

Chapitre STR 04

Modèle du cristal parfait

Sommaire

I. Etats solides

- I.1. Etats usuels de la matière
- I.2. Solides amorphes et solides cristallins
- I.3. Variétés allotropiques

II. Caractéristiques d'une maille

- II.1. Population et masse volumique
- II.2. Coordinence
- II.3. Compacité

III. Sites interstitiels

- III.1. Sites tétraédriques
 - III.2. Sites octaédriques
-

I. Etats solides

I.1. Etats usuels de la matière

La matière existe usuellement sous trois états :

- gaz : pas d'interaction à distance des particules (dans le modèle du GP), état désordonné.
- liquide : interactions entre particules qui permettent un état dense de la matière, mais sans forme propre.
- solide : état avec de fortes interactions entre particules, conduisant à une structure dense, avec une forme propre.

Des transitions de phases permettent de passer d'un état de la matière à un autre, les températures associées dépendent de la force des interactions intermoléculaires (cf STR 02).

I.2. Solides amorphes et solides cristallins

L'état "solide" recouvre en fait plusieurs niveaux d'organisation de la matière, dont le point commun est l'existence d'une forme propre à l'échelle macroscopique.

A l'échelle microscopique en revanche, les structures présentent une certaine diversité. Si l'échantillon solide obtenu par un refroidissement rapide d'un liquide (trempe), les particules constitutives (atomes, molécules) n'ont pas le temps de s'organiser de manière optimale : le milieu est comme "figé" avec les positions qu'il avait à l'état liquide. Cet état est qualifié d'**amorphe**.

A l'inverse un refroidissement lent laisse à la matière le temps de s'organiser de manière à minimiser son énergie, ce qui fait se principalement en s'ordonnant. Le matériau obtenu alors qualifié de **cristallin**.

A retenir

Un matériau solide formé par refroidissement rapide d'un liquide présente un faible niveau d'organisation microscopique, il est dit amorphe. Un matériau organisé régulièrement, obtenu par refroidissement lent, est dit cristallin.

Application 1 Les conditions de refroidissement sont un point crucial pour la formation des roches en géologie. Rechercher un exemple de roche amorphe et de roche cristalline ayant la même composition chimique.

Remarque

Le facteur énergétique n'est néanmoins pas le seul à prendre en compte pour l'organisation de la matière, il faut aussi tenir compte de l'entropie, qui va désorganiser, créer des défauts.

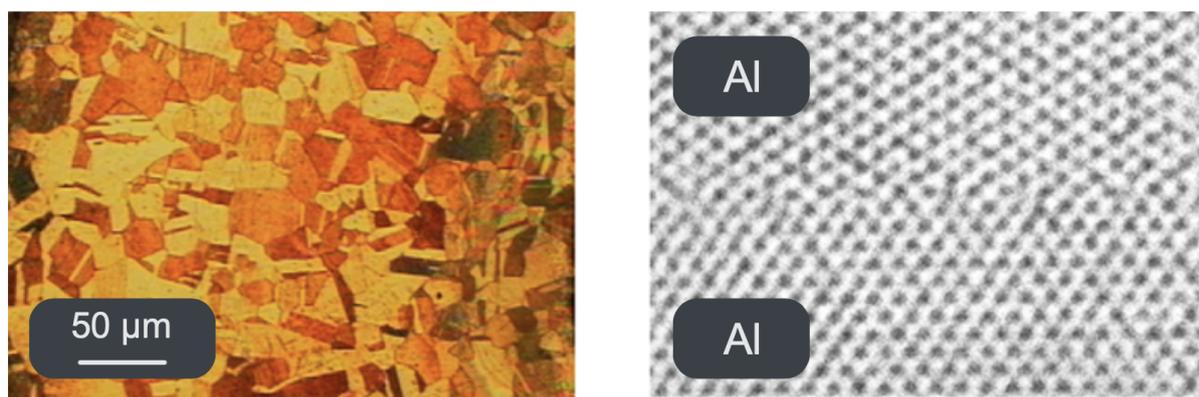
Il est également possible d'obtenir un matériau dont certaines parties ont pu s'organiser, et d'autres non. Il est alors dit **semi-cristallin**, et un taux de cristallinité peut être défini. C'est notamment le cas pour les polymères.

