

### Le cristal parfait

Un cristal parfait est un ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. Il est sans défauts et de dimension infinie. Les particules peuvent être des atomes, des ions ou des molécules.

On utilise les définitions suivantes pour décrire ce type de structure :

- **Réseau** : ensemble tridimensionnel et infini de points (appelés nœuds). On passe d'un nœud à l'autre par translation.
- **Maille** : unité de pavage permettant de construire le cristal. Souvent on associe les nœuds à la maille. On appelle maille simple une maille ne contenant qu'un nœud.
- **Motif** : emplacement des particules contenues dans la maille simple.

**Le cristal réel** Le cristal parfait est un modèle du cristal réel. Ce dernier comporte des défauts par rapport à l'agencement des particules dans la maille. Le nombre de défauts augmente avec la température.

### Caractéristiques d'un cristal

On peut décrire un cristal à l'aide des propriétés suivantes :

- **Population de la maille** : Il s'agit du nombre de particules présentes dans la maille.
- **Coordinance** : Il s'agit du nombre de plus proches voisins entourant une particule dans la maille.
- **Compacité** : La compacité  $C$  est défini comme le rapport du volume occupé par les particules sur le volume de la maille :

$$C = \frac{V_{particules}}{V_{maille}}$$

- **Masse volumique** : La masse volumique  $\rho$  est défini comme le rapport de la masse des particules sur le volume de la maille :

$$\rho = \frac{m_{particules}}{V_{maille}} = \frac{N \times M}{N_A \times V_{maille}},$$

avec :

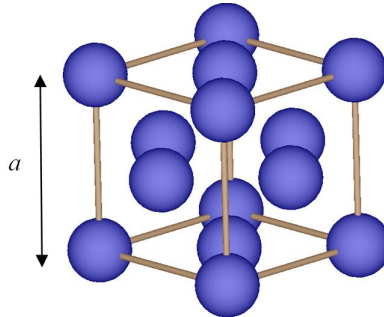
- $N$  la population de la maille,
- $M$  la masse molaire des particules contenues dans la maille,
- $N_A$  la constante d'Avogadro, avec  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

**Modèle des sphères dures** On modélise l'entité chimique par une sphère dure et indéformable de rayon  $r$ . L'empilement compact correspond à un empilement de sphères permettant de maximiser les contacts entre les particules et de minimiser le volume.

Pour un empilement compact, on aura une compacité  $C = 0,74$ . C'est la valeur maximale que peut atteindre la compacité.

**Structure cubique à faces centrées (cfc)** Dans une maille de type cfc, la maille est un cube de côté  $a$  et les particules sont situées :

- aux sommets du cube,
- au centre des faces.



Les atomes sont tangents selon la diagonale d'une des faces du cube. On aura donc la relation suivante entre le paramètre de maille  $a$  et le rayon  $r$  des particules :

$$4 \times r = a\sqrt{2}.$$

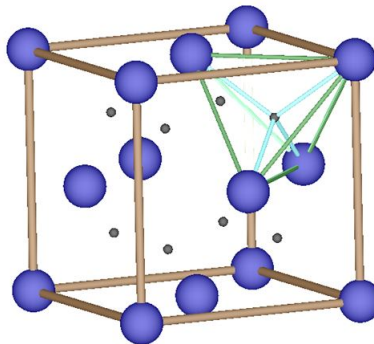
Les caractéristiques de cet assemblage sont les suivantes :

- la population est de 4 particules par maille,
- la coordinence est de 12,
- la structure est compacte et  $C = 0,74$ .

**Sites interstitiels de la structure cfc** L'espace non occupé par les atomes correspond à de petites cavités appelées **sites interstitiels**. On distingue deux types de sites dans la structure cfc : les sites tétraédriques et les sites octaédriques. On définit l'habitabilité d'un site comme le rayon maximale d'une particule pouvant s'insérer dans le site sans déformer la structure du cristal.

### Sites tétraédriques

Ils sont situés au centre des tétraèdres définis par un sommet du cube et les centres des trois faces correspondant à ce sommet. Il y a **8 sites tétraédriques** par maille dans la structure cfc.



L'habitabilité du site tétraédrique, noté  $r_O$  est défini par l'égalité suivante lorsqu'il y a tangence entre une particule insérée dans le site et une particule constituant le cristal :

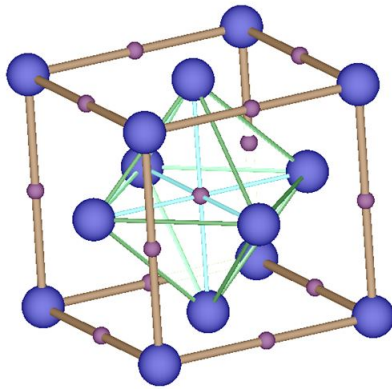
$$r + r_T = a \frac{\sqrt{3}}{4}.$$

### Sites octaédriques

Ils sont situés au centre des octaèdres définis par :

- les centres des six faces du cube,
- ou par deux sommets d'une arête et les centres des faces définissant cette arête.

Il y a **4 sites octaédriques** par maille dans la structure cfc.



L'habitabilité du site octaédrique, noté  $r_O$  est défini par l'égalité suivante lorsqu'il y a tangence entre une particule insérée dans le site et une particule constituant le cristal :

$$r + r_O = \frac{a}{2}.$$

**Cristaux métalliques** On modélise un métal à un cristal de cations métalliques baignant dans un gaz d'électrons libres. La liaison métallique, de nature électrostatique, est **non dirigée** et se manifeste dans toutes les directions autour d'un ion métallique du cristal. L'ordre de grandeur de cette liaison est de 100 ou 1000 kJ/mol suivant le métal étudié.

**Alliages métalliques** Les alliages métalliques sont des mélanges de plusieurs métaux permettant d'obtenir des propriétés certaines physiques ou chimiques comme la dureté ou la résistance à l'oxydation. On distingue deux types d'alliages :

- **Alliages de substitution** : les atomes cristallisent dans le même type de structure et possèdent des rayons atomiques voisins.
- **Alliages d'insertion** : un des atomes est beaucoup plus petit que l'autre et s'insère dans le réseau cristallin de ce dernier.

**Cristaux ioniques** Les cristaux ioniques sont constitués par un réseau d'anions dans lequel s'insèrent les cations dans les sites interstitiels. On définira alors la coordinence d'un ion comme le nombre de plus proches voisins de signe opposé.

On définira donc deux coordinences : une pour les cations et une pour les anions.

Les interactions électrostatiques attractives entre ions de charges opposées et les interactions répulsives entre ions de même charge sont responsables de la stabilité du cristal.

La structure tend vers une **tangence anion-cation** et une **non tangence anion-anion**.

**Cristaux covalents** Les atomes du solide sont liés par des **liaisons covalentes** dans ce type de cristal. Ils peuvent former des cristaux tridimensionnelles ou bidimensionnelles. On peut citer le graphite et le diamant comme deux types de cristaux covalents constitués tous les deux d'atomes de carbone.

**Cristaux moléculaires** Les molécules du solide sont liées entre elles par deux types de **liaisons intermoléculaires** :

- les interactions de Van der Waals,
- les liaisons hydrogène.

Il s'agit d'interactions faibles dont l'ordre de grandeur énergétique est la dizaine de kJ/mol.

Les interactions de Van der Waals sont présentes dans tous les cristaux moléculaires. Les liaisons H ne sont présentes que dans les cristaux où les molécules comportent une liaison X–H avec X = O, N ou F.