

Structure et organisation de la matière condensée**ÉDIFICES CRISTALLINS PARFAITS****I – GENERALITES : SOLIDES CRISTALLINS****1. L'ÉTAT CRISTALLIN**

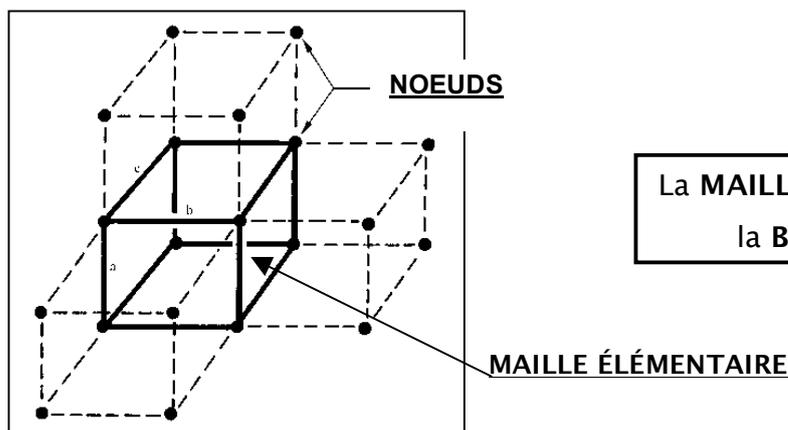
Il est caractérisé par un **ARRANGEMENT ORDONNÉ**, dans l'espace, d'atomes, de molécules ou d'ions. Des **INTERACTIONS** (d'origine électrostatique) entre ces particules assurent la **COHESION** de l'ensemble.

2. MAILLE, RESEAU, MOTIF

L'ordre observé dans un cristal est dû à la **RÉPÉTITION PÉRIODIQUE** d'un groupe d'atomes ayant une **géométrie bien déterminée**. On observe un assemblage régulier sur de larges domaines à l'échelle microscopique, on parle de microcristaux de 10 nm et plus.

2.1. La maille

La **MAILLE ÉLÉMENTAIRE** est le **plus petit édifice d'atomes** qui, **REPETE** dans les trois directions de l'espace, permet de **reconstituer le cristal en entier**.



La **MAILLE** est au **CRISTAL** ce que
la **BRIQUE** est au **MUR**

2.2. La réseau

On peut simplifier la description de la maille en remplaçant les différentes entités par des points appelés **NOEUDS**.

L'ensemble des mailles juxtaposées constitue le **RÉSEAU CRISTALLIN**. Chaque sommet de maille est un **NOEUD**. Le réseau cristallin est donc l'arrangement tridimensionnel des nœuds

2.3. Le motif

Une fois connu le réseau cristallin, il suffit de déterminer le contenu d'une seule maille en remplaçant les différents nœuds par **les vraies entités** qui constituent le motif de la **maille**.

Le **MOTIF** est donc la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation.

Exemples :

- Le cristal de sodium : le motif est atome de sodium Na .
- Le cristal de carbonate de sodium (ou calcaire) $CaCO_3$: le motif correspond à un ion Ca^{2+} et à un ion CO_3^{2-} . Dans ce dernier cas, il faut préciser l'orientation de CO_3^{2-} car le nœud ne correspond plus à un seul atome.

2.4. Bilan

STRUCTURE CRISTALLINE = RESEAU CRISTALLIN + MOTIF

3. LE MODELE DU CRISTAL PARFAIT

Un **MODÈLE** est une **représentation simplifiée** d'un système, permettant de bien rendre compte de **certaines** propriétés de ce système.

Le **modèle** du cristal **PARFAIT** est caractérisé par la **répétition rigoureusement périodique** d'une **maille de forme et de contenu parfaitement définis**.

Dans un cristal **réel**, des **défauts** viennent perturber la régularité de l'édifice cristallin :

- Absence d'une entité ou défaut de Schottky.
- Déplacement d'une entité ou défaut de Frenkel.
- Défauts linéaires, absence d'entités sur une longue distance (on parle de dislocation).

Remarque 1: Les vibrations thermiques

Les particules (atomes, molécules ou ions) constituant la matière sont en **perpétuelle agitation désordonnée** ; cette agitation augmente avec la température, d'où son nom d'**agitation thermique**. Dans les solides, l'agitation thermique se réduit à des **oscillations** des particules autour d'une position **fixe**. C'est cette **position moyenne** qui est représentée dans le **modèle** d'un cristal. Les oscillations des particules sont appelées **vibrations thermiques**.

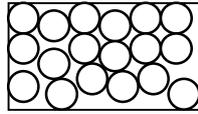
Remarque 2:

Le cristal parfait est un état **d'ordre parfait**. Le troisième principe de la thermodynamique postule que l'entropie de tout corps pur est nulle au zéro Kelvin, c'est-à-dire que cet état d'ordre absolu est atteint.

4. QUELQUES MOTS SUR L'ETAT AMORPHE

L'état amorphe est l'état **désordonné** des solides **non cristallisés**.

Cet état est comparable à l'état désordonné d'un liquide.



← - - - - Représentation schématique de l'état désordonné d'un solide amorphe ou d'un liquide.

Exemples : Les verres, Le gel de silice, Les caoutchoucs.

La majorité des solides amorphes sont le résultat du **refroidissement de liquides n'ayant pas pu cristalliser**. En général, la **viscosité** d'un liquide augmente quand la température diminue.

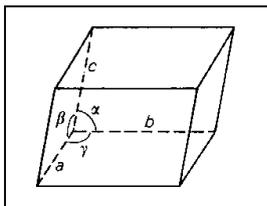
- Dans certaines conditions (liquide très visqueux à une température proche du point de cristallisation, ou lors d'une opération appelée **trempe** = refroidissement rapide) on peut abaisser la température d'un liquide sans que la cristallisation ne puisse s'amorcer.

Le milieu devient **si visqueux** que les particules (atomes, molécules ou ions) constituant le liquide n'ont plus assez de mobilité pour atteindre la position qu'elles auraient dans le solide cristallisé; elles se retrouvent "**bloquées**" dans un **état désordonné**.

- Le liquide est devenu **immobile** (il ne peut plus couler) et **rigide** : on est en présence d'un **solide amorphe** qui peut être considéré comme un **liquide figé, d'énorme viscosité** ; ce solide est dit à **l'état vitreux** et il est appelé **VERRE**.