Lorsque le matériau est cristallin il est probable qu'il soit en fait composé d'une juxtaposition de micro-cristaux. Il est alors dit **polycristallin**. A l'inverse un matériau constitué d'un seul cristal à l'échelle microscopique est dit **monocristallin**.

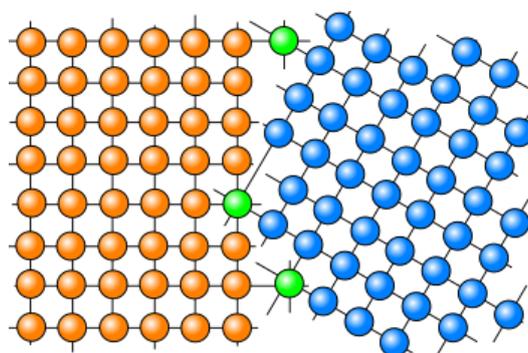
💡 Complément

Les zones de transition entre micro-cristaux sont appelées joints de grain. Elles sont d'une importance capitale pour les propriétés du matériau, en particulier la conduction électronique ou le comportement mécanique. Par exemple l'industrie microélectronique recherche des échantillons monocristallins car le moindre défaut peut entraîner le non-fonctionnement d'un semi-conducteur ou d'un circuit électronique, l'industrie aéronautique recherche des alliages sans points de fragilité mécanique pour la réalisation des turbines.

Micrographies optiques d'un acier inoxydable montrant les grains et les joints de grains constitutifs de l'alliage (à gauche) et joints de grains (à droite) vus en MET haute résolution^a :



Représentation schématisée d'un joint de grain^b :



^a. Cours en ligne des Mines d'Albi

^b. Par Cdang, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=6715195>

♥ A retenir

Il existe une grande variété d'organisation des matériaux réels : hybrides entre domaines amorphes et domaines cristallins (matériau semi-cristallin), formés d'une juxtaposition de micro-cristaux (matériau polycristallin) ou encore cristal unique de grande dimension (matériau monocristallin).

♥ A retenir

Le modèle du cristal parfait consiste à supposer que le matériau peut être décrit par la répétition dans les trois directions de l'espace d'une structure élémentaire, sans se préoccuper des défauts existant dans les cristaux réels. Les atomes sont modélisés par des sphères indéformables (modèle de "sphères dures").

I.3. Variétés allotropiques

Un élément peut exister sous différents états cristallins selon la température. Ces phases solides sont alors usuellement distinguées par des lettres grecques. Un exemple classique est le fer qui existe sous une forme dite "fer α " de type cubique centrée en-dessous de 910 °C, et "fer γ " de type cubique à faces centrées au-delà.

Lien vers vidéo Larousse <https://youtu.be/qPrcG9jVsRk>

**♥ A retenir**

Un élément peut exister sous différentes formes cristallines selon la température. Ces phases sont appelées variétés allotropiques.

Quelques autres exemples de variétés allotropiques : les formes du soufre, de l'eau solide, du carbone (graphite, diamant, ...), l'étain (la "peste de l'étain").

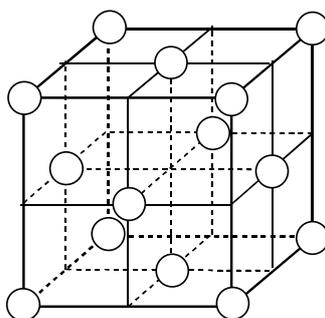
II. Caractéristiques d'une maille

Dans le modèle du cristal parfait, l'échantillon peut être décrit par la répétition tridimensionnelle d'un motif appelé **maille**. Afin de décrire complètement la maille il est nécessaire préciser les positions des différents atomes au sein de celle-ci (la position des "noeuds").

Dans la maille étudiée dans le cadre du programme, un atome est présent à chaque sommet d'un cube, et au centre de chaque face. La maille est dite "cubique à faces centrées", abrégée couramment CFC. D'autres mailles pourront être étudiées, dans ce cas la structure sera fournie.

