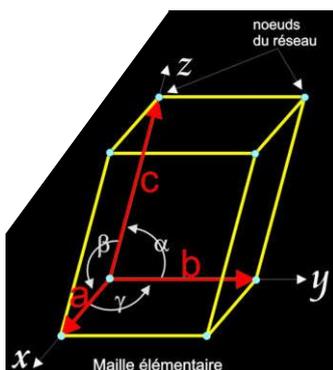
---

---

combinaisons linéaires de trois vecteurs  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  non coplanaires et non colinéaires :  $\vec{t} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$  avec  $u, v, w$  entiers.

Tout plan passant par trois nœuds non alignés en contient une infinité, c'est un **plan réticulaire**.

### 3. La maille élémentaire



Il est plus simple de décrire le réseau de la structure en utilisant des mailles. Du point de vue géométrique, la construction d'un cristal correspond à un problème de pavage dans un espace à trois dimensions.

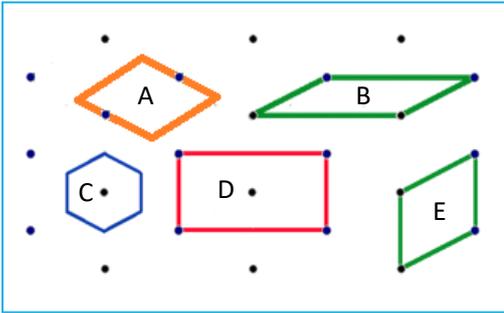
L'unité de pavage du réseau est \_\_\_\_\_.

Elle est définie au moyen de trois vecteurs  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  ou de six scalaires : trois longueurs  $(a, b, c)$  et trois angles  $(\alpha, \beta, \gamma)$  : appelés **les paramètres de maille**.

**Figure 5** : Maille primitive.

**d.** Voici des exemples de mailles bidimensionnelles, figure 6. Compléter les

phrases ci-dessous par la forme géométrique qui lui correspond.



A, B et E sont des \_\_\_\_\_ de surface égale à S.

C est une maille \_\_\_\_\_ de surface égale à S.

D est une maille \_\_\_\_\_ de surface égale à 2 S.

**Figure 6 :** Mailles dans un réseau bidimensionnel.

Pour décrire un cristal, il suffit de donner les caractéristiques géométriques de la maille (appelés encore paramètres de maille, ils découlent de l'expression du vecteur  $\vec{t}$ ) et d'indiquer les motifs à placer sur les différents nœuds.

Remarque : Les  $\neq$  mailles possibles sont réparties en systèmes cristallins appelés systèmes cristallins de Bravais (cf annexe).

Il existe plusieurs caractérisations des mailles :

- Maille qui ne contient qu'un seul motif : \_\_\_\_\_ ;
- Maille qui contient plus d'un motif : \_\_\_\_\_ ;
- Maille simple qui possède tous les éléments de symétrie du réseau : \_\_\_\_\_ ;
- Maille multiple qui possède tous les éléments de symétrie du réseau : \_\_\_\_\_ .

### III. Caractéristiques des réseaux cristallins

#### 1. Population ou multiplicité d'une maille

Pour simplifier la description du réseau on utilise souvent une maille multiple.

---

---

---

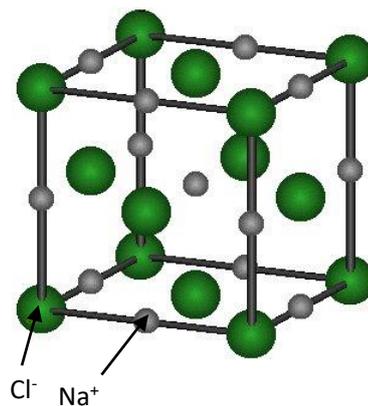
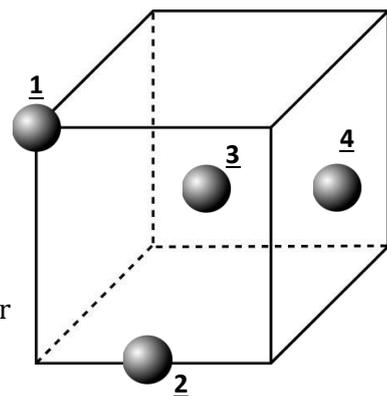
Pour calculer la multiplicité, il suffit de dénombrer les nœuds et de repérer leur appartenance aux mailles voisines.

**e.** Compléter les phrases suivantes :

- |  |                        |
|--|------------------------|
| Le motif <b>1</b> appartient à _____ mailles | → Il compte pour ____. |
| Le motif <b>2</b> appartient à _____ mailles | → Il compte pour ____. |
| Le motif <b>3</b> appartient à _____ maille  | → Il compte pour ____. |
| Le motif <b>4</b> appartient à _____ mailles | → Il compte pour ____. |

**Application : Structure cristallographique du sel.**

- f.** Déterminer le nombre de  $\text{Na}^+$  et de  $\text{Cl}^-$  par maille.  
En déduire la formule brute sous laquelle cristallise le sel et de quel type de maille il s'agit.



