

# LC17 SOLIDES CRISTALLINS

7 mai 2020

MONNET Benjamin &

## Niveau : L3

## Commentaires du jury

## Bibliographie

- *tout en un chimie MPSI*, Fosset → Base du cours et annexes
- [https://cache.media.eduscol.education.fr/file/les\\_mathematiques\\_de\\_l\\_ES/34/8/RA19\\_Lycee\\_G\\_1\\_MATH\\_Enseignement-scientifique\\_cristaux\\_1149348.pdf](https://cache.media.eduscol.education.fr/file/les_mathematiques_de_l_ES/34/8/RA19_Lycee_G_1_MATH_Enseignement-scientifique_cristaux_1149348.pdf) → Super pour la visualisation!

## Prérequis

- États de la matière
- Liaisons chimiques

## Expériences



## Table des matières

<b>1</b>	<b>Modèle du cristal parfait</b>	<b>2</b>
1.1	Définition d'un réseau . . . . .	2
1.2	CFC . . . . .	2
1.3	Sites interstitiels . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Cohésion des cristaux</b>	<b>4</b>
2.1	Cristaux métalliques . . . . .	4
2.2	Cristaux ioniques . . . . .	5
2.3	Cristaux covalents . . . . .	6
2.4	Cristaux moléculaires . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Annexe</b>	<b>7</b>
3.1	Maille hexagonale compacte . . . . .	7
3.2	Maille cubique centrée . . . . .	7
3.3	Maille selon l'atome . . . . .	8
3.4	ODG des différents types de liaisons . . . . .	8

## Introduction

On s'est souvent intéressé aux réactions des différents composants et on a déjà décrit grossièrement les trois états de la matière. Malgré le fait que l'on sait que l'état solide est ordonné, nous n'avons pas encore parlé de l'agencement spatial des atomes dans les solides. Ce sera le but de cette leçon.

## 1 Modèle du cristal parfait

### 1.1 Définition d'un réseau

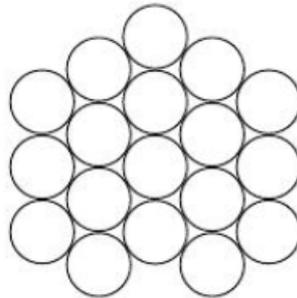
**Hypothèse du cristal parfait.** Un solide cristallin est un solide constitué d'empilement régulier d'atomes. Dans le modèle que nous allons développer, on supposera que les atomes sont des **sphères dures** et que le milieu est **infini** et **sans défaut**. Le solide est supposé être **périodique et ordonné**. Cela signifie qu'il existe un motif qui se répète dans l'espace. On définit alors un ensemble de points appelés noeuds et des vecteurs  $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + c\vec{w}$  qui relient ces noeuds. Ils définissent par ailleurs une maille (un volume) qui est composé de plusieurs atomes/molécules/ions.

En résumé, un cristal c'est : un pavage de l'espace + ce qui compose un des pavé (qui est ensuite répété périodiquement).

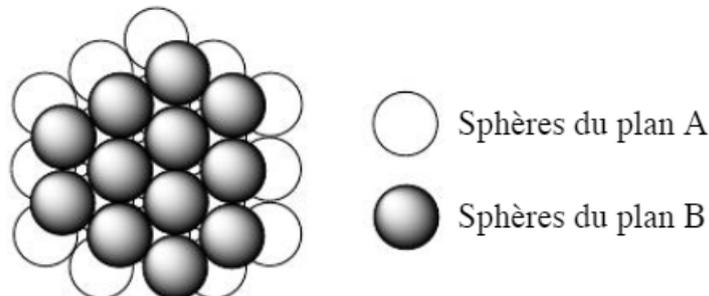
↓ Afin de rendre ça plus concret, nous allons nous intéresser au cas du réseau cubique à faces centrés.