⚠ Attention !

Vigilance sur la précision du vocabulaire : les sommets du cubique ne sont pas des "coins", le centre des faces les "milieux des faces".



Application 2 S'entraîner à dessiner sans modèle une maille CFC, avec ou sans règle, de manière à ce que toutes les positions des atomes soient lisibles.

II.1. Population et masse volumique

La population est le nombre d'atomes à l'intérieur de la maille. Pour les atomes qui appartiennent simultanément à plusieurs, il est nécessaire de les proratiser. Ainsi, un atome sur un sommet est partagé équitablement entre 8 mailles, donc compte pour $\frac{1}{8}$ dans la maille. Un atome au centre d'une face est partagé équitablement entre 2 mailles, donc compte pour $\frac{1}{2}$ dans la maille.

Application 3 Pour combien compterait un atome placé au milieu d'une arête ? Un atome au centre du cube ?

Pour la maille CFC précédente, la population vaut donc :

$$p = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Remarque

S'il y a plusieurs entités différentes dans la maille (cf STR 05), il faut calculer la population pour chacune d'entre elles.

Application 4 Soit une maille cubique simple : un atome à chaque sommet seulement. Calculer la population.

Application 5 Soit une maille cubique centrée : un atome à chaque sommet, et un atome au centre de la maille. Calculer la population.

A retenir

La population est le nombre d'entités en propre dans la maille.

Connaissant la masse d'un atome m et le volume de la maille V il est alors possible de calculer la masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$.

Application 6 Exprimer la masse m d'un atome à partir de la masse molaire M et d'une constante importante de la chimie.

Application 7 Exprimer le volume V de la maille à partir de la longueur a de l'arête du cube, appelée paramètre de maille.

♥ A retenir

La masse volumique ρ d'une maille constituée d'atomes identiques se calcule par la relation :

$$\rho = \frac{p \times M}{N_A \times a^3}$$

avec p la population, M la masse molaire et a le paramètre de maille.

Application 8 Adapter la relation précédente pour une maille comportant p_+ atomes dont la masse molaire associée est M_+ et p_- atomes dont de masse molaire associée M_- .

Application 9 Estimer la valeur approximative de la masse volumique d'un métal, en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Application 10 Calculer la masse volumique du fer γ , de type CFC avec un paramètre de maille $a = 367 \text{ pm}$. Le résultat sera exprimé en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

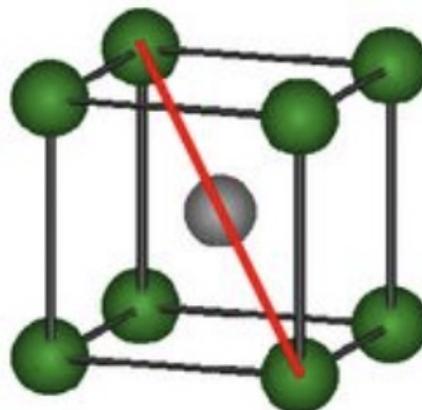
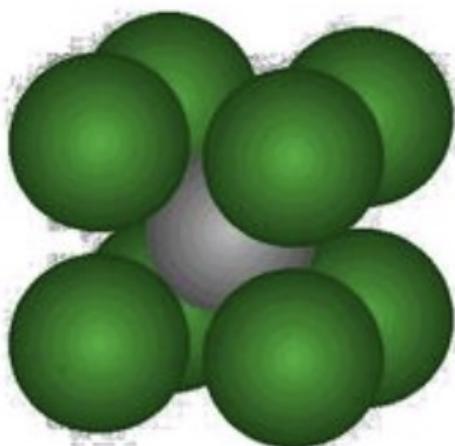
Donnée : $M(\text{Fe}) = 55,845 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

⚠ Attention !

Vérifier systématiquement l'ordre de grandeur obtenu pour la masse volumique, qui doit être de l'ordre de quelques milliers de $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

II.2. Coordinence

Dans la représentation habituelle d'une maille, seuls les centres des atomes présents sont symbolisés, c'est la représentation dite "éclatée" (à droite sur la figure suivante, sur une structure autre que CFC). La représentation dite "compacte" (à gauche sur la figure suivante) permet de mieux voir les contacts entre atomes, mais est globalement moins lisible pour l'intérieur de la maille.