Les solides amorphes ne sont pas tous des verres: c'est par exemple le cas du gel de silice ou des caoutchoucs (déjà cités en exemple) qui ne sont pas obtenus par refroidissement de liquides.

5. LES SEPT SYSTÈMES CRISTALLINS : formes géométriques de la maille

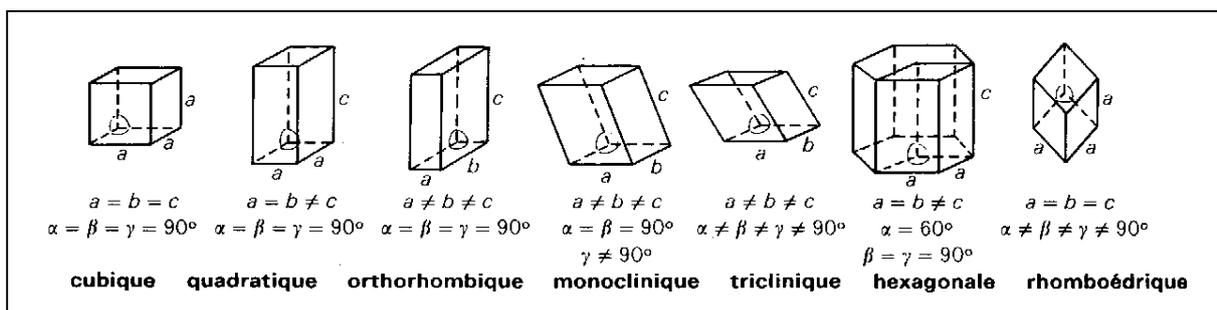


Description géométrique d'une maille élémentaire :

longueurs a, b, c des arêtes

angles entre ces arêtes : α, β, γ

Des études de symétrie conduisent à définir, suivant la nature de la maille élémentaire, **sept systèmes cristallins** . Chaque système cristallin correspond à la donnée des six paramètres définis ci-dessus servant à définir cette maille.



Dans le cadre du **programme de PTSI**, seul les systèmes **cubique** et **hexagonal** seront étudiés.

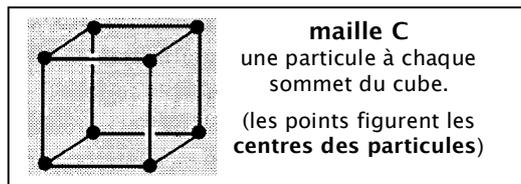
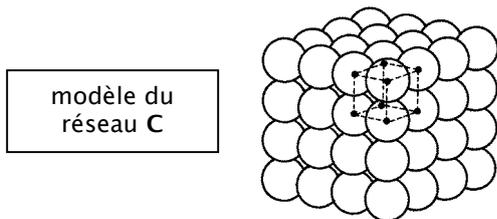
6 RÉSEAUX CRISTALLINS

A un système cristallin peuvent correspondre plusieurs types de réseaux cristallins selon la disposition des particules constituant le cristal. On n'envisage, pour l'instant, **que le cas simple d'un cristal constitué d'une seule espèce de particules** (un métal pur, par exemple).

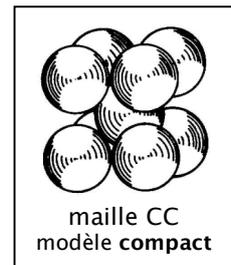
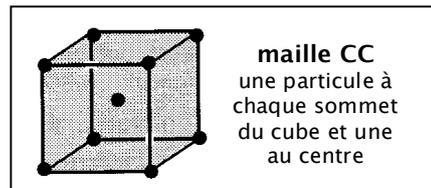
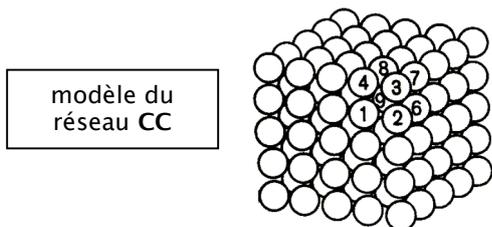
6.1. Système CUBIQUE

Il englobe 3 types de réseaux cristallins.

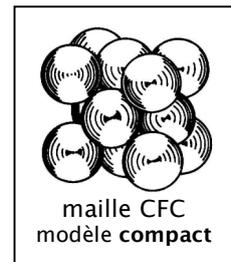
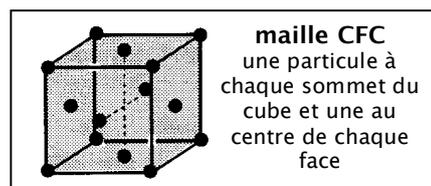
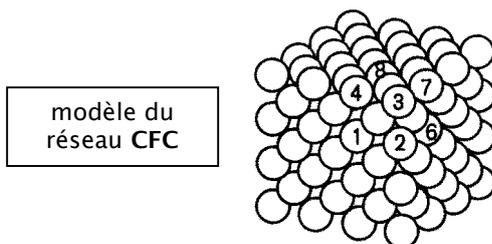
a) Réseau CUBIQUE SIMPLE (C)



b) Réseau CUBIQUE CENTRÉ (CC)

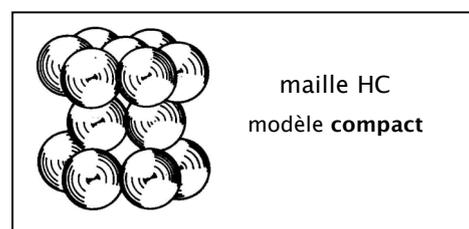
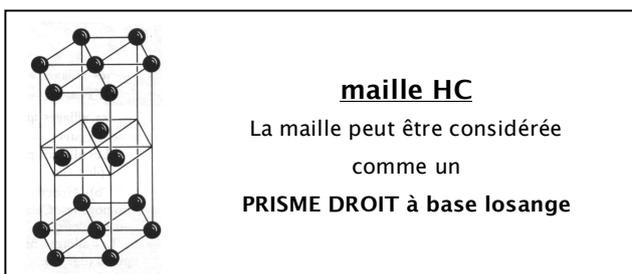


c) Réseau CUBIQUE À FACES CENTRÉES (CFC)



6.2. Système HEXAGONAL

Réseau HEXAGONAL COMPACT (HC)



Le **prisme droit à base hexagonale** (figure ci-dessus) est la somme de trois **prismes droits à base losange**. Le prisme droit à base losange constitue la maille à proprement parler.

