LC 17 – Solides cristallins

4 février 2016

Dimitri Misiak & Johan Pinaud

"Allo, Tropie ? ! ? ! ?" "Oui c'est moi, pas la peine de crier, Staline !"
Le manque d'inspiration

Niveau : L2

Commentaires du jury

Cette leçon date de 2014 et il n'y a pas spécialement de remarques "neuves" du jury.
2011 : Quelques illustrations expérimentales simples sont possibles, pour illustrer les propriétés de ces solides ou mesurer des grandeurs caractéristiques.
Jusqu'en 2010, le titre était : Cristaux ioniques.
2010 : Les calculs formels ou les modèles théoriques sont trop souvent déconnectés de la réalité. Des illustrations sont attendues.
En revanche, je vous invite très fortement à lire la correction de la leçon de 2015 par Mme Bacchetta. La partie la plus importante étant : "L'objectif n'est pas une description purement géométrique et abstraite d'une liste de solides ! Les exemples choisis doivent être pertinents et il est indispensable de lier la description microscopique à des observations ou des mesures concrètes."

Remarques personnelles

Les livres nouveaux programmes, surtout les Grécias avec leur petite colonne rose et leurs capacités exigibles, permettent de construire une leçon logique assez facilement en accord avec les nouveaux programmes, à savoir faire l'aller retour entre l'aspect microscopique et macroscopique, en s'appuyant sur des exemples variés, sans pour autant rentrer dans le détail de toutes les mailles qui existent. J'ai beaucoup utilisé des livres de PCSI nouveaux programmes, sachant qu'il y a une très faible différence au niveau du programme pour les MPSI/PSCI, le cours de PCSI étant un poil plus complet et comprenant les alliages (les MPSI ne les voient que à travers des études documentaires et n'ont rien à savoir dessus).

La leçon n'est pas très riche en manipulations, surtout de manip "chimique". Je propose des manipulations, seule celle de la recalescence du fer existe dans un livre, les autres, même celle du pycnomètre issu du poly de TP, n'existe pas en biblio. Toutefois, la manipulation de modèles moléculaires peut être considéré comme de la manipulation et je pense qu'il est intéressant d'utiliser le logiciel Vesta, pour la visualisation de mailles cristallines.

Bibliographie

- ✍ *Chimie PCSI*, **Grécias** ⟶ Pour le cours, les capacités exigibles et notamment les relations énergie/structue
- ✍ *Chimie PCSI*, **Fosset** ⟶ Le cours est je trouve bien fait. Le premier chapitre donne notamment p13 des idées de transition allotropique (Fer et étain)
- ✍ *JFLM 2* ⟶ pour la recalescence du fer

Prérequis

- ➢ Interaction de Van Der Waals, liaison H, liaison covalente
- ➢ Notion de variété allotropique

Expériences

- ☕ Transition allotropique Fe(α)/Fe(β) : recalescence du fer
- ☕ Détermination de la masse volumique du cuivre
- ☕ Cristallisation du sulfate de cuivre
- ☕ Sublimation du diiode
- ☕ Utilisation du logiciel VESTA pour la visualisation de structure cristalline

Table des matières

1 Modèle du cristal parfait **3**
1.1 Réseau . . . 3
1.2 Motif . . . 4
1.3 Caractéristique d'une maille . . . 4
1.4 Influence de la température sur la maille . . . 5

2 Relation structure propriété des solides cristallins **5**
2.1 Caractérisation du cuivre . . . 6
2.2 Les différents types de cristaux . . . 7

Introduction

L'oeil humain, bien qu'outil formidable, nous permet uniquement de voir l'aspect macroscopique des différents matériaux nous entourant au quotidien, mais ne nous donne aucun information sur la structure microscopique de la matière. Pourtant la matière à l'état solide se distingue en deux groupe : les solides amorphes et les solides cristallins. Alors que les solides amorphes peuvent prendre une forme quelconque, les solides cristallisés se présentent sous une forme géométrique limitée par des surfaces planes.

