

LC18 – SOLIDES CRISTALLINS

2018/2019

Hugo Remise-Charlot & Camille Normand

"En fait la cristallographie n'est pas si mal"
MOI, DANS UN ÉTAT DE FATIGUE AVANCÉ

Niveau : CPGE

Commentaires du jury

Bibliographie

- *Précis de Chimie, thermodynamique, matériaux inorganiques*, **Mesplède** → Un cours clair et concis (attention au HP)
- *Chimie des matériaux inorganiques*, **H-prépa** → Complémentaire avec le précédent
- *BUP n21760, Réseau, maille et structure cristalline*, **R. MAHÉ** → Super pour des définitions des réseaux cristallins

Prérequis

- Liaisons chimiques
- Variétés allotropiques

Expériences



Table des matières

1	Notions de cristallographie : modèle du cristal parfait	2
1.1	Description de la structure cristalline	2
1.2	Réseau CFC	2
1.3	Sites intersticiels	3
2	La cohésion des cristaux	3
2.1	Métaux	3
2.2	Solides ioniques	4
2.3	Solides covalents	4
2.4	Solides moléculaires	4

Introduction

En chimie, pour l'instant, on a surtout étudié deux formes de la matière, liquide et gazeuse. Il manquait (jusqu'à maintenant l'étude) l'étude de la matière sous forme solide. Sous forme solide, la matière peut-être **amorphe** ou **cristallisée**. On va ici s'intéresser à la matière cristallisée, étude qu'on appelle **cristallographie**. On remarque que certains solides présentent une périodicité dans l'arrangement spatial des atomes. Exemple : sel de table, diamant, silice (semi-conducteur). Ici, on modélisera cet arrangement à travers un **modèle** du cristal : le cristal parfait.

1 Notions de cristallographie : modèle du cristal parfait

1.1 Description de la structure cristalline

Solide cristallin : Solide constitué d'empilement régulier en deux ou trois dimensions d'atomes. Dans le modèle du cristal parfait, on suppose que les atomes sont des **sphères dures**, et que cet empilement d'atomes est infini, périodique et parfaitement ordonné. La périodicité se traduit par la **répétition d'une unité structurale (motif), sur un support géométrique (réseau)**. On accompagne ces définition d'un schéma 2D d'un réseau aléatoire, on peut s'inspirer du BUP encore. On définit alors un ensemble de points, appelés les **noeuds**, extrémités de vecteurs de même origine qui réalisent les propriétés de symétrie du réseau. Ces vecteurs sont définis par $\mathbf{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ avec u, v et w entiers relatifs et $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ non coplanaires, appelés les vecteurs de base. Ces vecteurs délimitent une portion de l'espace appelée **maille**. La maille conventionnelle (celle au programme) possède les mêmes symétries que le réseau. Le contenu d'une maille est alors le motif, constitué d'un ou plusieurs atomes/molécules/ions.

Un cristal est donc caractérisé par un réseau (description géométrique, pavage de l'espace) + un motif (description chimique). Par l'ensemble des translations du motif par les vecteurs du réseau, on retrouve le cristal.

↓ On va maintenant étudier un cas pratique (parce qu'il est au programme mdr) qui est le réseau cubique à faces centrées, un des 14 réseaux de Bravais.

1.2 Réseau CFC

Le réseau cubique faces centrées est une structure présente dans de nombreux composés métalliques (le cuivre étant le composé type, on parle des fois de structure Cu), certains non métaux à liaison moléculaires (gaz nobles) - cf H-prépa. En voici la maille élémentaire : 3D sur chimigéné, puis représentation 2D sur le tableau/transparent. Ne

pas oublié de donner des noms aux axes. Le motif est constitué de 4 atomes placés en : $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}$

$\begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}$ Cette maille est construite en empilant des plans de sphères A-B-C-A-B-C (contrairement à l'hexagonale compacte A-B-A-B), le montrer sur chimigéné. Utiliser cet exemple pour illustrer les définitions précédentes (réseau noeud etc).