7. CARACTERISTIQUES DES RESEAUX CRISTALLINS

7.1. Multiplicité d'une maille

Il faut tenir compte du fait qu'un motif appartient souvent à n mailles simultanément : il ne compte alors « en propre » que pour $1/n$ dans la maille.

- **Une maille est simple ou élémentaire** si elle ne contient qu'un seul motif. C'est le cas du réseau cubique simple (C) : $N = 8 \times (1/8) = 1$ motif par maille.

- **Une maille est multiple d'ordre N** si elle contient N motifs. Dans le cas du réseau cubique centré (CC) : $N = 8 \times (1/8) + 1 = 2$ motifs par maille.

7.2. Compacité C

Elle est égale au rapport du volume réellement occupé au volume total de la maille

Dans le cas où les nœuds sont occupés par des atomes (ou des ions) assimilables à des sphères dures de rayon r , C est défini par :

$$C = \frac{N(4/3 \pi r^3)}{V_{\text{maille}}}$$

7.3. Masse volumique du cristal

Ramené à une maille, c'est le rapport de la masse d'une maille sur son volume.

$$\rho = \left(\frac{m}{V} \right)_{\text{maille}} = N \frac{M / N_a}{V_{\text{maille}}} = \frac{N M}{N_a V_{\text{maille}}}$$

N_a représente le nombre d'Avogadro.

7.4. La coordinence

Les atomes (ou les ions) sont encore assimilés à des sphères dures.

La coordinence est le nombre de plus proches voisins d'une sphère quelconque, ces voisins étant tangents à la sphère envisagée

8. EMPILEMENTS COMPACTS DE SPHERES IDENTIQUES

Les atomes (ou les ions) sont encore assimilés à des sphères dures (voir chapitre sur les édifices métalliques) de rayon r .

- Si les sphères sont assemblées pour occuper un volume minimal: on a des **structures compactes**. C'est le cas du **réseau cubique à faces centrées (CFC)** et du **réseau hexagonal compact (HC)**.
 - Sinon, on a des structures de compacité plus faible : c'est le cas **du réseau cubique centré (CC)**.
- But** : empiler des sphères de façon à occuper un volume minimal. Il y a 2 façons de procéder.

8.1. Empilement {AB}

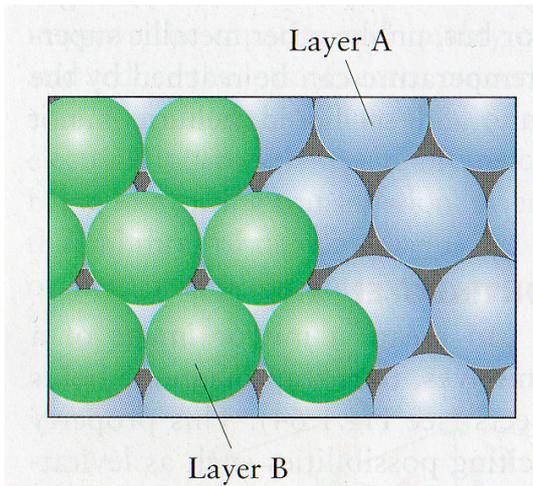


FIGURE 5.24 A close-packed structure can be built up in stages. The first layer (A) is laid down with minimum waste of space, and the second layer (B) lies in the dips—the depressions—between the spheres of the first layer. Each sphere is touching six other spheres in its layer, as well as three in the layer below and three in the layer above.

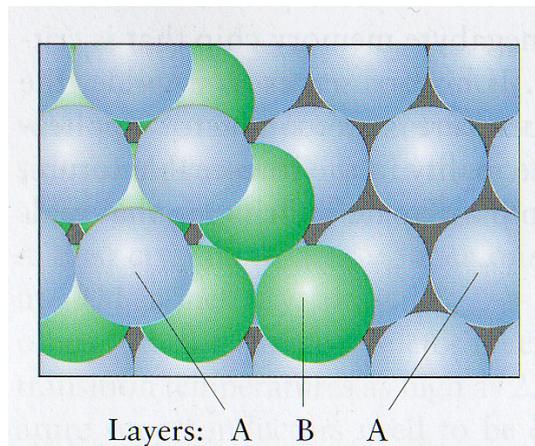
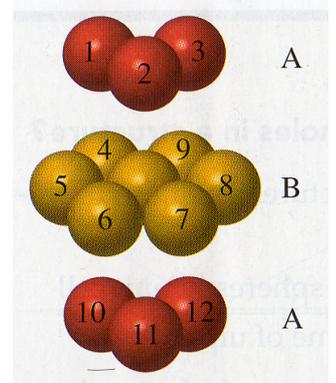
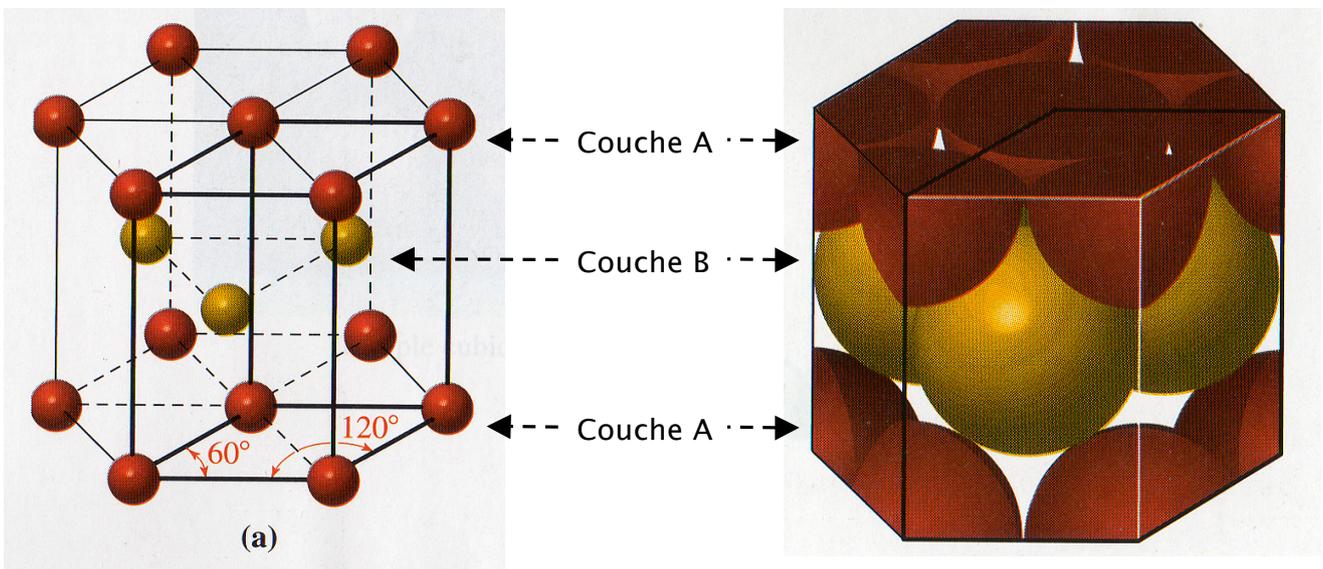


