

# LC 17 : SOLIDES CRISTALLINS (CPGE)

25 octobre 2016

Sépulcre Théo & Louis Villa

*Il n'y a que maille qui m'aille.*  
LOCUTION COURANTE.

## Commentaires du jury

Souligner l'importance de la notion de modèle (ici, le modèle du cristal parfait), qui nécessite de confronter régulièrement théorie et expérience. Ne pas se contenter d'une liste de types de cristaux totalement déconnectée de l'expérience.

## Bibliographie

- ♣ *Chimie des matériaux inorganiques (Hprépa)*, **Durupthy** → La base : très complet, y compris pour des sujets non abordés ici (*e.g.* défauts cristallins).
- ♣ *Chimie tout-en-un PCSI (J'intègre)*, **Fosset** → Bonne base également : complète le premier.
- ♣ *Chimie des Solides*, **Marucco** → Le pendant du Ashcroft pour la chimie. Nous ne l'avons que peu utilisé, mais il répondra à toutes vos questions sur le sujet (et bien plus encore ...).

## Prérequis

- Classification périodique
- Thermochimie
- Electronegativités
- VSEPR

## Expériences

- ♣ Observation de cristaux
- ♣ Pycnomètre
- ♣ VESTA

## Table des matières

|          |  |          |
|----------|--|----------|
| <b>1</b> | <b>Le modèle du cristal parfait.</b>             | <b>2</b> |
| 1.1      | Motivations. . . . .                             | 2        |
| 1.2      | Notion de réseau périodique. . . . .             | 2        |
| 1.3      | La maille cubique faces centrées (CFC) . . . . . | 3        |
| 1.4      | Sites intersticiels. . . . .                     | 3        |
| <b>2</b> | <b>Influence de la nature des liaisons.</b>      | <b>4</b> |
| 2.1      | Cristaux métalliques . . . . .                   | 4        |
| 2.2      | Cristaux ioniques . . . . .                      | 5        |
| 2.3      | Cristaux covalents . . . . .                     | 6        |
| 2.4      | Cristaux moléculaires . . . . .                  | 6        |

## Introduction

Le cours de chimie s'est jusqu'ici concentré sur l'étude des phases liquides ou gazeuses. Cependant, l'étude de la phase solide comporte aussi son intérêt, car elle présente des propriétés très éloignées de celle des phases liquides, liées à l'existence de phases ordonnées.

Les motivations du chimiste pour étudier les phases solides sont nombreuses : conception d'alliages métalliques, de semi-conducteurs pour l'électronique, étude des catalyseurs en phase solide, ...

L'**objectif** de cette leçon est de comprendre les propriétés microscopiques du solide cristallin et comment elles se répercutent à l'échelle macroscopique, en proposant un modèle : le cristal parfait.

### Observation de cristaux

🔍 /

⌚ 1 min

Montrer quelques images de cristaux de la banque d'images, et éventuellement, un morceau de pyrite (on voit bien des cubes réguliers à la surface). L'idéal serait une observation au microscope de cristaux de sel (ou autre), mais il n'y a pas de microscope disponible au laboratoire de chimie ... On peut également faire son propre cristal par recristallisation. Nous avons tenté avec  $\text{CuSO}_4$ , en espérant que cela marche.

En remarque, on signale que tous les solides ne sont pas cristallins : il existe des phases dites "amorphes", solides mais non organisées à l'échelle microscopique.

↓ *On remarque que les solides cristallins présentent une structure géométrique simple à l'échelle macroscopique. On peut faire l'hypothèse que cette organisation se retrouve à l'échelle microscopique (hypothèse d'Haüy, 1781)*

## 1 Le modèle du cristal parfait.

### 1.1 Motivations.

L'objectif de cette sous-partie est de donner quelques indices qui contribuent à établir le modèle du cristal parfait. Celui-ci est caractérisé par son caractère ordonné et une périodicité dans l'espace ; en voici quelques-unes.

