

Chapitre 1 : Modèle du cristal parfait

Plan du chapitre :

I. Description géométrique des structures cristallines

1. *Le modèle du cristal parfait*
2. *La maille*
3. *Les caractéristiques d'une maille*

II. Différents types de cristaux

1. *Notion de variété allotropique*
2. *Critère de classement des cristaux*

III. Les limites du modèle du cristal parfait : solide réel et défauts cristallins

Compétences exigibles :

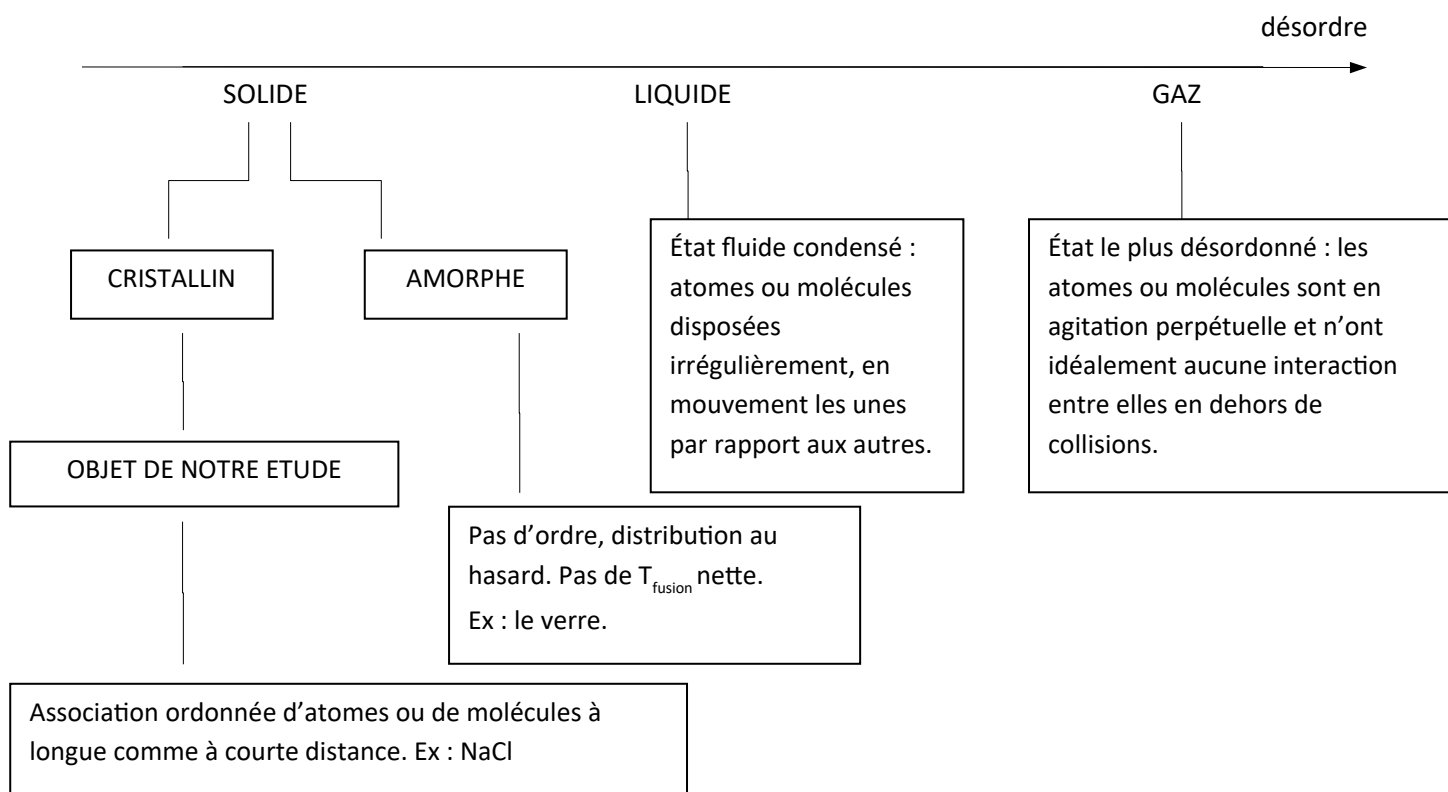
1. *Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques.*
2. *Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie.*
3. *Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.*
4. *Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.*
5. *Approche documentaire : à partir de documents autour des défauts cristallins, aborder leur nature et leurs conséquences sur les propriétés du matériau.*