#### 2. Coordination

---

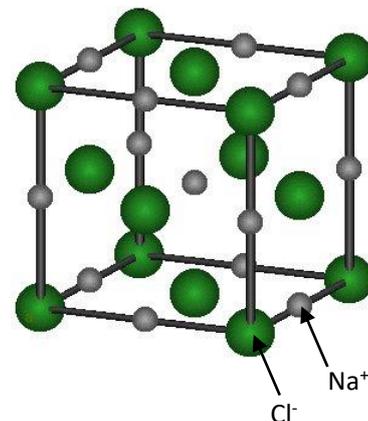
---

---

**Application : Structure cristallographique du sel.**

- g.** Déterminer la coordination du sodium et du chlorure.

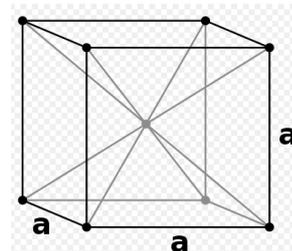
On peut choisir l'ion que l'on veut pour déterminer la coordination puisqu'ils sont tous équivalents par translation



### 3. Compacité

Le thorium peut cristalliser dans la structure cubique centrée suivante :

- h.** Le paramètre  $a$  de la maille cubique vaut  $a = 411 \text{ pm}$  et le rayon atomique de l'atome de thorium vaut  $R = 179 \text{ pm}$ . Calculer la compacité de la structure.

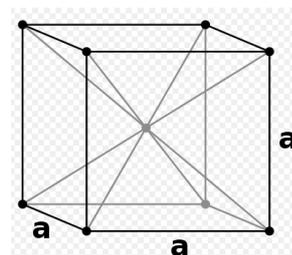


Remarque : la compacité est d'autant plus grande que la place « perdue » est faible, et  $C < 1$ .

### 4. Masse volumique

Le thorium peut cristalliser dans la structure cubique centrée suivante :

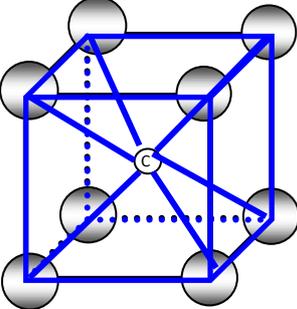
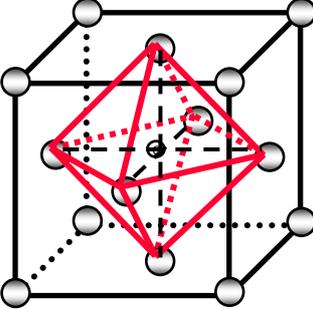
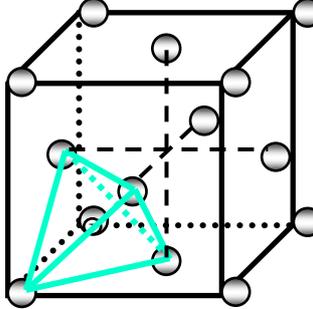
- i.** Le paramètre  $a$  de la maille cubique vaut  $a = 411 \text{ pm}$  et la masse molaire du thorium vaut  $M = 232 \text{ g.mol}^{-1}$ . Calculer la masse volumique du thorium solide. Donnée : le nombre d'Avogadro  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .



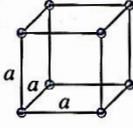
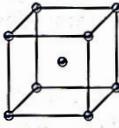
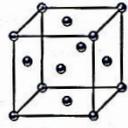
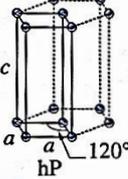
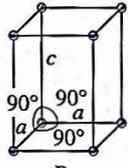
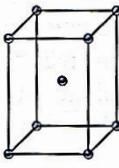
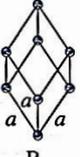
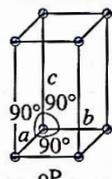
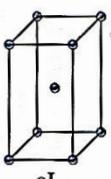
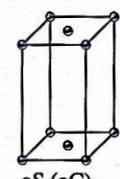
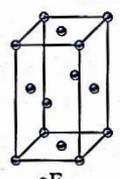
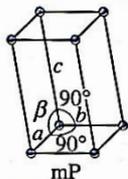
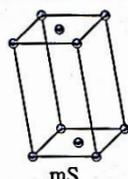
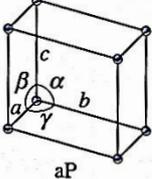
## 5. Sites cristallographiques

Tout réseau cristallin, constitué de sphères identiques de rayon  $R$  comporte nécessairement des portions d'espace non occupées, puisque  $C < 1$ . Celles-ci portent le nom de **sites cristallographiques**. Ces sites peuvent être occupés par des espèces différentes.

On distingue 3 types de sites.

<u>Site Cubique</u>	<u>Site Octaédrique O</u>	<u>Site Tétraédrique T</u>
		

# Annexe

système cristallin	primitif (P)	centré (I)	bases centrées (S)	faces centrées (F)
<b>cubique :</b> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	 cP	 cI		 cF
<b>hexagonal :</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = \pi/3$	 hP			
<b>quadratique ou tétragonal :</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	 tP	 tI		
<b>rhomboédrique :</b> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$	 R			
<b>orthorhombique :</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	 oP	 oI	 oS (oC)	 oF
<b>monoclinique :</b> $a, b, c$ quelconques $\alpha = \gamma = \pi/2$ $\beta \neq \pi/2$	 mP		 mS	
<b>triclinique ou anorthique :</b> $a, b, c$ et $\alpha, \beta, \gamma$ quelconques.	 aP			