### 1.2 CFC

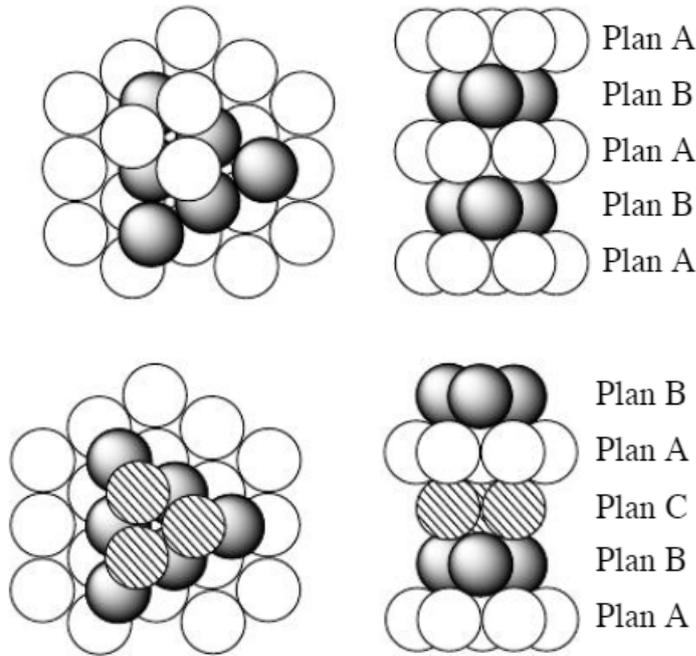
Quelle est la manière la plus intuitive de disposer des sphères ? Déjà, dans un premier temps, on peut faire un plan rempli de sphères collées :



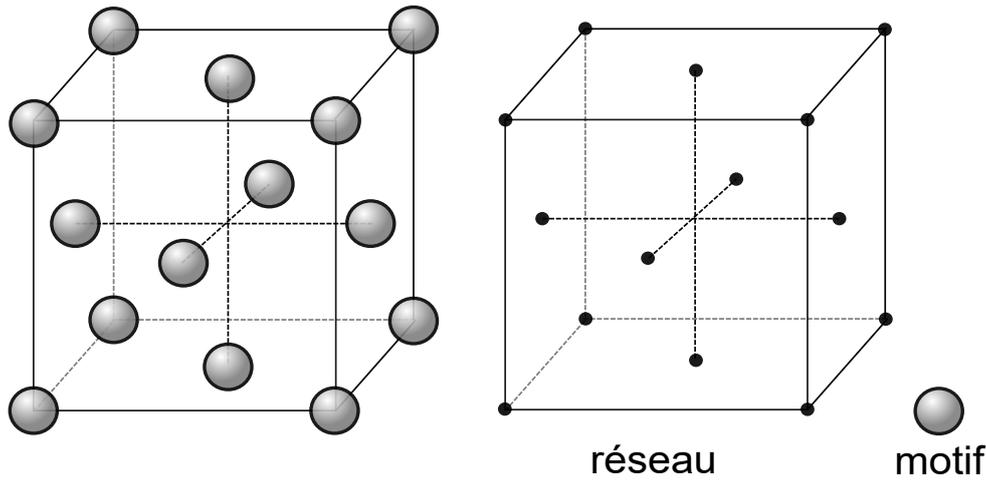
Ensuite, pour la deuxième couche, pour s'assurer de prendre un maximum de place, on essaie poser les sphères dans les creux qu'il y a dans chaque triangle formé par des sphères :



Une fois qu'on en est là, il y a deux possibilités : les creux sont superposés avec les boules du premier plan ou alors ils sont superposés avec des creux du premier plan. Dans le premier cas on a un empilement A-B-A-B et dans le deuxième un empilement A-B-C-A-B-C.



On va s'intéresser au cas A-B-C-A-B-C. Présenter la maille sur ChimGéné. Définir les noeuds, les vecteurs et la maille.



Cette maille correspond à un empilement de type A-B-C-A-B-C...