Document 1 : Photos de divers cristaux (Chlorure de sodium, Améthyste, Vanadinite et Sulfate de cuivre)



Chapitre 1 : Modèle du cristal parfait

Introduction : de l'ordre au désordre :



La cristallographie géométrique consiste en l'étude et la représentation des structures spatiales des entités qui forment des cristaux : c'est la « stéréochimie » de l'état solide ordonné.

A l'état solide, la matière possède un **volume propre** et une **forme propre**.

Dans ce que l'on appelle l'état solide tel que l'on le définit en mécanique, il y a 2 états :

- Un état désordonné amorphe : les liquides très visqueux, les verres.
- Un état ordonné : le solide cristallin.

Très abondants dans la nature, les cristaux se présentent sous la forme d'objets ayant une structure polyédrique, c'est-à-dire une forme géométrique limitée par des surfaces planes (voir Document 1) .

C'est cette observation qui a fait émerger, à la fin du 18^{ème} siècle, l'idée qu'un cristal résulte d'un **empilement régulier et périodique** dans les trois directions de l'espace **d'une unité élémentaire** appelée maille.

I. Description géométrique des structures cristallines

1. Le modèle du cristal parfait :

Dans le modèle du cristal parfait, les entités (atomes, ions ou molécules) sont empilées dans l'espace de manière ordonnée et périodique à l'échelle atomique. Le cristal parfait est sans défaut (lacunes, impuretés,...) et de dimension infinie.

Remarque : un cristal parfait n'existe pas, c'est un modèle, mais donne de bons résultats pour la description des cristaux.

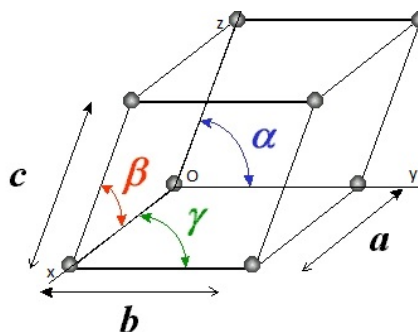
2. La maille

On appelle maille, l'unité de base à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal en faisant subir à celle-ci différentes translations suivant trois axes (Ox, Oy et Oz).

La maille est donc l'unité de pavage du solide cristallin.

Cette maille est en général un parallélépipède dont les sommets A, B et C sont respectivement sur les axes Ox, Oy et Oz. Pour décrire cette maille, il faut 6 paramètres géométriques, appelés paramètres de maille :

- 3 longueurs : a, b et c
- 3 angles : α , β et γ



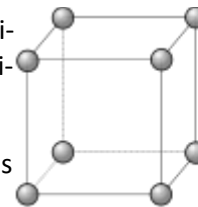
3. Les caractéristiques d'une maille

Rappels de géométrie :

- on considère un cube de côté a
 - aire d'une face :
 - volume du cube :
 - longueur de la diagonale d'une face :
 - longueur de la diagonale du cube :
- volume d'une sphère :

Pour décrire une maille, il faut connaître un certain nombre de ses caractéristiques, définies ci-après.

Nous illustrerons chaque caractéristique à l'aide de la structure du polonium (${}_{84}\text{Po}$). Celui-ci possède une structure cristalline dite *cubique simple* dont la maille, représentée ci-contre, est un cube avec un atome de polonium à chaque sommet.