Formation de cristaux de sulfate de cuivre

✍ Perso

Le but de cette manipulation est de montrer que la matière cristallise, parfois avec de cristaux suffisamment gros pour être visible à l'oeil nu. Par ailleurs, cela forme des jolis cristaux.
Produits : Solution de sulfate de cuivre, sulfate de cuivre
Utilisez une solution de sulfate de cuivre saturée. Il y en a une en salle de manip à 10%, on peut dissoudre du sulfate de cuivre en plus en chauffant un peu pour atteindre la saturation. Laissez évaporer la solution dans une récipient, on peut chauffer pour accélérer, l'idée étant d'obtenir des cristaux, le plus long est la recri, plus les cristaux seront jolis. En 4h, et en chauffant, je pense que l'on peut déjà obtenir de jolis cristaux. De toute façon, je demanderais à Clément un récipient dans le lequel je pourrais mettre les cristaux présentés ici pour qu'ils soient envoyés aux oraux.

Nous allons dans cette leçon nous poser la question suivante : comment peut-on faire le lien entre les propriétés macroscopiques, telles que la conductivité électrique ou la température de fusion d'un composé, et sa structure au niveau microscopique, en nous intéressant notamment à l'exemple du cuivre. Mais avant toutes choses, il nous faut introduire des éléments théoriques permettant de décrire les solides cristallins.

1 Modèle du cristal parfait

✍ Fosset Chapitre 11

De même que le gaz parfait est un modèle idéal de la matière à l'état gazeux, le cristal parfait constitue la base de l'étude de la matière à l'état solide cristallisé. Ce modèle devra être amendé pour décrire la réalité et devra être confronté aux résultats expérimentaux. Commençons déjà par définir le modèle du cristal parfait :

Cristal parfait : Il s'agit d'un ensemble de particules (atomes, ions, une ou plusieurs molécules) empilées régulièrement dans l'espace. Il forme une structure tri-périodique à la base du modèle. Il est idéal dans le sens où il est supposé de dimension infinie, sans défaut, et en ne considérant qu'un seul type d'interaction entre les différentes particules.

1.1 Réseau

On introduit la notion de réseau : le **réseau** est un ensemble infini triplement périodique de points, appelés **noeuds**, qui se déduisent les uns des autres par des opérations de translation, combinaison linéaire de trois vecteurs $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ non coplanaires et non colinéaires :

$$\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

avec (u,v,w) trois entiers positifs ou négatifs.

Exemple du fer(γ) : Réseau cubique : 3 vecteurs de base orthogonaux et de même longueur.
La construction d'un cristal étant un problème géométrique de pavage dans un espace à trois dimensions, on définit une unité de pavage parallélépipédique appelée la **maille** définie au moyen de trois vecteurs $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$. Le terme générique de maille s'applique à tous les parallélépipèdes permettant de construire par translation la figure périodique infinie sans laisser de vide, c'est à dire le réseau.

Prenons l'exemple d'un réseau bidimensionnel. Il existe une foultitude de maille permettant un pavage de l'ensemble du plan. Par convention, on choisit d'utiliser les mailles dans lesquels les nœuds du réseau correspondent aux extrémités des vecteurs servant à la construction de la mailles. On distingue alors les **mailles simples** et les **mailles multiples**. Les mailles simples d'un réseau sont celles ne contenant qu'un nœud en propre à la maille. Il convient encore de poser une convention pour savoir avec quelle maille simple parmi les différentes possibles on choisit pour décrire le cristal. On introduit alors la **maille primitive** qui est une maille simple possédant tous les éléments de symétrie du réseau.

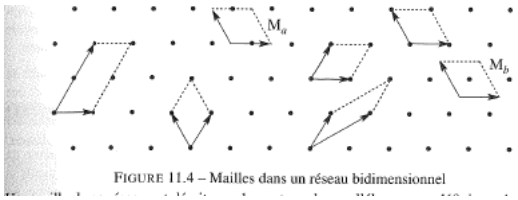

FIGURE 11.4 – Mailles dans un réseau bidimensionnel

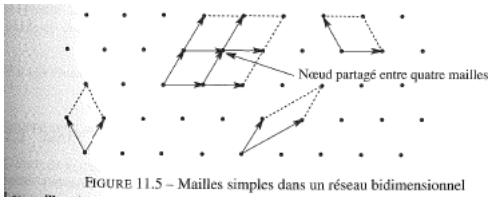

FIGURE 11.5 – Mailles simples dans un réseau bidimensionnel

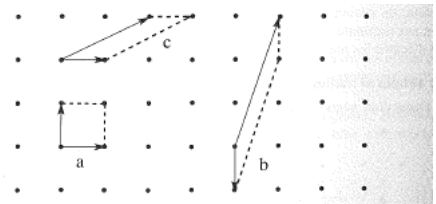

FIGURE 11.6 – Mailles simples (a, b, c) et maille primitive (a)