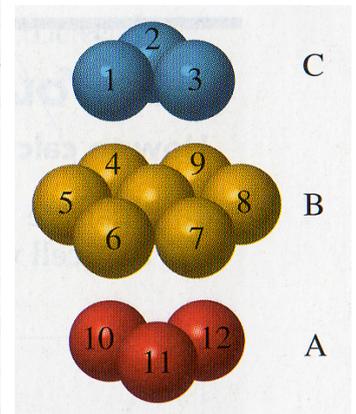
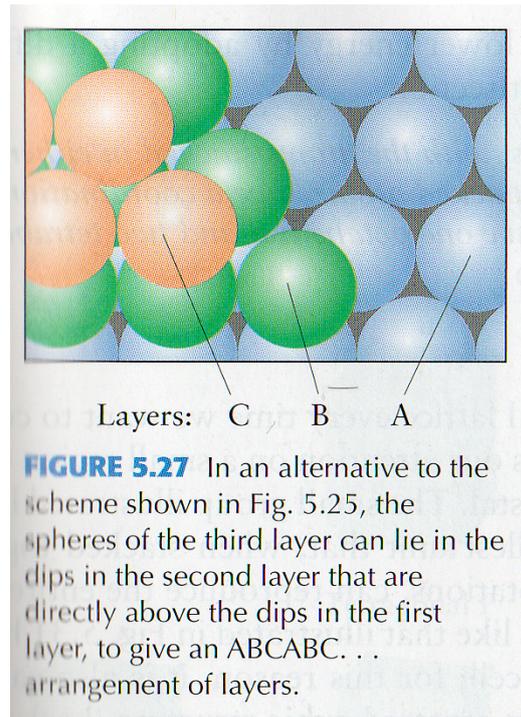
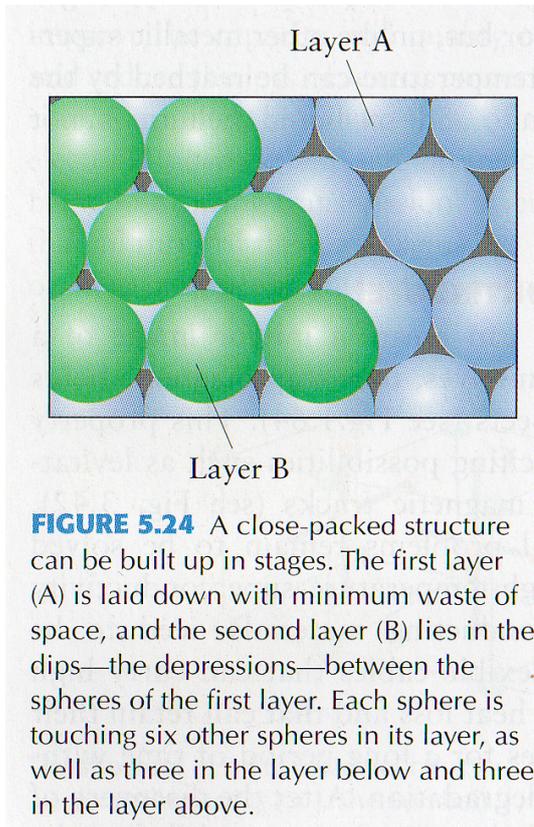
FIGURE 5.25 When the spheres in the third layer lie directly above the spheres of the first layer, an ABABAB... structure is formed.



Sur les étages des marchés, les oranges sont souvent empilées de cette façon.

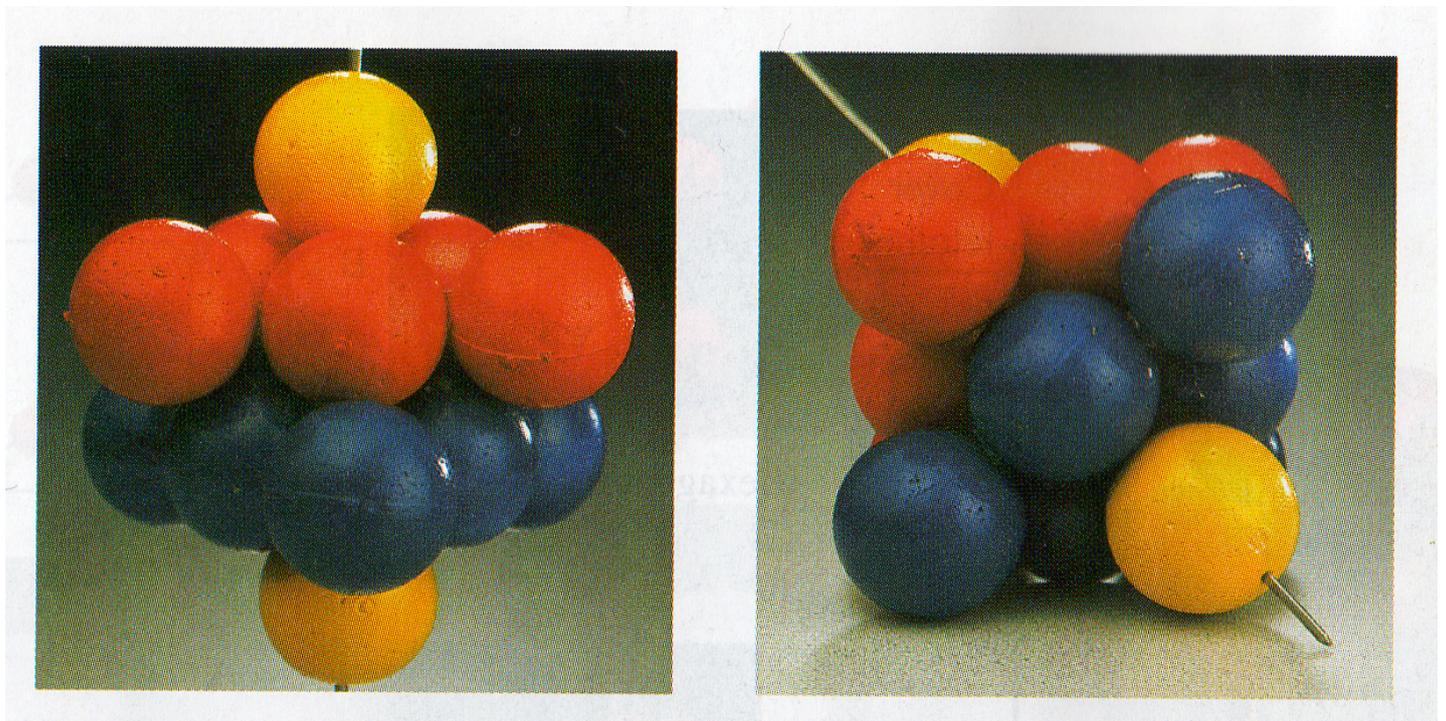
Le réseau HC suit cet empilement comme cela est illustré sur la figure ci-dessous.