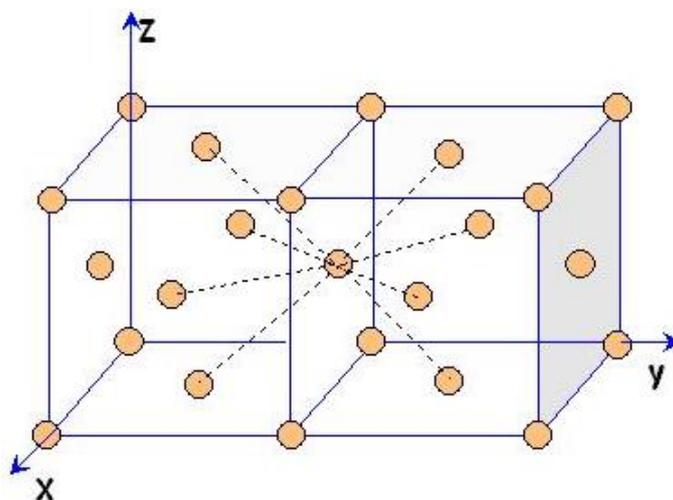
Avec la représentation conventionnelle il n'est pas toujours trivial de savoir quels sont les atomes en contact ou non. Ce concept est quantifié par la coordinence.

♥ A retenir

La coordinence d'un atome dans une structure est le nombre d'atomes avec lequel il est en contact, c'est-à-dire son nombre de plus proches voisins, en prenant également en compte les mailles voisines.

Application 11 Déterminer la coordinence pour l'atome central sur la représentation précédente. Faire de même pour un atome au sommet.

Dans la structure CFC, un atome au centre d'une face est au contact des 4 sommets de la face auquel il appartient, mais aussi des 8 centres des faces voisines (qui présentent une arête commune avec la face d'appartenance)¹. Sa coordinence vaut 12.



Un atome sur un sommet présente la même coordinence égale à 12 : il est en contact avec les 12 centres de faces auxquelles il appartient.

♥ A retenir

La coordinence d'un atome dans une structure CFC vaut 12.

Application 12 Déterminer la coordinence de chaque atome dans une maille cubique centrée : un atome à chaque sommet, et un atome au centre de la maille.

II.3. Compacité

Une dernière grandeur utilisée pour caractériser une maille est sa compacité.

♥ A retenir

La compacité est le pourcentage du volume de la maille réellement occupé par les atomes :

$$C = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}}$$

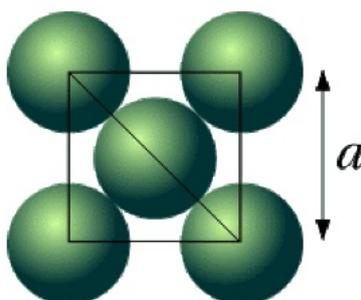
1. Figure extraite de http://www.ucam.ac.ma/fssm/cmcp/solide_cristallin/empilements.htm

Application 13 Exprimer le volume occupé par les atomes, supposés tous identiques, modélisés par des sphères de rayon r .

♥ **A retenir**

La compacité pour une maille constituée d'atomes identiques s'exprime : $C = \frac{p \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$

Dans la maille CFC il est possible d'écrire une condition de contact pour obtenir une relation entre r et a : les atomes le long de la diagonale d'une face sont en contact.



Application 14 Exprimer la longueur $|$ de la diagonale d'une face en fonction du paramètre de maille a .

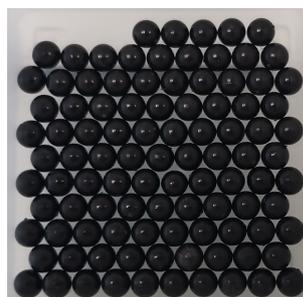
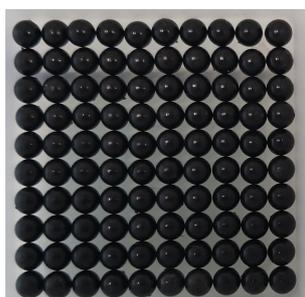
Application 15 Exprimer une relation entre r et a .

