

LC17 : Solides cristallins

Julie Limonet et Louis Usala
14/10/21

Élément imposé : "Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques"

Extraits de programme

Thème 4 : constitution et transformations de la matière (2)

Les modèles de description microscopique des solides sont présentés dans la partie 4.3. « Structure et propriétés physiques des solides » à partir de l'observation et des propriétés macroscopiques de différents solides cristallisés que l'enseignant est libre de choisir. L'introduction du modèle du cristal parfait se fait sur l'exemple de la maille cubique à faces centrées (CFC), seule maille dont la connaissance est exigible ; l'ensemble des notions associées à cette première étude est réinvesti pour étudier d'autres structures cristallines dont la constitution est alors fournie. L'objectif principal de l'étude des cristaux métalliques, covalents et ioniques est d'aborder une nouvelle fois la notion de modale : les allers-retours entre le niveau macroscopique (solides de différentes natures) et la modélisation microscopique (cristal parfait) permettent de montrer les limites du modèle du cristal parfait et de confronter les prédictions faites par ce modèle aux valeurs expérimentales mesurées sur le solide réel (distances internucléaires et interatomiques, masse volumique, etc). Ce chapitre constitue une occasion de revenir sur les positions relatives des éléments dans le tableau périodique, en lien avec la nature des interactions assurant la cohésion des édifices présentés, ainsi que sur les interactions intermoléculaires et la notion de solubilisation pour les solides ioniques et moléculaires. Une réflexion sur les modèles conduisant à la détermination des différents types de rayons à partir des méthodes expérimentales d'analyse des structures des solides peut être proposée.

Notions et contenus		Capacités exigibles
4.3. Structure et propriétés physiques des solides		
Modèle du cristal parfait		
Solide amorphe, solide cristallin, solide semi-cristallin ; variétés allotropiques.		Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins.
Description du cristal parfait ; population, coordination, compacité, masse volumique. Rayons métallique, covalent, de van der Waals ou ionique.	Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la population, la coordination et la compacité pour une structure fournie. Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie. Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.	
Description des modèles d'empilement compact de sphères identiques.	Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.	
Maille conventionnelle CFC et ses sites interstitiels.	Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.	
Limites du modèle du cristal parfait.	Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.	

(a)

Métaux et cristaux métalliques Description des modèles d'empilement compact de sphères identiques.	Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.
Maille conventionnelle cubique à faces centrées (CFC).	Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité. Approche documentaire : à partir de documents, découvrir quelques alliages, leurs propriétés et leurs utilisations.
Solides covalents et moléculaires	Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
Solides ioniques	Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

(b)

FIGURE 1: Extrait du programme de PTSI.

Bibliographie

- 📖 Programme de PTSI
- 📖 *Chimie tout-en-un PC-PC**, Fosset, Baudin, Lahitète, Dunod j'intègre

 *Chimie tout-en-un MPSI-PTSI, Fosset, Baudin, Lahitète, Dunod j'intègre*



Prérequis

Leçon de PTSI

-  modèle du cristal parfait
-  maille CFC : population, coordinence, compacité
-  modèle de Lewis
-  liaisons chimiques

Expérience

- * illustration de mailles et détermination de compacités
- * Variétés allotropiques du fer (courant dans un fil de fer)

Table des matières

1	Modèle du cristal parfait	3
1.1	Historique et considérations expérimentales	3
1.2	Structure cristalline : maille CFC	3
2	Cohésion des solides	6
2.1	Cristaux métalliques	6
2.2	Cristaux ioniques	7
2.3	Cristaux covalents	8
2.4	Cristaux moléculaires	8

Présentation de la leçon

Objectifs pédagogiques :

- Visualiser mailles et sites interstitiels
- Comprendre l'origine de la cohésion des solides
- Faire le lien entre paramètres microscopiques et propriétés macroscopiques
- Aborder les limites du cristal parfait

Introduction

Notions déjà vues : états de la matière (solide, liquide, gazeux). Aborder les solides amorphes et cristallins : notion d'ordre, de régularité. Orienter vers la possibilité de modéliser ces solides par un modèle simple qui permet de comprendre certains comportements de la matière.