Sur les étages des marchés, les oranges sont aussi empilées de cette façon.

Le réseau CFC suit cet empilement comme cela est illustré sur la figure ci-dessous.



9. ANALYSE DU RESEAU HEXAGONAL COMPACT (HC)

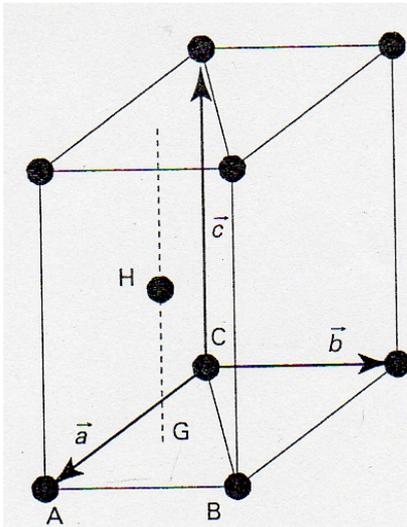


Figure 5
Maille élémentaire,
prisme droit à base losange
 $|| \vec{a} || = || \vec{b} || = 2R$

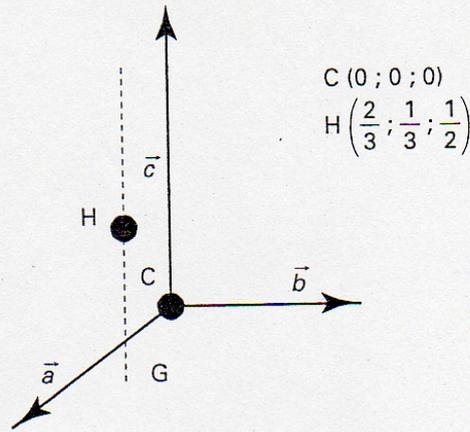


Figure 6
Maille la plus simple
pour décrire la structure h. c.
 $\vec{CH} = \frac{2}{3} \vec{a} + \frac{1}{3} \vec{b} + \frac{1}{2} \vec{c}$

Les paramètres de la maille sont l'arête de l'hexagone a et la hauteur c entre deux plans superposables (voir figures précédentes). r (noté R sur la figure ci-dessus) est le rayon d'un motif appelé **rayon métallique** (voir le paragraphe sur les édifices métalliques)

9.1. Multiplicité de la maille

$$N = 8 \times (1/8) (\text{motif dans les plans } A) + 1 (\text{motif en } A_3) = 2 \text{ motifs}$$

$$N = 2$$

9.2. Compacité

Pour déterminer la compacité, il faut d'abord déterminer le rapport $\frac{c}{a}$.

On a $HG = \frac{c}{2}$ et $HA = HB = HC = 2r$. De plus le triangle ABC est équilatéral. Ainsi $AG = a \frac{\sqrt{3}}{3}$. Le

triangle AHG est rectangle en G : $AG^2 + GH^2 = AH^2$ donc $HG = a \sqrt{\frac{2}{3}}$. On obtient finalement :

$$c = 2a \sqrt{\frac{2}{3}} = 1,633a$$

Par construction : $a = 2r$. $C = \frac{2(4/3 \pi r^3)}{V_{\text{maille}}}$ (d'après la figure précédente).

$$V_{\text{maille}} = a \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{a}{2} \times 2 \times 2a \sqrt{\frac{2}{3}} = a^3 \sqrt{2}. \text{ On en déduit que } C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.74$$