FIGURE 1 – Maille bidimensionnelle

1.2 Motif

Ce que nous venons de dire sur l'étude de la maille précédemment était purement géométrique, et ne préjuge pas de la disposition des objets à l'intérieur de la maille. Pour la majorité des cristaux, il est nécessaire de définir le **motif** qui est le contenu de la maille simple (atome, groupe d'atome, molécules) qui permet de retrouver le cristal par pavage de l'espace.

On définit alors le **cristal** qui est l'association d'un réseau et d'un motif.

Prenons l'exemple concret d'un cristal dit **métallique** : le Fer γ.

Montrer la maille cubique faces centrées du Fer sur le logiciel Vesta, qui resservira dans la suite. Préciser que dans ce cas particulier, les motifs sont des atomes de fer positionnés sur les nœuds du réseau. Cela cesse d'être le cas dès que le cristal est plus complexe.

1.3 Caractéristique d'une maille

✍ Fosset

Nous allons dans cette section donner le vocabulaire nécessaire à la description microscopique des solides cristallins en nous basant sur le cas particulier du Fer. Toutefois, le vocabulaire introduit est général. Nous nous plaçons dans le cas où les atomes assemblés dans une structure cristallines sont assimilés à des sphères dures *ie* des volumes définis par un rayon, **impénétrables** et **non déformables**.

Coordinence : Il s'agit du nombre de plus proches voisins que possède cet atome (ou ion) ; Fer (γ) : maille dite **cubique faces centrées**. On note a son paramètre de maille qui est ici l'arête du cube. Coordinence : [12]. La coordinence nous renseigne sur le nombre de voisins avec lequel chaque atomes interagit.

Population N : Nombre de motifs présents dans la maille ; Les motifs présents sur un sommet peuvent intervenir dans 8 mailles et ont donc un poids de $\frac{1}{8}$. Ceux au milieu d'une face ne participe qu'à deux mailles donc ont un poids de $\frac{1}{2}$. Fer : $N = 8 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{2} = 4$. L'intérêt de cette grandeur est qu'elle nous renseigne sur le nombre d'atome par maille et permet notamment de déterminer la masse volumique d'un matériau connaissant le système cristallin.

Masse volumique ρ : La disposition régulière des atomes dans le cristal permet de calculer la masse volumique d'un cristal à partir des paramètres de maille. Il s'agit de la masse des atomes contenus dans la maille par le volume de la maille. Dans le cas d'une maille cubique, le volume vaut a^3.Exemple du fer : a=3.51Å, $M_{Fe} = 55.84 g.mol.^{-1}$. $\rho_{Fe} = \frac{4 \times M_{Fe}}{N_A a^3}$=8.58g.cm^{-3}

De manière générale, la masse volumique est égale à

$$\rho = \frac{NM_{élément}}{N_A V}$$

Compacité c : Il s'agit de la fraction de volume occupée par la matière en considérant les atomes et les ions comme des sphères dures $c = \frac{\text{Volume occupé par les atomes}}{\text{Volume de la maille}}$.
Prenons l'exemple du Fer γ étudié précédemment. Le contact entre atome se fait selon la diagonale d'une face, on a alors la relation $a\sqrt{2} = 4r$ avec r la rayon d'un atome de fer. La compacité a pour expression :

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0.74$$

1.4 Influence de la température sur la maille

Pour étudier l'influence de la température sur les mailles cristallines à pression constante, on réalise l'expérience suivante :

☕

Recalescence du Fer

✍ JFLM 2 ⏲ 5min

Matériel : Dispositif prévu pour en salle d'électromag, une alimentation en puissance, une masselotte de 20g. Brancher le dispositif et placer la masselotte au milieu du fil de fer tendu. Allumer l'alimentation et faites passer un fort courant 4-5 A pour porter le fil a rouge. Une fois fait, couper l'alimentation et observé. Du fait d'un fort courant, le fil chauffe et se dilate. Lorsque l'on coupe le courant, le fil se recontracte et la masselotte remonte. A un moment, la masse arrête de remonter avant de continuer, c'est là que le phénomène intéressant se produit.
ATTENTION : contrairement à tous ce qui est dit dans les bouquins, il n'y a pas de rechute spectaculaire de la masselotte.