- La thermochimie montre une discontinuité de certaines grandeurs thermodynamiques extensives à la transition entre une phase liquide et une phase cristalline (transition du premier ordre). De plus, cette transition ne peut pas être contournée (il n'y a pas de point critique) ; il y a un ré-arrangement de la structure microscopique lors de la transition.
- Des expériences d'optique (Diffraction de Bragg, biréfringence des cristaux) attestent de la périodicité, de l'ordre et de l'anisotropie des phases cristallines.
- Les modèles de liaison chimiques déjà développés dans le cours de chimie induisaient une organisation des molécules : de même, on peut postuler une organisation des phases cristallines (*cf* VSEPR).

↓ *Donnons-nous maintenant les définitions nécessaires à la description du cristal à l'échelle microscopique.*

### 1.2 Notion de réseau périodique.

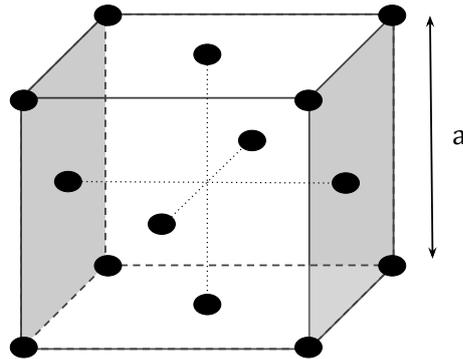
Les deux premières définitions sont purement géométriques.

Le **réseau** est un ensemble de points géométriques, les **noeuds**, remplissant tout l'espace et présentant des éléments de symétrie, envoyant les noeuds sur d'autres noeuds.

Il existe en tout 14 réseaux, appelés les réseaux de Bravais. Chacun représente un type de symétrie possible.

La **maille conventionnelle** est le plus petit volume pouvant paver l'espace et présentant toutes les symétries du réseau.

D'autres types de mailles existent : nous ne les utiliserons pas (et elles ne sont pas au programme). On remplit maintenant cette structure géométrique avec de la matière :

FIGURE 1 – Devant vous, une maille CFC. On appelle  $a$  le paramètre de la maille.

Le **motif** est la plus petite entité matérielle discernable, qui se répète périodiquement dans l'espace. Ce sont ici des atomes, ions ou molécules.

Dans les cas simples que nous rencontrerons, les motifs seront toujours disposés aux noeuds d'un réseau. Dans le modèle du solide cristallin, on suppose donc qu'un cristal est l'association d'un motif et d'un réseau.

### 1.3 La maille cubique faces centrées (CFC)

Une seule maille cristallographique est au programme. On la représente figure 1. Par exemple, les alcalino-terreux Ca, Sr, un grand nombre de métaux de transition, Fe, Cu, Ag, Au ... cristallisent selon cette maille. On peut calculer des paramètres utiles à l'analyse de la maille :

- **Population** : c'est le nombre de motifs dans la maille, noté  $Z$ . Ici,  $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ .<sup>1</sup>
- **Coordinance** : C'est le nombre de plus proches voisins d'un motif. Ici, la coordinance est de 12.
- **Condition de tangence** : Soit  $R$  le rayon d'un motif (rayon atomique ou ionique). On suppose qu'il y a contact entre motifs les plus proches. On en déduit :  $a = 2\sqrt{2}R$ . Ceci revient à faire l'hypothèse (faite dans toute la suite) d'un **empilement de sphères dures**.

- **Masse volumique** : si on connaît la masse d'un motif, on peut prévoir la masse volumique du cristal :

$$\rho = \frac{ZM}{N_a V_{\text{maille}}}$$

$m$  la masse molaire du motif. A titre d'exemple, pour le cuivre, son rayon métallique est de 128 pm.  $\rho_{\text{calculé}} = 8.89.10^3 \text{kg.m}^{-3}$ , contre  $\rho_{\text{tables}} = 8.96.10^3 \text{kg.m}^{-3}$ .

