

LC21 : Solide Cristallin

Maxime Perrier, Marc Grapin

Niveau CPGE

Pré requis :

Liaison covalente, Hydrogène

Force van der Waals

Interraction coulombienne

Electronégativité

OA,OM

Biblio utilisée:

Chimie tout en un PCSI B Fosset

Métallurgie Générale, G Chaudron, Ed Masson en BU du haut

Initiation à la pétrographie, MacKenzie, Adams, Ed Dunod Bu du haut

JFLM T2 sur le fer

Emboutissage des aciers Alain Col, Ed Usine Nouvelle, pas en BU, mais super clair en métallurgie.

Introduction :

J'ai traité ce sujet avec deux objectifs :

- Donner les outils de base qui constitue peu ou prou le programme
- Donner envie **d'observer**, comprendre et laisser deviner que le champ des matériaux devient accessible (avec ces premiers outils) et immense.
- Choix de partir du modèle métallique, le plus développé puis par comparaison.

Liste d'observation pour cadrer le sujet :

Observation du sucre solide à la fois amorphe et cristallisé. Comportement identique aux verres.

Observation de cristaux sur des objets banals comme les gaines de ventilation (cristaux de zinc sur acier, éventuellement dendrites), cristaux de plagioclase sur rebord de trottoir parisiens...

Photo p 327 métallurgie générale, on voit les grains, préfiguration du cristal parfait, que le métal est composé de multiples grains indépendants, qu'il y a un joint inter grain. On peut préciser l'objet de la leçon et ses limites.

Éventuellement photo p 94 : différences de tailles, orientations, composition des cristaux dans une roche, exemple en terme de taille des ailettes de turboréacteur monocristallines.

Pyrite : Régularité tridimensionnelle, angles bien défini, éventuellement observation macles (échantillon voir comment rendre dispo pour jour J)

1 Le cristal parfait, géométrie et modèle de liaison

11 Géométrie

111 Cristal Parfait, définition. Ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace dans une structure tri périodique selon trois axes à partir d'une même cellule modèle. Le cristal parfait est sans singularité ou défaut et il est de dimension infinie. Les particules constituant le modèle répété peuvent être des atomes, des ions, des molécules, macromolécules...

112 Réseau, Maille, système :

Réseau : C'est la structure mettant en évidence la tri périodicité du cristal. C'est un objet mathématique défini par l'ensemble des points appelés nœuds défini à partir d'une origine O et d'une combinaison linéaire de trois vecteurs non coplanaires tel que :

$$OM = ua + vb + wc, \quad u, v, w \text{ appartenant à } \mathbb{Z}.$$

Voir schémas réseaux triclinique et cubique

Maille : Parallélépipède défini par les trois vecteurs, ou les trois distances et les trois angles

Voir schéma.

Sept systèmes cristallins sont définis, ils correspondent à des ensembles d'opération de symétrie sur le réseau. Le système le moins symétrique : triclinique 2 opérations
Le plus symétrique : cubique 48 opérations.

Dans le cas cubique, détaillons les opérations de symétrie par rapport à un point :
Centre cube, milieux des faces, milieu des côtés, nœuds eux-mêmes, soit déjà 27 opérations.

Transparents des 7 systèmes.

Maille simple, maille primitive, maille multiple, maille conventionnelle Voir deux schémas

Maille conventionnelle : il n'existe pas de maille primitive, il n'existe pas de maille simple possédant toutes les symétries du réseau.

Cas du système cubique : CS, CC, CFC, on retrouve les notations PFI. D'où 14 réseaux de Bravais.

Schéma des CS, CC, CFC on retrouve bien les mêmes opérations de symétries./point.

112 : Motif : c'est le contenu de la cellule modèle qui est répété, exemple de carrelage.

La symétrie du motif peut être bien différente de celle du réseau.
Les nœuds du réseau ne correspondent pas forcément à la position des éléments du motif.

Un cristal parfait est donc défini par un réseau de Bravais + un motif.

12 Modèles de liaison

Expliquer la structure d'un cristal .

Deux principes : Principe d'exclusion de Pauli (répulsion souvent représentée en $1/r^{12}$), un principe attracteur, de liaison de 5 natures différentes :

Nature liaison	KJ/mol
Métallique	100-800 KJ/mol
Ionique	100-600KJ/mol
Covalent	200_ 800 KJ/mol
V d Waals	5-10 KJ/mol
LH	10_ 30 KJ/mol

Schéma Energie potentielle en fonction de la distance faisant apparaître un minimum.