Ce à quoi nous venons d'assister s'appelle une transition allotropique, c'est à dire à une transition entre deux structures cristallines différentes et peut s'expliquer aisément à l'aide d'une caractéristique des cristaux qui est la masse volumique. Lorsque le fil est rouge, sa température est supérieure à 906°C, le fer est dit γ et cristallise dans une maille cubique faces centrées. Lorsque la température diminue, le fil se contracte jusqu'à atteindre la température de 906°C. Le fer cristallise alors dans un système dit cubique centré (le montrer avec le logiciel Vesta) et devient le fer dit α.

Ces deux modes se différencient notamment par leur compacité. On a vu pour le Fer γ que sa compacité était de 0.74. Calculons la compacité de la structure cubique centré. Comme on le voit, le contact entre les atomes de fer se fait selon la diagonale du cube, on a alors la relation $a\sqrt{3} = 4r$ d'où une compacité $c = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68$ ce qui est inférieure à la compacité du fer γ. Ainsi, lors de la transition à 906°C la densité diminue alors que la section du fil est constante et il y a un allongement du fil qui compense la contraction due au refroidissement d'où l'immobilisation de la masse. Une fois la transition effectuée le fil continue de remonter. Ainsi, la température joue une rôle sur la structure cristalline du fer et de manière plus générale va définir, avec la pression, la variété allotropique du cristal.

J'ai essayé en préparation de faire une autre transition allotropique qui est celle de l'étain Sn(α)/Sn(β) (peste de l'étain). En dessous de 12°, le Sn(β) devient instable, la forme stable est alors l'étain Sn(α) de densité plus faible ce qui entraîne une augmentation de volume : l'objet qui subit la transformation se fissure et devient pulvérent. Ce phénomène a été subit par les troupes de Napoléon durant la retraite de Russie et explique notamment que certains tuyaux d'orgue en étain se soient retrouvés changés en poussière. J'ai trouvé sur internet que la transformation était la plus rapide à -50°C et était encore plus rapide si un germe de Sn(α) était mis en contact avec le Sn(β). J'ai essayé de laisser 24h de l'étain dans de vapeurs d'azote liquide à -60°C dans un dewar sans succès. Si quelqu'un veut essayer, et trouve un protocole ça permettrait de changer de la recalescence du fer. Voici le lien d'une vidéo you tube montrant le phénomène, c'est assez impressionnant et badass je trouve https ://www.youtube.com/watch ?v=FUoVEmHuykM

2 Relation structure propriété des solides cristallins

Nous allons dans cette partie présenter les différents types de cristaux qui existent, et essayer de dégager certaines caractéristiques permettant de classer un matériau inconnu.

2.1 Caractérisation du cuivre

Dans ce paragraphe, nous allons utiliser tous les outils à notre disposition pour faire un lien entre les propriétés macroscopiques et microscopique du cuivre.

Commençons d'abord par lister les propriétés "apparentes" du cuivre.

- Le morceau de cuivre est opaque, et possède un aspect brillant.
- Il est possible de tordre le morceau de cuivre mais il faut forcer.

Après ces premières constatation quasi immédiate, quels moyens nous reste-t-il pour caractériser ce matériau ? Sachant que le cuivre est utiliser dans les câbles électriques, on peut penser à s'intéresser à sa conductivité électrique. On trouve σ =62.5 10^7S.m^{-1}. Par comparaison avec du diamant, $\sigma = 10^{-14}$S.m^{-1}

Le cuivre est un bon conducteur électrique et également thermique. Quand est-il de sa température de fusion ? La littérature donne une température de fusion de 1083°C, ce qui est élevé si on compare à la température de fusion de l'eau qui est de 0°C.

Qu'en est-il de sa masse volumique ?