#### Pycnomètre

☞ poly TP 7

⊖ 3min

Il nous a paru long et peu intéressant de véritablement mener l'expérience devant le jury (Il suffit de remplir une fiole et de la peser ... et en plus c'est long.) on présente juste l'expérience et les résultats obtenus en préparation. Nous avons (pour changer) fait avec des copeaux de cuivre dans l'eau. Ne pas tenter avec de la poudre, qui se mélange mal à l'eau. On nettoie les copeaux à l'acide chlorhydrique.

- **Compacité**. C'est le volume occupé par les sphères dures sur le volume total de la maille. Ici,  $C = \frac{Z \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0.74$ . Pour un empilement de sphères dures identiques, c'est la compacité maximale : on dit que la maille CFC est compacte.

### 1.4 Sites intersticiels.

La compacité n'étant pas de 1, il reste de la place dans la structure du cristal pour rajouter de la matière entre les motifs. Ces espaces, eux aussi distribués de manière périodique dans le cristal, sont appelés **sites intersticiels**. Il y en a, dans la maille CFC, deux types. Ils sont représentés figure 2.

1. Les atomes sont souvent partagés entre plusieurs mailles, bien en tenir compte.

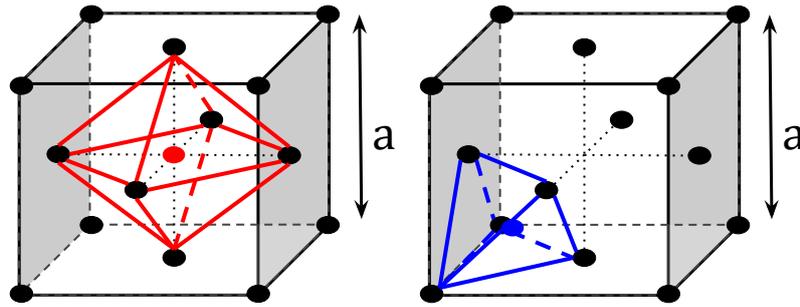


FIGURE 2 – Sur votre gauche, un site Octaédrique (O). A droite, un site Tétraédrique (T).

- sites octaédriques :

- **population** :  $Z_O = 1 + \frac{12}{4} = 4$

- **habitabilité** : C'est le rayon du plus gros atome insérable dans le site. On l'obtient également par une condition de tangence :  $r_O \leq (\sqrt{2} - 1)R \simeq 0,41R$

- sites tétraédriques :

- **population** :  $Z_T = 4$ .

- **habitabilité** : Il faut considérer la grande diagonale des petits cubes dans lesquels sont inscrits les sites T :

$$r_T \leq (\sqrt{3/2} - 1)R \simeq 0,22R$$

⚡ Fosset (dans les exercices)

**Application au stockage de l'hydrogène** : une possibilité à l'étude pour stocker l'hydrogène (avant de l'utiliser, par exemple comme propergol de fusée) est de l'insérer dans un réseau hôte de Zirconium. on donne :  $R(\text{Zr}) = 160\text{pm}$ ,  $R(\text{H}) = 37\text{pm}$ . De plus, les données cristallographiques nous apprennent que le zirconium cristallise selon une maille CFC. On calcule l'habitabilité des sites interstitiels :  $r_O = 65,6\text{pm}$ ,  $r_T = 35,2\text{pm}$ . On s'attend donc à une occupation des sites O.

**En réalité**, la stoechiométrie du cristal est  $\text{ZrH}_2$  : certains sites T sont nécessairement occupés (en réalité, ils le sont tous, et tous les sites O sont vides) : le réseau hôte se déforme.

↓ Grâce à ce modèle, on peut prédire la structure des cristaux, et prédire des valeurs mesurables expérimentalement. Pour aller plus avant dans la description, il faut discuter la nature des liaisons chimiques mises en jeu dans le cristal.