Plusieurs paramètres caractérisent une maille :

- On peut relier le paramètre de la maille avec le rayon d'un atome : on utilise pour ça la condition de tangence. Elle donne sur la diagonale d'une face :  $4r = \sqrt{2}a$
- Le nombre d'atome par maille. Ici on compte  $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$
- La coordination = le nombre de plus proche voisins. On en a 4 dans chaque plan et donc 12 au total.
- La compacité. Cela correspond à la proportion de volume occupé par les sphères dures :

$$C = \frac{\text{volume occupé}}{\text{volume total}} = \frac{Z \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} \approx 0.74$$

Il s'agit ici d'un empilement compact : c'est la compacité maximale d'un agencement 3D de sphères dures.

- La masse volumique :

$$\rho = \frac{Z \times M}{N_a V_{\text{maille}}}$$

Par exemple, pour le cuivre on a  $a=361.5$  pm et on trouve, avec  $M(\text{Cu})=63.5$  g/mol,  $\rho = 9000$  kg/m<sup>3</sup>. Résultat expérimental : 8960 kg/m<sup>3</sup>. Cool Nounours, cool!



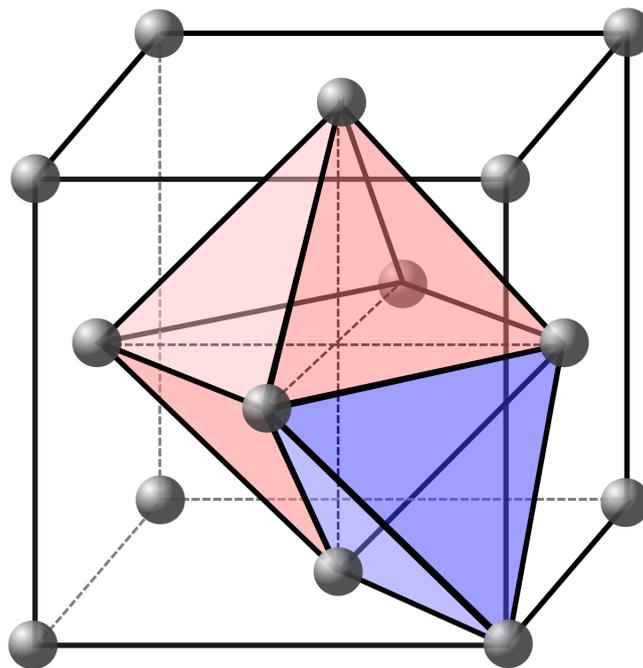
## Se renseigner sur le pycnomètre



On a vu que tout l'espace n'était pas occupé. On peut donc imaginer introduire des sphères plus petites dans les espaces disponibles.

### 1.3 Sites interstitiels

ChimGéné à la rescousse une fois encore.



- Octaédriques : 8 par maille et  $r_O = (\sqrt{2} - 1)r$
- Tétraédriques : 8 par maille et  $r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)r$

On a jusqu'ici uniquement présenté la géométrie des cristaux mais pas leur composition.

## 2 Cohésion des cristaux

### 2.1 Cristaux métalliques

Un métal est :