Simplification car pas de considération angulaire (OA, OM).

2 Cristaux métalliques :

2.1 Généralités

Métaux : atomes mettant en commun leurs électrons les plus superficiels.

Conductibilité électrique, conductibilité thermique

Modèle des sphères de rayon atomique défini.

Déformation, modèle des billes- élasticité-plasticité.

Graphe allongementXforce, zone élastique-plastique.

Insuffisance de ce modèle, un modèle plus satisfaisant sera vu ci-dessous.

Aluminium cfc, Cuivre aussi, Fe cc à BT, et Fe cfc au-dessus de 910°C.

2.2 exemple sur le fer, compacité, coordinence

Fe en cubique centré

Quel est le plus proche voisin arrête ou diagonal? arrête a, diagonal $1.732/2 a$.

Coordinence 8.

$2R_{Fe}=1.732/2 a$

Nombre d'atomes par maille

Compacité= $2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{Fe}^3 / a^3 = \pi \cdot 1.732/8 = 0.68$

Fe en cfc

Plus proche voisin diagonal $a/1.414$

Coordinence 12

$$2R_{Fe} = a/1.414$$

$$\text{Compacité} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{Fe}^3}{a^3} = \frac{\pi}{3} \cdot \frac{4}{1.414^3} = 0.74$$

Comp cfc > Comp cc

Expérience fil +910°C, recalescence

Compacité maximale : billes entre règles sur rétroprojecteur
Plans ABA hc
Plans ABCABC cfc

Comment voir un cfc dans l'empilement de billes (voir schémas)?

2.3 Alliages par solution solide

Éléments en minorité dans un métal, en solution solide par opposition aux secondes phases, précipités, joints de grain donc alliage dans le cristal.

2.3.1 Alliage de substitution

Cu cfc 361 pm, Au cfc 408 pm, Cu₃Au 375 pm ou 1% de Si dans Fe :
Structure éq
Rayon éq
Electronégativité éq

Alliage ordonné ou désordonné CuAu, désordonné cfc, ordonné quadratique.

2.3.2 Alliage d'insertion

Petit atome H, N, C.
CFC, sites octaédrique et tétraédrique.

Site octaédrique : $1 + \frac{12}{4} = 4$ sites par maille
 $a/1.414 = 2R_{Fe}$ et $a = 2R_{Fe} + 2R_i$
on obtient $R_i = 0.414 R_{Fe}$, taille théorique maximale en site octaédrique.

Site tétraédrique : 8 par maille, sur les vides laissés par les sites octaédriques
 $a/2$ en hauteur, $a/1.414$ en largeur :
 $d_1^2 = (a/2)^2 + (a/1.414)^2 = 3/4 a^2$

$$d_1 = 1.732/2 a = 2R_{Fe} + 2R_i$$

$$R_i = (1.732/1.414 - 1)R_{Fe} = 0.225 R_{Fe}$$

Déformation des réseaux a tendance à durcir l'alliage.

24 Les défauts

Défauts ponctuels : absence d'un élément dans l'empilage

Défauts de type dislocation coin (existe aussi dislocation vis)

Voir schéma pour sa description et la description du déplacement d'une dislocation coin :

- explication de comment déplacer un tapis lourd
- explication du niveau de plasticité atteint avec une contrainte bien moins forte que prévue

Photos p154 et p 183

- les irrégularités bloquent les déplacements des dislocations que l'on voit apparaître sur joints, sortie de cristal, deuxième phase : écrouissage-dureté

Macle : schéma/pyrite.

Résumé : conducteur et chaleur, effet photo élec ; élasticité plasticité, défauts productif, alliage solution solide et non, écrouissage, insertion + plasticité ; on peut comprendre différence de comportement entre métaux non alliés et très très pur (exemple aluminium).