## 2 Influence de la nature des liaisons.

### 2.1 Cristaux métalliques

Les cristaux métalliques, majoritairement formés par des atomes issus du bloc d de la classification périodique, sont formés d'un nuage d'électrons très délocalisés (dits électrons libres) dans lequel baignent des cations immobiles (modèle de Drude-Lorentz). On peut lier les propriétés de cette liaison aux propriétés macroscopiques des métaux :

- Nuage électronique délocalisé dans tout le cristal  $\rightarrow$  très bonne conductivité électrique et thermique.
- Liaison forte (de nature électrostatique entre espèces chargées)  $\rightarrow$  température de fusion élevée.
- Liaison non dirigée  $\rightarrow$  matériaux ductiles.

La nature cristalline des métaux explique également la possibilité de réaliser des alliages.

⚡ Fosset, dans les exercices.

### Application aux alliages :

Prenons l'exemple d'un alliage du Titane, très utilisé dans l'aéronautique :

| Atomes | Rayon (pm) | Masse molaire (g/mol) |
|--------|------------|-----------------------|
| Ti     | 147        | 47,9                  |
| Al     | 143        | 26,98                 |
| Ni     | 124        | 58,70                 |

Alliage AlNi<sub>2</sub>Ti. Le titane cristallise en CFC, et on mesure un paramètre de maille de 589 pm. Avec la condition de tangence, on obtient  $a = 2\sqrt{2}R(\text{Ti}) = 414\text{pm}$  → la condition de tangence n'est pas respectée.

Le réseau est donc dilaté. On calcule l'habitabilité pour cette maille :

$$r_O = a/2 - R(\text{Ti}) = 147,5\text{pm} \quad \checkmark$$

$$r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - \frac{R(\text{Ti}) - R(\text{Al})}{2} = 110\text{pm} \quad \times$$

Le nickel ne devrait pas pouvoir s'insérer : on rencontre ici une limite du modèle de sphères dures utilisé jusqu'à maintenant. On calcule malgré tout la compacité et la masse volumique :  $C = 81\%$ ,  $\rho = 6250\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  : cet alliage est plus compact que l'acier et possède donc de meilleures propriétés mécaniques, tout en étant plus léger.

On peut généraliser cet exemple : en métallurgie, la fabrication d'alliages permet d'améliorer les propriétés mécaniques d'un métal (*e.g.* le fer et l'acier, qui est une insertion d'atomes de carbone dans un cristal de fer), ou sa résistance à la corrosion (*e.g.* l'acier inoxydable, alliage d'acier et de chrome).

## 2.2 Cristaux ioniques

Un cristal ionique est composé de cations et d'anions, et est globalement neutre : il y a donc présence d'au moins deux espèces dans le cristal. Par exemple, pour le chlorure de sodium, représenté figure 3, Na<sup>+</sup> forme un réseau CFC, tandis que Cl<sup>-</sup> vient occuper les sites octaédriques. Pour assurer la cohésion du cristal, il faut que les espèces de même

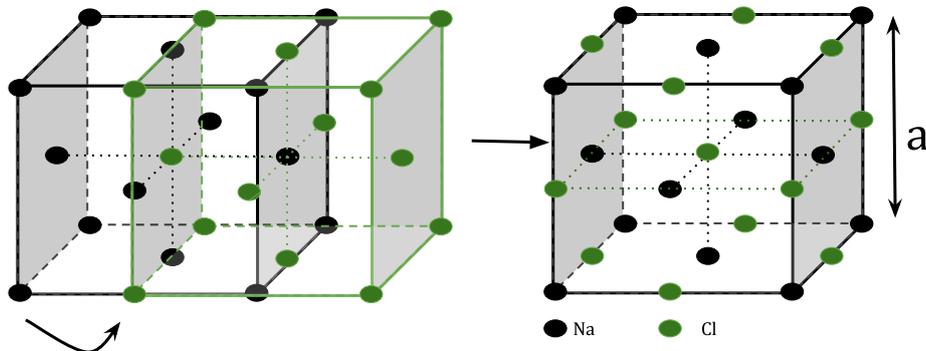


FIGURE 3 – On décale deux réseaux CFC pour obtenir la maille complète.

charge ne se touchent pas, tandis que les espèces de charges opposées sont en contact : il y a nécessairement **dilatation du réseau**, qui devient non-compact.