Condition de tangence : L'empilement des sphères dures (donc sans interpénétrabilité) justifie la condition de tangence. Cette condition nous permet de relier le paramètre de maille a au rayon des atomes r . Les atomes sont tangents à leur plus proches voisins, ici selon la diagonale des faces : $4r = \sqrt{2}a$

Après avoir défini la structure de notre cristal, on peut en déduire plusieurs propriétés :

Note : ici, toujours se rapporter au dessin ou à la représentation 3D pour en déduire les propriétés de la cfc

Le nombre de motifs par maille : noté Z , ici vaut $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

La compacité : notée C , elle définit un rapport sans dimension entre le volume réel occupé par les atomes et le volume de la maille.

$$C = \frac{Z \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} \approx 0.74$$

Ici, on a un empilement **compact** : c'est la compacité maximale pour un empilement 3D de sphères dures de même rayon.

La coordination, c'est le nombre de plus proches voisins, d'un atome. On en a 4 dans chaque plan : coordination de 12.

Masse volumique : la masse volumique est un paramètre intensif : il ne dépend pas du volume du cristal. On peut donc déterminer la masse volumique du cristal en déterminant celle d'une maille :

$$\rho_{cristal} = \rho_{maille} = \frac{Z \times m_{atome}}{V_{maille}} = \frac{Z \times M}{N_a V_{maille}}$$



Pycnomètre On veut ici mesure la masse volumique du cuivre cfc et remonter au paramètre de maille a

La masse volumique dépend du cristal, donc du **motif** (ie les atomes considérés) mais également du **réseau** : par exemple, le fer, à température ambiante, cristallise selon un réseau c.c. (Fe_α) et au dessus de $912^\circ C$ selon un réseau cfc (Fe_γ). Cette transition est appelée la recalescence du fer (vidéo disponible sur YT du lycée Montaigne à Bordeaux).

On a vu qu'il restait de la place dans la maille, $C \neq 1$. On peut donc, toujours en respectant la périodicité du cristal, insérer des atomes dans ces espaces entre les motifs, espaces que l'on appelle **sites intersticiels**.

1.3 Sites intersticiels

Il en existe deux types : tétraédriques et octaédriques. You go chimigéné.

- **Octaédriques** : Population $Z_O = 4$
Habitabilité : c'est le rayon du plus gros atome insérable dans le site. Tangence selon les faces opposées du cube : $r_O = (\sqrt{2} - 1)r$
- **Tétraédriques** : Population $Z_T = 8$
Habitabilité : condition de tangence selon la demi-diagonale du petit cube : $r_T = (\sqrt{\frac{3}{2}} - 1)r$



Chimigéné Montrer les différents sites octa et tétra

On a présenté les structures géométriques des solides cristallins, résultat d'interactions entre les atomes du cristal, mais pas encore la nature des ces interactions, qui sont responsables de disparité dans les propriétés macroscopiques (conduction thermique et électrique, dureté/maléabilité) des solides.

2 La cohésion des cristaux

On va ici étudier différents type des cristaux en fonction des liaisons qui en assurent la cohésion.

2.1 Métaux

Résultat de l'interaction électrostatique entre des cations (positif) métalliques M^+ et un nuage d'électrons libres (négatif).

- Bonne conduction thermique et électrique du fait des électrons libres
- Liaison forte ($100-800 \text{ kJ.mol}^{-1}$) dûe à l'interaction coulombienne : énergie de cohésion élevée = température de fusion élevée ($T_{fus} = 1085^\circ C$ pour Cu).
- Liaison non dirigée : matériau ductil



Application aux alliages : cf leçon de 2016 et https://chimie-psi-jds.net/psi_exercices.html dans les exos de cristallographie.

Cet exo est bien puisqu'il permet de montrer une limite du modèle de sphères dures, non montrée jusqu'à présent + une application pratique des alliages (raisonner sur les sites interstitiels) + une compacité supérieure à 74 pour faire comprendre que ce max est atteint pour des sphères dures **identiques** + un calcul pratique de masse volumique et compacité pour maille qui ne soit pas strictement la maille cfc. Une note qui me semble importante est de mentionner les alliages par insertion (dans un site interstitiel comme c'est le cas ici) et par substitution (alliage Ag-Au).