Nous avons vu précédemment que la masse volumique d'un matériau donnait des informations sur sa structure cristalline. Nous allons réaliser ici une détermination de la masse volumique du cuivre pour confronter le résultat à deux structures possibles : la cc et la cfc. On trouve dans la littérature un paramètre de maille a=3.615Å, une masse volumique M_{Cu}=63.54 g.mol−1.

Masse volumique du cuivre

✍ pas de ref, si ce n'est le TP 12 de JFLM ⏲ 45min-1h

Matériel : Pycnomètre, tournure de cuivre non oxydée, eau distillée, une balance de précision stable (pas de dérive de la tare), une thermomètre, un handbook.
Protocole : Peser le pycnomètre à vide avec le bouchon. Le remplir d'eau distillée de telle sorte que l'eau déborde légèrement du bouchon/capillaire. Sécher l'eau tout en tenant le pycnomètre de sorte à ne pas le réchauffer. Peser de nouveau le pycnomètre après avoir laissé thermaliser pendant facile 15-20 min et noter la température. Référer vous au handbook pour connaître la masse volumique de l'eau à cette température, en déduire le volume du pycnomètre.
Vider alors le pycnomètre (on peut récupérer l'eau plutôt que la jeter comme ça elle est déjà quasi thermalisée pour la suite. Le sécher à l'acétone. Une fois sec, introduire environ 5g de cuivre dans le pycnomètre, pesé alors précisément la masse de cuivre. Compléter avec l'eau de la même manière que précédemment, en agitant à mise remplissage pour chasser d'éventuelles bulles d'air. Laisser thermaliser et peser.

Connaissant la masse du pycnomètre, celle du cuivre, on connait la masse d'eau nécessaire pour compléter le pycnomètre, et donc son volume via sa masse volumique et par conséquent la masse volumique du cuivre. On a :

$$\rho_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{V_{Cu}} = \frac{m_{Cu}}{V_{pycno} - \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}}$$

Expérimentalement, on a obtenu :

m_{pycno}=30.6278g	m_{Cu}=4.8839g
V_0=53.0886 cm^{-3}	m_{eau}=52.4057g
$\rho_{Cu_{exp}}$=8.38 g.cm^{-3}	$\rho_{Cu_{tab}}$=8.96 g.cm^{-3}

Nous pouvons en déduire plusieurs choses. Tout d'abord, la valeur obtenue de la masse volumique semble être en accord avec la théorie. De plus, si l'on calcule la masse volumique théorique du cuivre en considérant un modèle cubique centré de population N=2, on trouve $\rho_{Cu_{cc}}$=4.47g.cm^{-3} tandis que pour un cubique face centré avec N=4, on trouve une valeur $\rho_{Cu_{cfc}}$=8.94g.cm^{-3}, ce qui est en accord avec la valeur tabulée. On conclut donc que le cuivre cristallise dans une maille de type cubique face centrée, qui est compacte. On remarque également que le cuivre est un matériau assez dense.

Nous venons de voir certaines propriétés du cuivre, qui fait partie des cristaux métalliques, possédant des propriétés analogues au cuivre. Nous allons introduire un modèle microscopique permettant de comprendre ces propriétés. Nous allons également nous intéresser aux différents types de cristaux qui existent ainsi qu'à la façon de les caractériser.

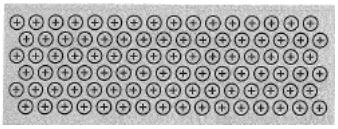

FIGURE 2 – Modèle de DRUDE-LORENTZ d'un métal

2.2 Les différents types de cristaux

✍ Grécias pour la description de chaque cristal, Fosset pour les ordres de grandeur énergétique.

La liaison métallique peut se schématiser selon la théorie de Drude-Lorentz :

- Des ions positifs du métal constituent le réseau tridimensionnel. Ces ions sont liés entre eux par des liaisons covalentes localisées, sont lourds et donc immobiles.
- Les électrons peuvent se déplacer facilement dans le champ des ions positifs : ils sont donc délocalisés sur l'ensemble de la structure métallique : on parle d'électron de conduction. Ce sont eux qui sont responsables de la conduction électrique et thermique.