### VESTA

⚡ JP minerals

⌚ 2 min

Montrer la maille de NaCl avec VESTA : forme du cristal, sites intersticiels, et conditions de contact et non contact respectées. Probablement la manip' la plus technique de toute l'histoire des LC.

site de JP minerals : <http://jp-minerals.org/vesta/en/> Il est possible de trouver des données cristallo en ligne, sur <http://www.crystallography.net/cod/index.php> . Il faut télécharger les fichiers .cif

A nouveau, la nature de la liaison explique les propriétés macroscopiques :

- Électrons de valence confinés près des noyaux atomiques → pas de conduction électrique, conduction thermique faible.
- Édifice ionique → grande solubilité dans l'eau (lié à l'énergie réticulaire du cristal).

- Liaison chimique électrostatique et forte, rigide et dirigée dans l'espace → cristaux fragiles et peu déformables.
- Liaisons fortes → température de fusion élevée.

## 2.3 Cristaux covalents

### remarque

A partir de là, la leçon est adaptable en temps : il est facile de sauter et/ou écouter certains passages, surtout si on les a prévus sur transparents, ou au contraire de développer davantage les exemples présentés si on a été extrêmement rapide.

Le carbone ou le silicium, par exemple, cristallisent en formant des liaisons covalentes. Sous sa forme diamant, le carbone présente une maille CFC où un site tétraédrique sur deux est occupé par un autre atome de carbone : ainsi, chaque atome forme le tétraèdre de liaisons covalentes prévu par la VSEPR. Le silicium présente la même structure.

- Liaisons fortes et rigides → Températures de fusion élevées, grande dureté.
- Électrons confinés dans les liaisons → conduction électrique faible ou nulle.

### Semi-conducteurs

On peut rajouter que, pour créer les semi-conducteurs nécessaires à l'électronique, il faut créer des cristaux de silicium de grande pureté, où l'on insère par substitution d'atomes de Si des atomes proches de la classification ayant un électron de plus ou de moins sur leur couche de valence, pour maîtriser les propriétés de conduction électrique du cristal (dopage).

### VESTA-bis



⊖ 2 min

Montrer la maille diamant sur VESTA si il y a le temps, ou bien préparer un transparent. Seuls les plus courageux feront le dessin au tableau, à main levée.

Il existe une autre forme allotropique du carbone, le graphite (compose les mines de crayon, par exemple), qui cristallise dans une maille hexagonale (et donc hors programme).

## 2.4 Cristaux moléculaires

Enfin, de très nombreux cristaux n'assurent leur cohésion que par des forces d'interaction faibles, de type Van Der Waals, et/ou hydrogène. C'est le cas des gaz rares (on parle de cristaux moléculaires, mais il faudrait plutôt dire atomique) qui cristallisent en CFC, mais plus couramment en TP du diiode  $I_2$  (attention, le diiode cristallise dans une structure orthorhombique, évidemment hors programme). On répertorie rapidement leurs propriétés communes :

- Liaisons faibles (de l'ordre de la dizaine de kJ/mol) → Températures de fusion (et enthalpies de sublimation) faibles.
- Certaines molécules comme  $H_2O$  peuvent former des liaisons hydrogène stabilisantes → augmentation de leur température de fusion.
- Électrons confinés à proximité des molécules → faible conduction électrique et thermique.

## Conclusion

A partir du modèle du cristal parfait de sphères dures, nous avons pu prévoir certaines propriétés physiques des solides cristallins. Des raffinements sont possibles à cette théorie : prise en compte de l'existence de défauts, description quantique des liaisons chimiques ...

Ouvertures possibles : cristaux liquides (écrans LCD), quasi-cristaux (PN 2011).

## Espace détente<sup>2</sup>

---

2. Il ne faut pas dire "espace détente", mais "aire de camping".