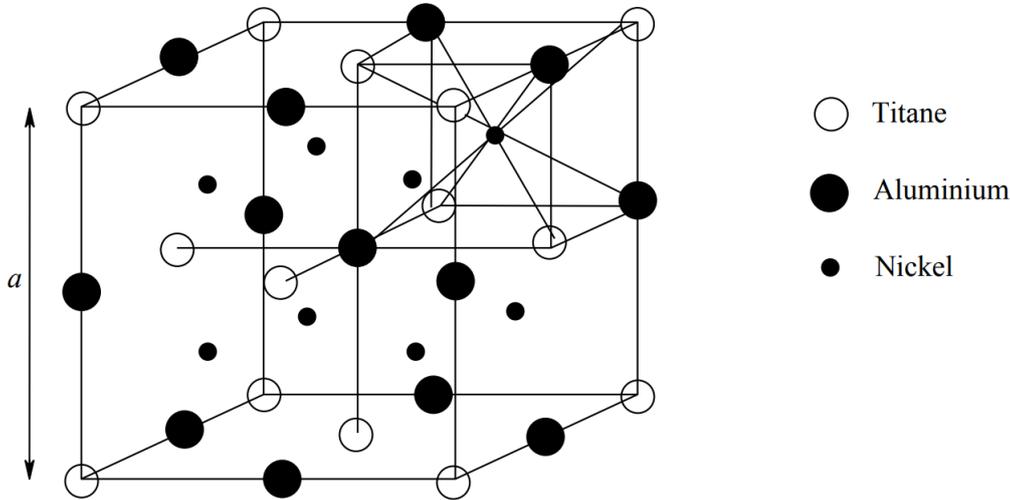
- Maléable (peut se déformer sans se rompre)
- Tenaces (module d'Young élevé)
- Bon conducteur

- Réfléchissant
- a des liaisons fortes (100-800 kJ/mol) dues à l'interaction coulombienne

Un métal est en fait décrit comme une empilement de cations dont les électrons de la couche externe sont peut attaché et circulent facilement entre les cations.

[https://chimie-psi-jds.net/psi\\_exercices.html](https://chimie-psi-jds.net/psi_exercices.html)

On va prendre pour exemple un alliage utilisé dans l'aéronautique :  $AlNi_2Ti$ . Il se présente de la manière suivante :



On peut sur cet exemple distinguer les alliages de substitution des alliages d'insertion : Le titane remplace un Aluminium sur deux tandis que le Nickel est dans les sites tétrédriques de la maille cfc formée par le titane et l'aluminium. Le paramètre de maille du cube est  $a = 589nm$ . Avec la valeur des rayons ioniques, on calcule la compacité d'un tel alliage :

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi (4R_{Ti}^3 + 4R_{Al}^3 + 8R_{Ni}^3)}{a^3} = 0.81$$

On voit alors qu'il est possible de dépasser la compacité de 0.74!

La densité volumique vaut :

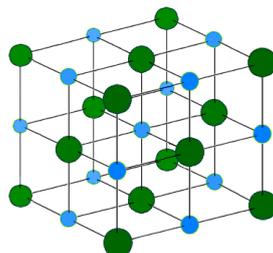
$\rho = \frac{4M(Ti) + 4M(Al) + 8M(Ni)}{N_a a^3} = 6249 kgm^{-3}$  ce qui est inférieur à la masse volumique d'un métal pure! On peut donc avoir des matériaux dont les propriétés mécaniques sont identiques mais dont la masse à plus faible à volume égal. De plus, certains alliages peuvent se révéler plus résistant à la corrosion ou avoir entre d'autres propriétés physico-chimiques.

## 2.2 Cristaux ioniques

Propriétés :

- Fragiles (cassent facilement)
- Peu conducteur
- Se solubilise dans les liquides polaires
- Liaisons fortes (température de fusion élevée)  $T_{fus} = 1074K$  pour NaCl

Résultat de l'attraction électrostatique entre des ions chargés positivement et des ions chargés négativement.



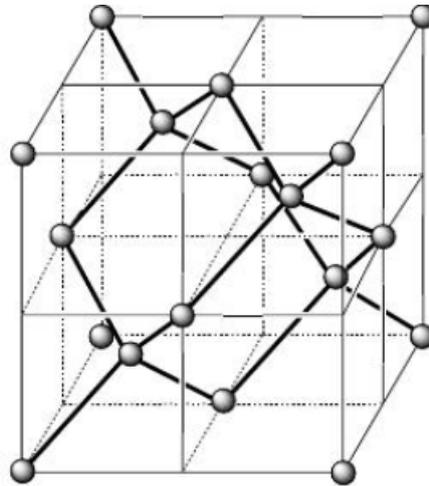
Montrer sur ChimGéné NaCl

## 2.3 Cristaux covalents

Propriétés :