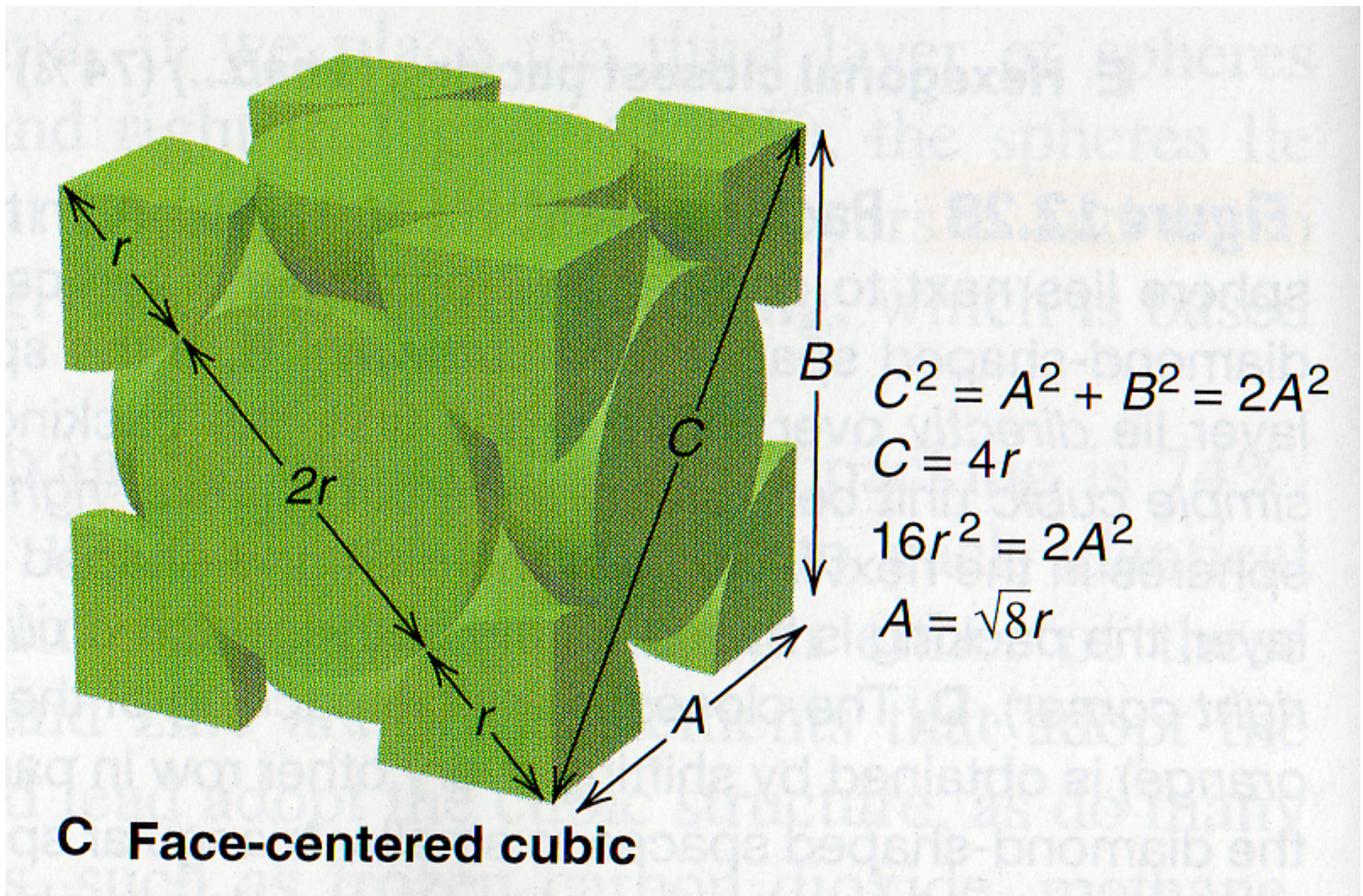
Cette compacité de 74% est la plus importante que l'on peut obtenir.

9.3. Coordinnence

Si on regarde la figure concernant l'empilement {ABC}, on constate que chaque sphère est en contact avec six sphères du plan, avec trois appartenant au plan situé dessous et avec trois autres appartenant au plan situé au dessus.

$$\text{Coordinnence}=12$$

10. ANALYSE DU RESEAU CUBIQUE A FACES CENTREES (CFC)



10.1. Multiplicité de la maille

$$N = 8 \times \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ motifs}$$

$$N = 4$$

10.2. Compacité

Le contact entre sphère se fait selon la diagonale du cube (voir figure ci-dessus) : $a\sqrt{2} = 4r$.

$$C = \frac{4 \left(\frac{4}{3} \pi r^3\right)}{V_{\text{maille}}} \text{ et } V_{\text{maille}} = a^3.$$

On en déduit que $C = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0.74$

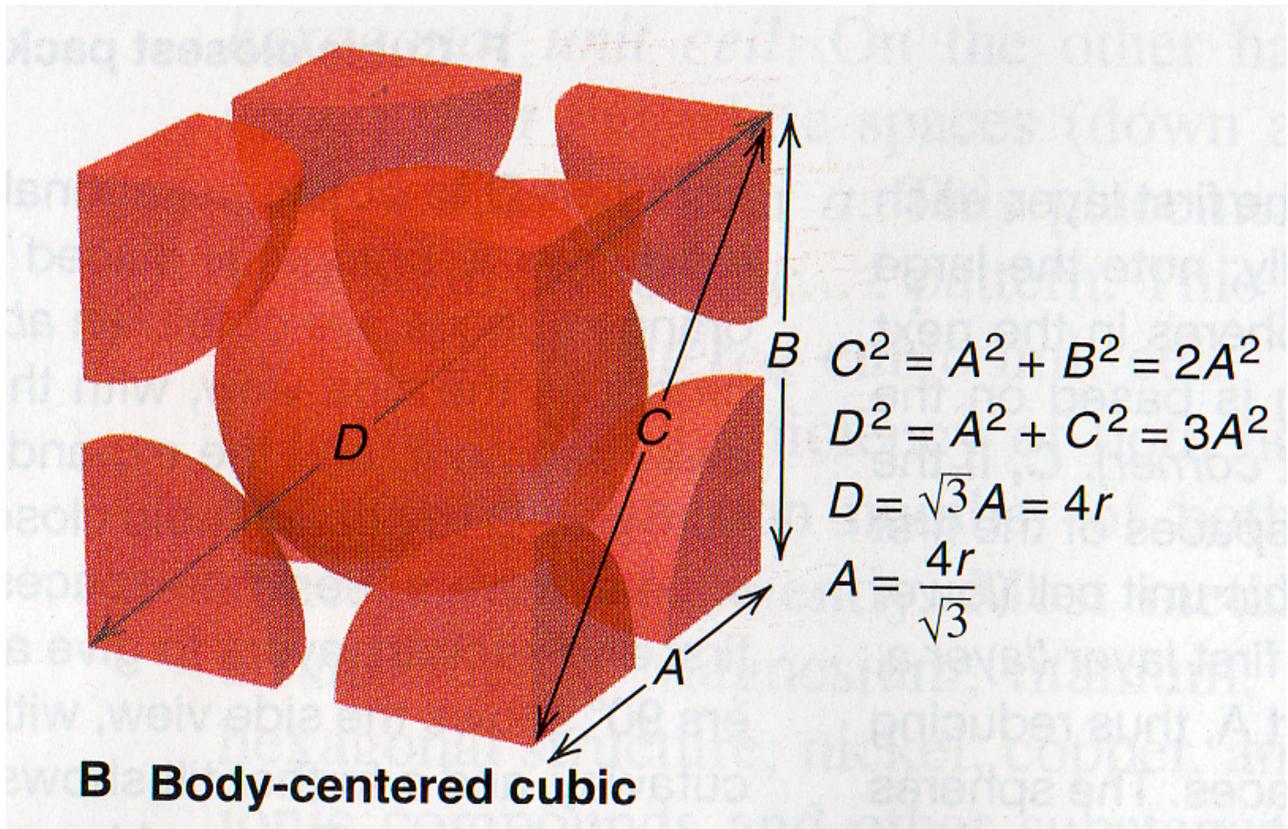
Cette compacité de 74% est la plus importante que l'on peut obtenir (idem HC).