Application 16 Calculer la compacité pour la structure CFC.

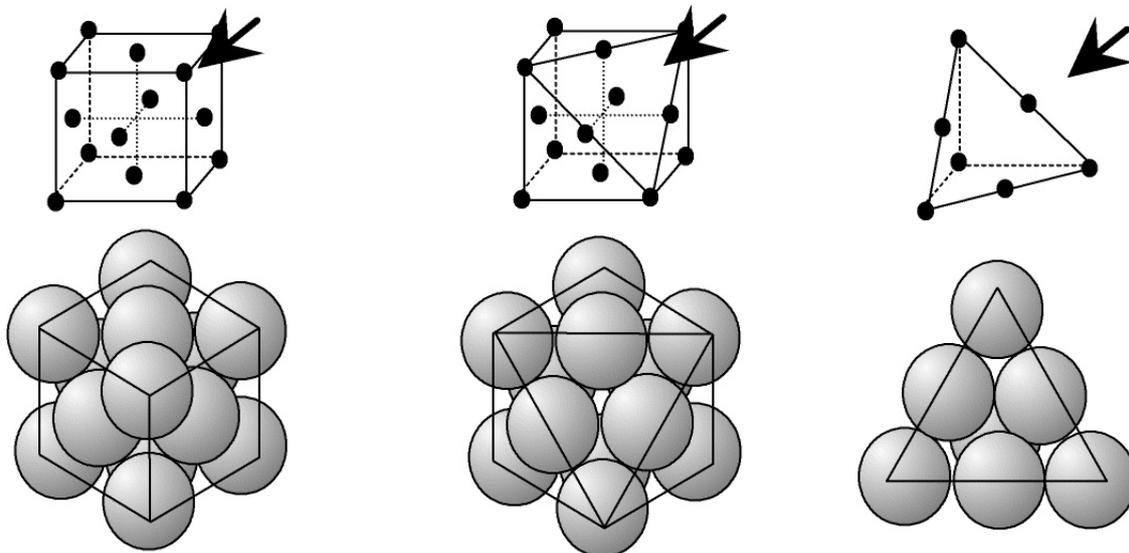
♥ **A retenir**

La compacité d'une structure CFC formée d'atomes tous identiques vaut 0,74 soit 74%. Il s'agit de la compacité maximale qui peut être obtenue pour un assemblage de sphères identiques. La structure CFC est dite compacte.

Pour le comprendre il est possible de partir de la notion d'empilement de sphères identiques. En 2D la manière la plus compacte de placer des billes consiste à décaler les rangées les unes par rapport aux autres. C'est le cas de la photo de droite, prise dans la même boîte que celle de gauche, mais où il reste de la place pour déposer 5 billes. Un tel empilement (à droite) peut être appelé plan compact.



Il existe plusieurs manières d'empiler des plans compacts. En particulier dans l'empilement dit ABC le quatrième plan se superpose au premier. Il existe aussi des empilements ABA où c'est le troisième plan qui se superpose au premier. La figure suivante² montre que l'empilement ABC correspond à la maille CFC.



III. Sites interstitiels

III.1. Sites tétraédriques

Dans un empilement de sphères identiques il reste donc au minimum 26 % d'espace disponible, du fait des interstices entre les sphères.

L'empilement compact définit naturellement des tétraèdres, puisque chaque sphère repose sur un triangle formé par trois sphères du plan inférieur.

Le centre géométrique de ce tétraèdre n'est pas occupé par un atome de la structure CFC. Il est en revanche envisageable d'y introduire une sphère de rayon inférieur à celui des sphères constitutives de la maille CFC. On dit alors que la sphère occupe un site tétraédrique (Td).

Afin de repérer le centre du site tétraédrique, il est pertinent de découper la maille CFC en 8 petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$. Chaque centre de petit cube est un site tétraédrique.