2.2 Solides ioniques

Résultat de l'attraction électrostatique entre ions de charges opposées, les espèces sont sous forme ionique dans le cristal. (redéfinir rapidement une liaison ionique ? $\Delta > 1.7$). Macroscopiquement, le cristal est électriquement neutre. Dans ces cristaux, les ions les plus petits viennent occuper les sites interstitiels du réseau-hôte, de sorte que les ions de charges opposées soient en contact. La condition de tangence n'est donc pas respectée, le réseau est dilaté (non compact).

Exemple de solides ioniques : NaCl (sel de table izi). Les ions Cl^- forment un réseau cfc, les ions Na^+ en occupent les sites octaédriques (centre de la maille + milieux des arêtes)

Coordinance : 6



Chimigéné : montrer la maille usuelle NaCl, et les conditions de stabilité = contact et non-contact. Coordinance de 6.

- Mauvaise conduction électrique et thermique : électrons localisés autour de la liaison et ions fixes dans le réseau cristallin.
- Liaisons chimiques fortes : haute température de fusion ($T_{fus} = 801^\circ C$ pour NaCl) ; dirigées dans l'espace : cassant.

2.3 Solides covalents

Résultat de la mise en commun de deux électrons de valence entre deux atomes pour former une liaison covalente (le carbone par exemple). Dans le cas du carbone, on peut le trouver sous de forme allotropique différente : le carbone diamant et le carbone graphite. On s'intéresse ici au carbone diamant :



Chimigéné : montrer la maille usuelle du C diamant (cfc + 4 sites interstitiels), le fait que les atomes de C ne soient pas en contact selon la demi-diagonale des faces (car $r > r_T$).

Propriétés :

- Mauvaise conduction électrique et thermique : électrons localisés autour de la liaison et ions fixes dans le réseau cristallin.
- Liaisons covalentes = liaisons fortes ($400-700 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et dirigées dans l'espace : matériau dur (le diamant est le plus dur connu) et T_{fus} très élevée ($T_{fus} = 3546^\circ C$ pour le C diamant)

2.4 Solides moléculaires

Résultat des interactions de Van der Waals (Keesom, Debye et London en fonction des composés étudiés). Concerne notamment les gaz rares ou les composés halogénés. On pense notamment à I_2 qu'on utilise couramment en TP : pas de dipôle permanent, la cohésion du diiode solide est assurée par les force attractives de VdW.

On peut ici montrer comme exemple la carboglace qui cristallise en cfc ou pour se lancer dans les joyeusetés, le diiode qui cristallise en système orthorhombique à base centrée.

Propriétés :

- Mauvaise conduction électrique et thermique : électrons localisés autour de la liaison et ions fixes dans le réseau cristallin.

- Liaison faibles (qqs $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et dirigées : cristaux fragiles et température d'ébullition faible ($T_{fus} = -78.5^\circ\text{C}$) pour la carboglace, $T_{fus} = 113^\circ\text{C}$ pour le diiode).

Cas particulier : composés avec possibilité de former des liaisons hydrogène (typiquement, H_2O HF et NH_3) : liaisons plus fortes (qqs dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Conclusion

On a vu ici des premiers éléments de cristallographie qui nous permettent de décrire les solides cristallins : leurs propriétés physico-chimiques sont influencés d'une part par la périodicité du cristal à l'échelle moléculaire et d'autre part par le type de liaisons responsable de la cohésion du solide.

Point important, on a vu que ce modèle du cristal a ses limites, ce qui engage à discuter d'améliorations possibles de ce modèle en prenant en compte les défauts (cf Hprépa ou précis de chimie). Dans le BO, c'est suggérer d'aborder ce sujet avec une approche documentaire donc il me semble pas absurde d'en parler en conclusion.

Commentaires/Questions