10.3. Coordinence

Si on regarde la figure concernant l'empilement {ABC}, on constate que chaque sphère est en contact avec six sphères du plan, avec trois appartenant au plan situé dessous et avec trois autres appartenant au plan situé au dessus.

$$\text{Coordinence}=12$$

11. ANALYSE DU RESEAU CUBIQUE CENTRE (CC)



11.1. Multiplicité de la maille

$$N = 8 \times (1/8) (\text{sommet}) + 1 (\text{centre}) = 2 \text{ motifs}$$

$$N = 2$$

11.2. Compacité

La diagonale du cube, de longueur $a\sqrt{3}$ contient les atomes en contact (voir figure ci-dessus) :

$$a\sqrt{3} = 4r.$$

$$C = \frac{2(4/3 \pi r^3)}{V_{\text{maille}}} \cdot V_{\text{maille}} = a^3. \text{ On en déduit que } C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68$$

Cette compacité de 68% est plus faible que pour les structures compactes (HC et CFC).

11.3. Coordinence

La coordinence vaut 8, l'atome placé au centre du cube est tangent aux atomes situés aux sommets du cube.

$$\text{Coordinence}=8$$

Cette coordinence est plus faible que pour les structures compactes (HC et CFC).

12. SITES TETRAEDRIQUES ET SITES OCTAEDRIQUES DANS LE RESEAU CFC

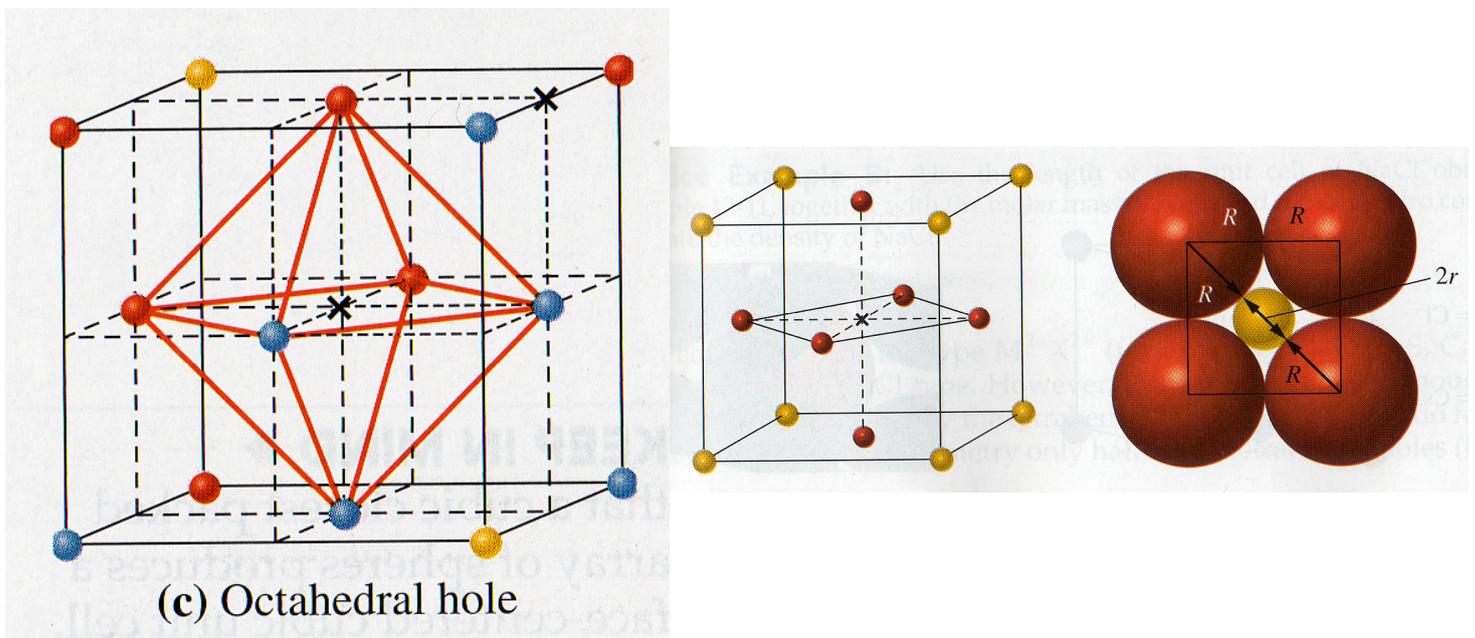
Toute structure constituée de sphères identiques de rayon r comporte nécessairement, puisque $C < 1$, des portions de l'espace non occupées. Celles-ci portent le nom de **sites cristallographiques** ou **sites d'insertion** ou **sites interstitiels**.

Dans ces sites, on pourra éventuellement placer d'autres atomes pour modifier les propriétés des matériaux (cas des alliages métalliques).

Dans le cadre du programme, nous allons regarder le cas du réseau CFC. Cette structure compacte contient deux types de sites :

- Des **sites tétraédriques**, cavités situées au centre d'un tétraèdre régulier défini par 4 atomes en contact. **Coordinance = 4**.
- Des **sites octaédriques**, cavités situées au centre d'un octaèdre régulier défini par 6 atomes en contact : **Coordinance = 6**.