Dans cette structure, on admet que les atomes de polonium sont en contact le long des arêtes.

Données : masse molaire : $M(\text{Po}) = 208,9 \text{ g.mol}^{-1}$; densité : $d = 9,2$

- **Paramètre(s) de maille** : longueur(s) du (ou des) côté(s) de la maille et angles

- **Condition de contact** : relation entre le rayon atomique et le(s) paramètre(s) de maille : -----

- **Population** : nombre d'entités appartenant en propre à la maille. On la note Z.

Remarque : une entité appartient en propre à une maille si la totalité de son volume est contenu dans la maille.

A retenir : une entité sur un sommet compte pour , une entité sur une arête compte pour , une entité sur une face compte pour , une entité dans la maille compte pour

- **Coordinance** : nombre de plus proches voisins d'une entité donnée

- **Compacité** : taux de remplissage de la maille, c'est-à-dire le rapport entre volume réellement occupé et le volume total de la maille

- **Masse volumique** : masse de solide par unité de volume. Dans le modèle du cristal parfait, le cristal étant une répétition périodique de la maille, on calcule la masse volumique comme le rapport de la masse d'une maille (masse des atomes contenus dans la maille) par son volume.

A.N. Calcul de la valeur du paramètre de maille a puis du rayon atomique r du polonium :

II. Différents types de cristaux

1. *Notion de variété allotropique*

Lorsqu'un corps pur peut exister à l'état solide sous plusieurs variétés cristallines différentes, on dit qu'il présente plusieurs variétés allotropiques.

Exemples :

- Le fer peut exister sous forme α , au dessous de 906°C puis sous forme γ au dessus. Ces deux formes n'ont pas la même structure cristalline, elles sont donc décrites par des mailles différentes.
- Le carbone peut exister naturellement sous forme graphite ou sous forme diamant selon les conditions de pression dans lesquelles il s'est formé.

2. *Critère de classement des cristaux*

On classe les cristaux en fonction de la nature des liaisons qui assurent leur cohésion. On distingue les liaisons fortes (métalliques, ioniques, covalentes ; ordre de grandeur $E = 100$ à 1000 kJ.mol^{-1}) des liaisons faibles (intermoléculaires ; ordre de grandeur $E = 1$ à 30 kJ.mol^{-1}). On peut donc classer les cristaux selon quatre catégories : **métalliques**, **ioniques**, **covalents** et **moléculaires**. Chaque classe de cristaux a ses propriétés macroscopiques propres (conduction thermique ou électrique, dureté, température de fusion...) liées à la nature et à l'intensité des liaisons assurant la cohésion.

Par exemple, la température de fusion d'un solide est d'autant plus élevée que sa cohésion est forte (voir tableau ci-dessous).

Liaison	Énergie de liaison (kJ.mol^{-1})	Directionnalité de la liaison	Type de cristal	Exemples	Température de fusion
Ionique	100 – 600	Non	ionique	NaCl, ZnS	élevée
Covalente	200 – 800	Oui	covalent	Diamant (C)	élevée
Métallique	100 – 800	Non	métallique	Cu, Fe, Al	élevée
Van Der Waals	5 – 10	Non	moléculaire	Diode (I_2)	faible
Liaison Hydrogène	10 – 30	Oui		Glace (H_2O)	

Dans la suite de cette partie, nous étudierons chaque catégorie de cristaux et nous nous efforcerons de relier la structure microscopique aux propriétés observées.

III. Les limites du modèle du cristal parfait : solide réel et défauts cristallins

→ visionner la vidéo : **Le solide réel : les différents types de défauts** de Michel Evain (Université de Nantes)

URL : <https://www.youtube.com/watch?v=1CDo-w8aUK8&list=PLiN8dl2woIkxuM4y5wsYdnZ0hWP-mCe7F&index=10&t=1s>