La liaison métallique est par conséquent un cas particulier de liaison covalente délocalisée, de forte énergie $\simeq 300\text{kJ.mol}^{-1}$, ce qui explique les constantes physiques élevées des cristaux métalliques. La liaison métallique est cependant peu dirigée car les interactions se font dans toutes les directions du réseau. Environ 80% des métaux ont une masse volumique élevé, supérieure à 5.10^3kg.m^{-3}.

Ce modèle de la liaison métallique permet de comprendre les propriétés du cuivre que nous avons mis en évidence précédemment sur l'exemple du cuivre.

De plus, les métaux ont également des propriétés mécaniques variées :

- dureté : résistance à la surface à l'abrasion
- ténacité : résistance aux tractions mécaniques
- malléabilité : aptitude à la déformation et obtention de feuillets
- ductibilité : aptitude à être étiré sous forme de fils
- friabilité : aptitude à être transformé en poudre

Nous nous sommes limités dans notre étude à la caractérisation des cristaux métalliques. Il existe cependant 3 autres types de cristaux.

- **Les cristaux moléculaires :**

  Disposer des cristaux de diiode dans un bocal fermé, le plonger dans de l'eau chaude. Remarquer l'apparition d'un gaz violet, du diiode gazeux. Cette expérience met en évidence la faible cohésion des cristaux moléculaires. ATTENTION : le diiode est un gaz toxique, après la manipulation, passer sous hotte pour ouvrir le bocal. Ne pas jeter le diiode solide restant à l'évier car il est très oxydant.

  Les noeuds du réseau sont occupés par des molécules simples, de faible atomicité. Il existe des liaisons covalentes au sein de la molécule et des liaisons intermoléculaires plus faibles entre les molécules (Van Der Waals, liaison H). Au niveau énergétique ces liaisons sont faibles ($\simeq 10\text{kJ.mol}^{-1}$)ce qui explique la faible cohésion des cristaux moléculaires, et leur température de fusions basse.

- **Les cristaux ioniques** Un cristal ionique est composé d'ions de signes contraires et leur interaction est modélisée par :
  - **une interaction coulombienne** entre ions dont l'énergie varie comme l'inverse de la distance entre ceux-ci, stabilisante lorsque les ions s'entourent d'ions de signes opposés.
  - **une interaction répulsive** à très courte distance (principe de Pauli).

  On peut citer l'exemple du chlorure de sodium NaCl.Cl^- en cfc et Na^+ en cfc mais décalé d'une demie arête. Ces deux interactions conduisent à l'existence d'une distance d'équilibre. Les ions sont décrits comme des sphères dures chargées. Energie de la liaison $\simeq$ 100-600 kJ.mol^{-1}. Leur température de fusion est assez élevée ($\simeq$1000°C).

- **Les cristaux covalents** La cohésion d'un cristal covalent est assurée par des liaisons covalentes fortes. Les nœuds du réseau sont occupés par des atomes non métalliques ou par des groupements d'atomes. Un exemple type est le carbone diamant. Leur température de fusion sont très élevées (3500°C pour le diamant). Energie de la liaison $\simeq$ 200-800 kJ.mol^{-1}.

FIGURE 3 – Triangle de Ketelaar

Conclusion

Dans cette leçon, nous nous sommes concentrés sur l'introduction du vocabulaire lié à l'étude de la matière cristallisé au niveau microscopique. Nous avons mis en place une démarche pour l'étude des solides métalliques afin de faire le lien entre leurs propriétés microscopiques et macroscopiques. Nous avons pour cela utiliser le modèle du cristal parfait qui suppose notamment une structure périodique infinie et parfaite (sans défaut) et ne considère qu'un seul type d'interaction pour la description d'un cristal. Toutefois, cela n'est pas juste car plusieurs interactions entre en jeux dans la réalité.
Nous avons introduit la notion de compacité, en disant notamment qu'elle était au maximum de 74%. Il reste donc à priori 26% du volume de la maille de disponible. On pourrait dans une prochaine leçon nous intéresser aux sites cristallographiques se trouvant dans cette espace disponible et permettant notamment la création d'alliages couramment employés, comme l'acier (fer et 2% carbone), la fonte (fer et 7% carbone).

Questions et remarques :