- Grande dureté mais faible résistance à la déformation
- Mauvaise conductivité électrique
- Température de fusion élevée

Mise en commun de deux électrons de valence (exemple : carbone)



ChimGéné : Diamant

## 2.4 Cristaux moléculaires

Les espèces chimiques constituées d'un assemblage défini d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes peuvent également donner lieu à la formation de cristaux (par exemple le diiode  $I_2$  ou le dioxyde de carbone  $CO_2$ ).

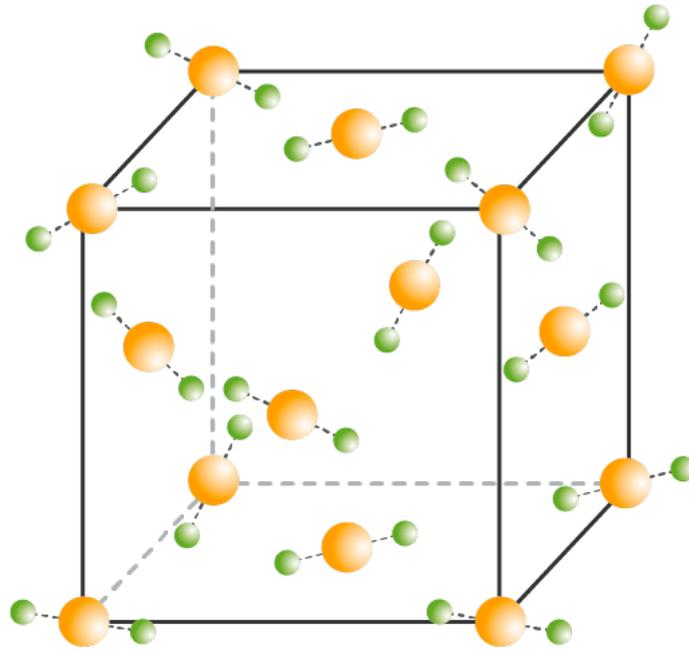
Propriétés :

- Fragiles, de masse volumique faible
- Isolants électrique
- Température de fusion faible

Deux échelles d'organisation :

- Celle de l'entité moléculaire, qui forme la molécule avec des liaisons de l'ordre de plusieurs centaines de kJ/mol, assurée par des liaisons covalentes
- Celle de l'association des molécules dans le cristal, dont les énergies d'interaction sont plus faibles (quelques dizaines de kJ/mol), assurée par des interactions de VdW.

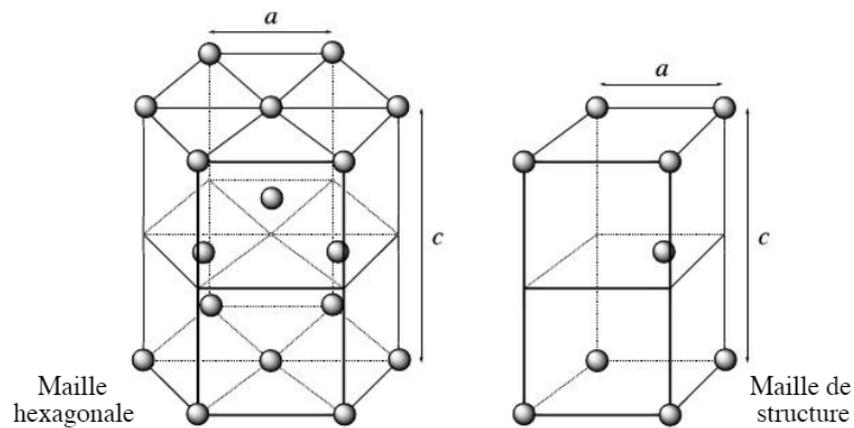
Exemple de la carboglace (qui est beaucoup utilisée pour le maintien au froid, mais pas que : fais fuir les moustiques, donne des effets stylés à des cocktails) :