12.1. Sites octaédriques (SO)



Localisation des SO : aux milieux des arêtes et au centre du cube

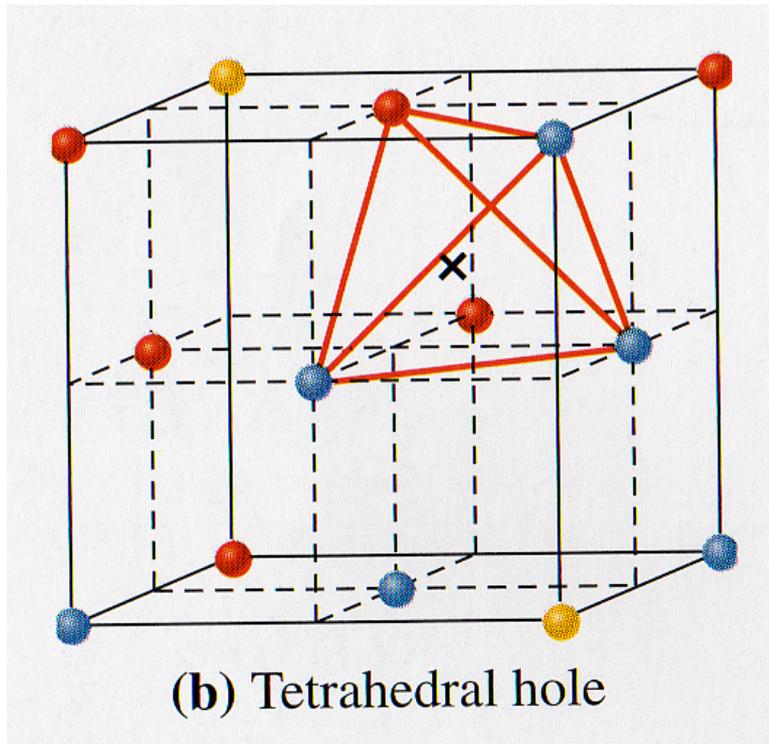
Les sites octaédriques sont indiqués par une croix sur la figure ci-dessus.

$$N_o = \text{nombre de SO} = (12 \times 1/4) + (1 \times 1) = 4 \quad \boxed{N_o = 4}$$

r_o = rayon du SO (noté r sur la figure ci-dessus), $r + r_o = a/2$ d'après la figure ci-dessus (r est noté R sur la figure). De plus, on a vu que $a\sqrt{2} = 4r$. On a donc :

$$\boxed{r_o = (\sqrt{2} - 1)r = 0.414 r}$$

12.2. Sites tétraédriques (ST)



La croix sur la figure ci-dessus indique un des site tétraédrique.

Localisation des ST : aux centres des 8 cubes d'arête $a/2$

$$N_o = 8$$

r_T = rayon du ST, $r + r_T = (a\sqrt{3})/4$, c'est-à-dire la moitié de la diagonale d'un cube d'arête $a/2$. De plus, on a vu que $a\sqrt{2} = 4r$. On a donc :

$$r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right) r = 0.225 r$$

II – LES DIFFERENTS EDIFICES CRISTALLINS PARFAITS

1. CLASSIFICATION CHIMIQUE

On peut classer les édifices cristallins suivant le **type des FORCES DE COHESION** .

ÉDIFICES CRISTALLINS	Type des FORCES DE COHESION	
Édifices MOLÉCULAIRES	<p>Les nœuds du réseau sont occupés par des MOLÉCULES.</p> <p>La cohésion du réseau est assurée par des liaisons intermoléculaires, faibles :</p> <p>Liaisons de VAN DER WAALS (cristaux de diiode I_2 p. ex)</p> <p>+ éventuellement liaisons HYDROGÈNE (cas de la glace p. ex).</p>	
Édifices COVALENTS	<p>La charpente de ces édifices est constituée par des enchaînements COVALENTS d'ATOMES, étendus indéfiniment à l'échelle atomique.</p> <p style="text-align: center;">Édifice covalent TRIDIMENSIONNEL</p> <p>Il ne fait intervenir que des liaisons covalentes entre les atomes.</p> <p>Un cristal COVALENT constitue un RÉSEAU COVALENT TRIDIMENSIONNE de taille infiniment grande à l'échelle atomique.</p> <p style="text-align: center;">ex : le diamant</p>	
	<p style="text-align: center;">Édifice covalent BIDIMENSIONNEL</p> <p>Il est constitué d'un empilement de MACROMOLÉCULES PLANES</p> <p style="text-align: center;">ex : le graphite</p>	<p>Dans ces édifices, la cohésion entre les macromolécules est assurée par des liaisons intermoléculaires : liaisons de VAN DER WAALS, éventuellement liaisons HYDROGÈNE (dans les polyamides par exemple) ; aussi ces édifices sont encore appelés cristaux COVALENTS-MOLÉCULAIRES</p>
	<p style="text-align: center;">Édifice covalent MONODIMENSIONNEL</p> <p>Il est constitué de MACROMOLÉCULES LINÉAIRES</p> <p style="text-align: center;">ex : le polyéthylène</p>	
Édifices IONIQUES	<p>Ces édifices cristallins sont constitués d'IONS alternativement positifs et négatifs ; la cohésion résulte des forces d'interaction électrostatique entre ces ions.</p>	
Édifices MÉTALLIQUES	<p>Les nœuds du réseau sont occupés par des CATIONS MÉTALLIQUES (formés à partir d'atomes métalliques ayant perdu des électrons) ; la cohésion entre ces cations est assurée par un « GAZ D'ÉLECTRONS » provenant de l'ionisation des atomes métalliques.</p>	

2. PROPRIETES LIEES A L'INTENSITE DES FORCES DE COHESION (HORS PROGRAMME)

	Forces de cohésion INTENSES (COHÉSION FORTE)	Forces de cohésion PEU INTENSES (COHÉSION FAIBLE)
PROPRIETES MÉCANIQUES	dureté et rigidité élevées	dureté et rigidité faibles
PROPRIETES THERMIQUES	température de fusion élevée	température de fusion basse
	dilatation thermique faible	dilatation thermique forte

Les divers MODES d'INTERACTION entre particules :

- Liaisons INTERMOLÉCULAIRES : liaisons de Van der Waals et liaison hydrogène.
- Liaison COVALENTE.
- Liaison IONIQUE.
- Liaison MÉTALLIQUE.

Ces types d'interaction sont des **MODÈLES**. Le plus souvent, le **type d'interaction existant** est un **cas intermédiaire** entre deux ou plusieurs de ces modèles ; le **modèle choisi** pour le décrire est alors **celui dont il s'approche le plus**.