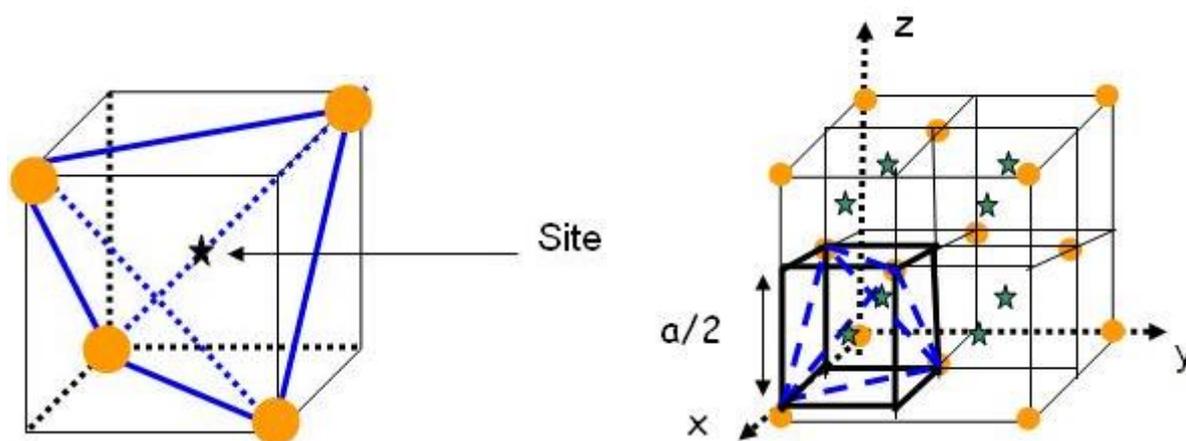
Application 17 Indiquer combien une maille CFC possède de sites tétraédriques.

Le rayon maximal de la sphère qui peut être insérée est appelé rayon du site tétraédrique, noté r_T . Il peut être calculé par une relation géométrique³.

Application 18 Calculer la longueur l' de la diagonale de la maille d'un cube d'arête a .

2. Extraite de <http://deuns.chez.com/sciences/cristallo/cristallo4.html>

3. Figures de la page suivante extraites de <http://www.ucam.ac.ma/> à nouveau



Selon la diagonale d'une maille il y a 4 fois la distance $r+r_T$ donc : $r+r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{\frac{4r}{\sqrt{2}}\sqrt{3}}{4} = r\sqrt{\frac{3}{2}}$.

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

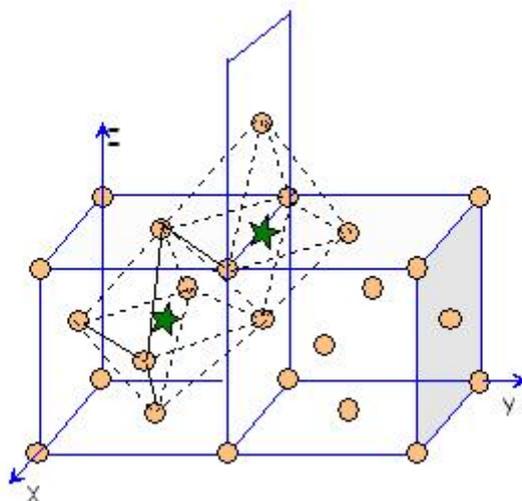
♥ A retenir

Une maille CFC comporte 8 sites tétraédriques, un au centre de chaque cube d'arête $\frac{a}{2}$. Le rayon maximal de la sphère qui peut être insérée dans chacun de ces sites sans déformation du réseau hôte est $r_T = r \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right)$.

III.2. Sites octaédriques

Il existe aussi dans la maille CFC des sites octaédriques (Oh), c'est-à-dire au centre d'un ensemble d'atomes formant un octaèdre régulier. Deux positions peuvent être distinguées :

- le centre de la maille ;
- le milieu de chaque arête.



Application 19 Dénumérer les sites octaédriques d'une maille CFC.