### 3 Annexe

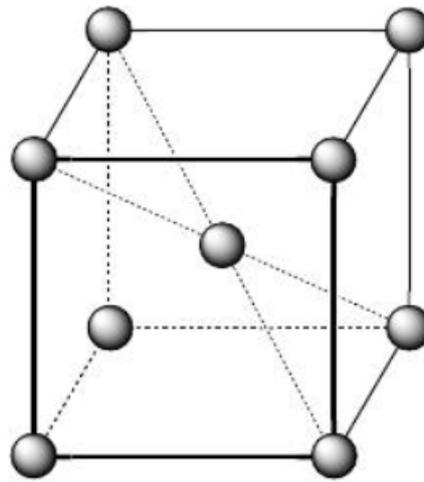
#### 3.1 Maille hexagonale compacte

C'est le cas de positions A-B-A-B. Il y a 6 atomes par maille et on retrouve la compacité de 0.74.  $a$  et  $c$  peuvent être reliés (cf  $\blacktriangle$  Fosset). Il y a des sites octaédriques et tétraédriques.



#### 3.2 Maille cubique centrée

2 atomes par maille, coordinnence 8, compacité 0.68. Exemple : Lithium.



### 3.3 Maille selon l'atome

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Li	Be											B
<i>cc</i>	<i>hc</i>											
Na	Mg											Al
<i>cc</i>	<i>hc</i>											<i>cfc</i>
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
<i>cc</i>	<i>cfc</i>	<i>hc</i>	<i>hc</i>	<i>cc</i>	<i>cc</i>	–	<i>cc</i>	<i>hc</i>	<i>cfc</i>	<i>cfc</i>	<i>hc</i>	–
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
<i>cc</i>	<i>cfc</i>	<i>hc</i>	<i>hc</i>	<i>cc</i>	<i>cc</i>	<i>hc</i>	<i>hc</i>	<i>cfc</i>	<i>cfc</i>	<i>cfc</i>	<i>hc</i>	–
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl
<i>cc</i>	<i>cc</i>	–	<i>hc</i>	<i>cc</i>	<i>cc</i>	<i>hc</i>	<i>hc</i>	<i>cfc</i>	<i>cfc</i>	<i>cfc</i>	–	<i>hc</i>

- Les métaux alcalins : *cc*
- Les alcalino-terreux : *cfc* ou *hc*

### 3.4 ODG des différents types de liaisons

Interaction	$\langle \text{Énergie} \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ionique	100 – 600
Covalente	200 – 800
Métallique	100 (sodium) – 800 (tungstène)
Van der WAALS	$\approx 5 - 10$
Liaison hydrogène	10 – 30

## Questions

**Retour sur la taille des sites tétraédriques.**

**Autres types d'interaction ?** Liaisons de VdW (savoir développer), liaisons hydrogène (savoir développer).

**Conséquences des liaisons H sur les composés ?** Influence sur la température d'ébullition, normalement cette température augmente avec n, mais quand liaisons H, cohésion plus importante à l'état liquide et donc il faut apporter plus d'énergie pour la vaporisation.

**On suppose une maille de H<sub>2</sub>O où les O occupent un cubique face centré + 1 site tétraédrique sur 2 ; à votre avis, où peut-on mettre les H ?**

**Qu'est-ce qu'un défaut stoechiométrique ? Le nombre de charge est-il conservé, si oui comment ?**

**carbone diamant, c'est un état métastable, pourquoi il existe pourtant ?**

**Question sur l'entropie : le cristal parfait peut-il exister ?**

**Qu'est-ce que l'énergie de cohésion ?**

**Quelle est la différence entre maille et réseau ?**

**Où sont les sites tétraédriques de la maille hexagonale compacte ?**

**Calculer la compacité pour la maille hexagonale compacte.**

**Quelles sont les mailles compactes ?** Maille cfc et hexagonale compacte.

**Limite du cristal parfait ?** Sphères dures, défauts (insertion de composés, lacunes), dislocation (failles), agitation thermique (certains atomes peuvent changer de place)