3 Cristaux Ioniques, covalents et moléculaires

3.1 Généralités :

- Attraction coulombienne et répulsion de Pauli entre deux ions,
- Exemple Na⁺, Cl⁻
- Rayon atomique r_{Na}= 217pm, r_{Cl}=78pm, mais !! r_{Na⁺}=98,5pm et r_{Cl⁻}=183pm
- règle générale : r_{anion}>r_{cation}
- électroneutralité
- électronégativité

$\delta(\text{Na}^+, \text{Cl}^-) = 3.16 - 0.93 = 2.23$; $\delta(\text{Cs}^+, \text{Cl}^-) = 3.16 - 0.79 = 2.37$; $\delta(\text{Zn}^{2+}, \text{S}^{2-}) = 2.58 - 1.65 = 0.93$;

$\delta(\text{Ag}^+, \text{I}^-) = 2.66 - 1.93 = 0.73$; >> $\delta(\text{métaux})$

Modèle double cfc NaCl,

- champ plus fort sur le plus petit
- fragile (qui supporte mal la déformation), pas plastique (schéma bille chargées)
- pas conducteur ou très peu
- soluble solvants polaire, conducteur
- pt fusion élevé, sels fondus conducteurs (cryolithe)
- constante de magdellung : $E_p = M \frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$

3.2 Arrangement des cristaux type MX

Il y a une dépendance d'ordre géométrique.

Supposons r⁺/r⁻=1, cation s'entoure, type CsCl,, coordination Cs⁺/Cl⁻=[8], coordination Cl⁻/Cs⁺=[8],

si je fais diminuer le rayon du cation, à un moment les anions vont se toucher et on va passer un autre arrangement plus compact, à quelle valeur de r⁺/r⁻ ?

$a = 2r^-$ et $3a^2 = (2r^+ + 2r^-)^2$, d'où r⁺/r⁻=0.73

On passe alors à une structure type NaCl, site octaédrique, que l'on connaît déjà (alliage d'insertion)

Coordination pour les deux 6
 $r+/r-=0.41$

puis site plus petit, tétraédrique Zn^{2+} dans la moitié des sites tétraédriques (électroneutralité) $r+/r-=0.225$

puis structure plus rare base triangulaire.

R+/R-	1-0.73	0.73-0.41	0.41-0.225	0.225
Structure	CsCl	NaCl	ZnS	NB

Bcp d'exceptions à ces règles géométriques :

AgI : $R+/R-=0.52$, or type ZnS
CaO: $R+/R-=0.80$ or type NaCl

3.3 Exemple de MX_2 : Fluorine CaF_2

Ca cfc, F tous les sites tétraédriques
Coordination Ca/F=8, Coordination F/Ca=4

Il existe autres types de MX_2 représentés par TiO_2 et SiO_2 .

4 Cristaux covalents

Liaison covalente entre éléments du cristal : liaison dirigée et électron non libre.
Non conducteur, faible conduction thermique
Non ductile
Isolant, température fusion élevée
Exemple Si, c diamant, moindre mesure c graphite

4.1 C Diamant :

Même structure que ZnS, $a=356.7\text{pm}$, moitié site tétra utilisé angle $109^\circ 28'$ min et C-C 154pm proche caractéristique du C organique avec une certaine délocalisation é.
Dureté Mohs 10. (structure tridimensionnelle covalente)
Compacité faible 0.34
Temp fusion 3550°C

4.2 Graphite :

structure covalente à deux dimensions 141pm (+ fort que diamant) et v der Waals sur la troisième dimension 335pm
utilisation modèle
glissement des plans, rôle lubrifiant gaz d'insertion, possib insertion petits atomes K par exemple.

5 Cristaux Moléculaires

Molécules constituées ayant des liaisons vder W et LH entre elles.
Sucre du début, gaz rare, H_2 , H_2O .

Cohésion faible, facile à fondre, isolant même fondus.

6 Mesure et détermination

Observation aspect (réflecteur ou pas, macles, angles, couleur avec méfiance...)

Echelle de Mohs

Microscopie optique lame mince ou réflexion par exemple

Microscopie électronique

Diffraction des poudres : paramètres du réseau, $2d\sin\theta = n\lambda$

Conclusion : -Vu les outils pour initier la compréhension du monde minéral

- Vu les différents modèles possibles,
- Ce ne sont que des modèles et la nature d'un minéral est souvent entre plusieurs modèles (exemple de la pyrite, la complexité peut vite augmenter) d'où le besoin d'outil d'analyse de plus en plus puissant
- Défauts : jouent un rôle primordial dans la compréhension des propriétés
- Contexte joue un rôle primordial (polycristallins, précipité, joints de grain)
- Permet aborder métallurgie (laminage al très pur)
- Permet commencer à comprendre image phonolite