 **Attention !**

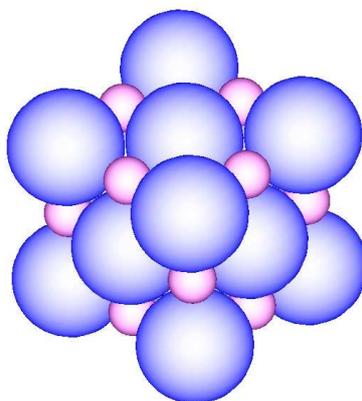
| Un octaèdre comporte 8 faces, mais 6 sommets uniquement !

Application 20 Calculer le rayon r_O maximal de la sphère qui peut peupler le site octaédrique sans déformation.

 **A retenir**

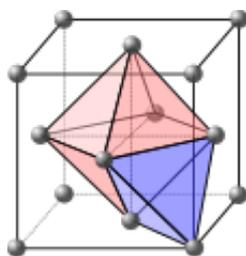
Une maille CFC comporte 4 sites octaédriques, un au centre de la maille et un au milieu de chaque arête. Le rayon maximal de la sphère qui peut insérée dans chacun de ces sites sans déformation du réseau hôte est $r_O = r(\sqrt{2} - 1) > r_T$.

Du point de vue de l'empilement compact ABC, chaque site octaédrique est entre deux triangles de sphères tête-bêche.



 **Complément**

Il est envisageable que dans une structure des sites tétraédriques et des sites octaédriques soient peuplés simultanément, étant disjoints dans l'espace^a.



Ce n'est pas le cas dans les structures usuellement étudiées dans les énoncés de concours, mais c'est par exemple le cas pour les spinelles.

^a. Figure par Christophe Dang Ngoc Chan <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=792561>

Corrections

Application 1 Un exemple classique est la différence entre basalte et gabbro.

Application 3 Un atome au milieu d'une arête est partagé équitablement entre 4 ailles, donc compte pour $\frac{1}{4}$ dans la maille.

Un atome au centre du cube est intégralement dans la maille, donc compte pour 1.

Application 4 $p = 8 \times \frac{1}{8} = 1$

Application 5 $p = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times \frac{1}{1} = 2$

Application 6 $m = \frac{M}{N_A}$ avec $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ la constante d'Avogadro.

Application 7 $V = a^3$ (facile!)

Application 8 $\rho = \frac{p_+ M_+ + p_- M_-}{N_A \times a^3}$

Application 9 Usuellement $5000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ à $10\,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Application 10 $\rho = \frac{4 \times 55,845 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times (367 \times 10^{-12})^3} = 7,5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Application 11 L'atome central est au contact des 8 atomes des sommets, donc sa coordinence vaut 8. Un atome à un sommet est en contact avec les centres des 8 mailles auquel il appartient, donc sa coordinence vaut 8 également.

Application 12 L'atome au centre est au contact de l'atome présent à chaque sommet, donc sa coordinence vaut 8. Celui à un sommet est au contact des 8 atomes présents aux centres des mailles auxquelles il appartient, donc sa coordinence vaut également 8.

Application 13 $V_{\text{atomes}} = p \times V_{\text{sphère}} = p \times \frac{4}{3} \pi r^3$

Application 14 Théorème de Pythagore $l^2 = a^2 + a^2$ donc $l = a\sqrt{2}$.

Application 15 $l = a\sqrt{2} = 4r$

Application 16

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{16}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

Application 17 Il y a un site tétraédrique dans chacun des cubes d'arête $\frac{a}{2}$, et ce site est intégralement compris dans la maille. Il y a donc 8 sites tétraédriques par maille.

Application 18 Théorème de Pythagore : $(a\sqrt{2})^2 + a^2 = l'^2$ donc $l' = a\sqrt{3}$.

Application 19 Nombre de sites : $\underbrace{1 \times \frac{1}{1}}_{\text{centre de la maille}} + \underbrace{12 \times \frac{1}{4}}_{\text{milieu des arêtes}} = 4$

Application 20 Contact selon une arête : $2r + 2r_0 = a$ soit $r_0 = \frac{a}{2} - r = \frac{\frac{4r}{\sqrt{2}}}{2} - r = r(\sqrt{2} - 1)$