**Différents types de défauts ?** Défauts de Frenkel, Schottky

**Différents types de rayon ?** Rayon métallique, atomique (lié au rayon des orbitales atomiques, on ne le mesure pas, on le calcule), ionique, covalent (mesuré, moitié de la distance interatomique de la molécule diatomique), rayon de VdW (deux noyaux de deux atomes identiques dans deux molécules différentes, et on mesure la distance entre les deux)

**Différence ductilité/maniabilité ?**

**Que se passe-t-il si on met des cristaux ioniques dans l'eau ?** Plusieurs étapes : ionisation, dissociation et dispersion

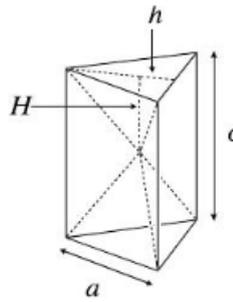
**Qu'est-ce qui est fait en amont/aval de ce cours ?**

**Qu'est-ce qu'on pourrait faire en TD ?** Approche documentaire sur les défauts, applications des formules sur d'autres mailles, sites interstitiels

**Notions difficiles ?** Définitions réseau, motif, maille, représentation dans l'espace.

**On suppose une maille de H<sub>2</sub>O où les O occupent un cubique face centré + 1 site tétraédrique sur 2 ; à votre avis, où peut-on mettre les H ? Qu'est-ce qu'un défaut stoechiométrique ? Le nombre de charge est-il conservé, si oui comment ?**

- Stabilité du diamant : blocage cinétique
- Défaut stoechiométrique quand la stoechiométrie prévue est pas préservée. Exemple sur oxyde de Fer avec FeO qui change car il y a des ions Fe<sup>3+</sup>
- Energie de cohésion = ce que gagne en stabilité les atomes en se mettant ensemble.
- $V = c \times 6 \times a^2 \frac{\sqrt{3}}{4}$

FIGURE 6.33 –  $H$ ,  $h$ ,  $a$  et  $c$  dans un double tétraèdre

Comme  $h = a \cos 30^\circ$ , soit  $h = a \frac{\sqrt{3}}{2}$ , l'équation précédente devient :

$$a^2 = H^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2.$$

La hauteur  $H$  d'un tétraèdre régulier de côté  $a$  vaut ainsi :

$$H = \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2}.$$

Il vient alors :

$$H = a \sqrt{1 - \frac{1}{3}} \quad \text{soit :} \quad c = 2a \sqrt{\frac{2}{3}}$$

ce qui conduit à l'expression :

$$V_{\text{maille}} = 3 \sqrt{2} a^3 \quad \text{d'où la compacité :} \quad C_{(hc)} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74.$$

- Défaut de Frenkel = un atome va en position interstitiel
- Un défaut de Schottky est l'association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique.
- Rayon métallique par rayons X
- Ductilité : Capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sans se rompre.
- Concrètement, un métal capable de s'étendre sous le marteau est un métal malléable. La ductilité est quant à elle une propriété voisine de la malléabilité, mais en dépit d'une confusion fréquente, elle n'est absolument pas synonyme, la ductilité désignant la capacité d'un métal à être étiré sans casser.
- Lien sites interstitiels et alliages ? *Mêmes rayons pour la substitution et condition d'habitabilité pour l'insertion*
- Qu'est-ce qui se passe si un atome passe dans un site interstitiel alors qu'on est déjà à la limite ? *Déformation de la maille*
- A quelle échelle ? *Ah les premières sphères voisines mais pour la maille d'à côté pas de changement (pareil que pour le métro)*
- À quel niveau cette leçon ? Et quoi avant/après ? *MPSI, après les différentes liaisons chimiques*
- Cristal parfait, quels autres maillages que le cubique ? *14 types de maillages, parallélépipédique, hexagonal, tordus, réseaux de Bravais*
- Comment on les distingue ? Les deux catégories ? *La forme de la maille, 7 systèmes, (cubique, hexagonale) et le mode de remplissage (cubique simple, cubique centré) compact ou pas*
- Comment on mesure un paramètre de maille ? *Diffraction avec les rayons X, condition de Bragg, von Laue*

- En partant de AB, on obtient quoi? *Hexagonale compacte, 74 % de compacité*
- Intérêt des paramètres? Genre la coordinence? *Étudier les interactions entre différents atomes, chacun interrogé avec ses ppv*
- Qu'est-ce que t'aurais fait avec le pycnomètre? *Pièce de verrerie qui mesure des volumes super précis, on met un solide et on remplit avec l'eau, comme ça on a le volume occupé par le solide de manière super précise*
- Dans un alliage tous les sites interstitiels sont occupés? *Non pas forcément, d'ailleurs y a le défaut de stœchiométrie*
- Limites modèle sphères dures? *Simplification du potentiel réel de Lennard Jones, et en vrai ils s'interpénètrent un peu*
- Pour un élément, toujours la même forme cristalline? *Conditions de pression et température, ex de la glace et ses 14 formes cristallines*
- Changement au niveau des propriétés? *Toujours les mêmes liaisons, le nombre de ppv change mais l'exemple du carbone avec graphite/diamant ça change beaucoup Exemple de l'étain, les boutons des uniformes de l'armée Napoléonienne qui subissaient la transition dans le froid de la Russie, et hop ça casse! Le fer aussi*
- Solides ioniques, qui est en contact avec qui? *Anions-cations, pas de pénétration cations/cations*
- Autre maille pour cations-anions? *Cubique centrée, exemple du chlorure de césium, blende..*
- Quel paramètre "choisit" la maille? *Le critère de non-tangence entre anions et maximum de contacts anions-cations*
- Impact sur la compacité de la non-tangence? *Inférieure à 74%*
- NaCl, structure des anions et cations? *Les deux sont en CFC*
- Raison pour d'abord parler de la structure des anions? *Convention, on commence généralement par les plus gros*
- Graphite, quelle est la maille? *Plans superposés, maille hexagonale*
- 3 types d'interactions pour les Hydrogène, VdW (dp-dp, di-di, di-dp)
- Et CO<sub>2</sub>? *Induit*
- Applications de la carboglace? *Faire fuir les moustiques, effet stylé pour les cocktails*
- Paramètre pour "choisir" son modèle de cristal? *Métaux c'est lié aux bande valence/conduction, ionique première et dernière colonnes pour faire des ions monomachin, différence d'électronégativité (d'où première et dernière colonne)!*
- Relier l'électronégativité et bandes des métaux? *Métaux peu électronégatifs (bande déjà un peu remplie donc moins de place pour des nouveaux électrons)*
- Triangle de Van Katelar (désolément l'orthographe)? *On regarde les solides obtenus en fonction des somme/différence des électronégativité*
- Si un élève dit qu'il croit pas ce que tu lui enseignes (Terre plate,..)? *École c'est pas croire/pas croire, c'est apprendre les points de vue, balayer des croyances, confronter les arguments*
- Relier ça à la démarche scientifique? *On présente des modèles, tant que le modèle est pas vérifié on le considère pas exact*

## Remarques

- Bien, meilleure visualisation avec ChimGéné
- Sur le début, illustration sur un nuage de points ordonnés avec choix de la maille..\*
- Énumération à la fin, peut-être en garder un pour la conclusion pour plus détailler les métaux et ioniques par exemple. Dans ionique y a aussi de la covalence..
- le site VESTA
- bien les empilements
- Préciser quand même que les sphères sont censées être beaucoup plus grandes et se toucher