1 Modèle du cristal parfait

1.1 Historique et considérations expérimentales

XVII^{me} siècle : Johannes Kepler décrit les flocons de neige qui ont une structure hexagonale en imaginant un arrangement régulier de sphères. Cette idée est reprise de manière qualitative au cours des siècles suivants jusqu'aux travaux d'Auguste Bravais, au milieu du XIX^{me} siècle, qui théorise mathématiquement tous les réseaux qu'un cristal peut suivre.

Les cristaux sont étudiés expérimentalement par diffraction. En effet, la définition actuelle d'un cristal est "un matériau capable de diffracter les rayons X". Les figures observées par diffraction des rayons X, des neutrons ou des électrons renseignent sur la structure microscopique des cristaux. Dans la sous-partie suivante, retour sur un de ces réseaux déjà étudié pour en approfondir la description.

1.2 Structure cristalline : maille CFC

Rappels Le modèle du cristal parfait se base sur deux hypothèses :

- les atomes sont assimilés à des sphères dures tangentes les unes aux autres mais qui ne se pénètrent pas,
- ces sphères sont organisées en un empilement périodique, sans défaut et infini.

(A avoir en tête, même si c'est compris dans les prérequis de la leçon.

Réseau : ensemble infini triplement périodique de noeuds.

Maille : unité de pavage du réseau. Différencier les mailles simple/multiple, primitive/conventionnelle.

Motif : contenu de la maille.)

Maille CFC

Pour rappel, la maille CFC a :

- une population $P = 4$,
- une coordinance $\mathcal{C} = 12$,
- un paramètre de maille $a = 2\sqrt{2}r$ déterminé avec la condition de contact sur la diagonale d'une face,

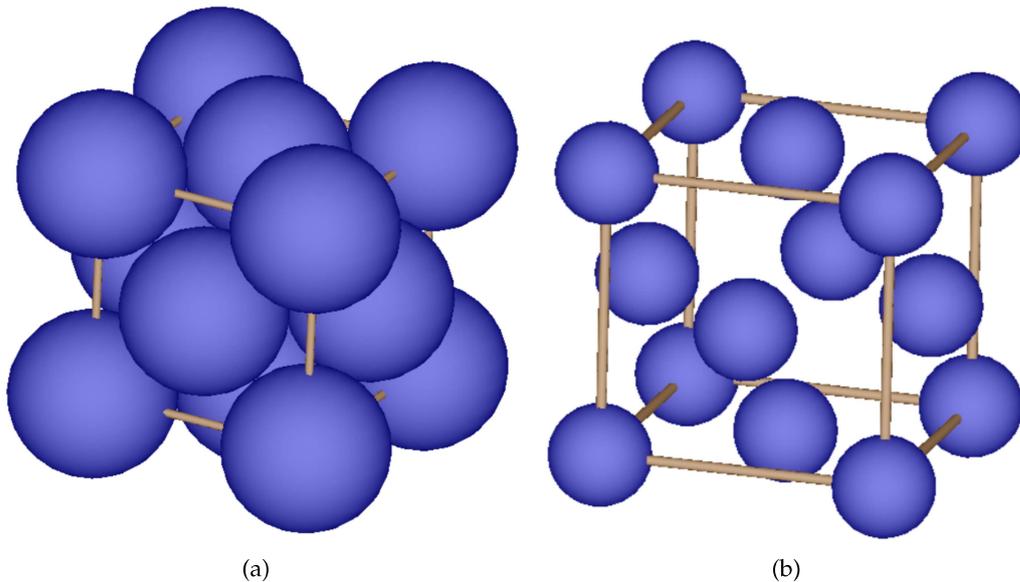


FIGURE 2: Maille CFC (conventionnelle). Représentation des sphères dures avec un rayon de 100% (a) et 50% (b).

- une compacité $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0.74$, ce qui en fait une maille compacte (on ne pourrait pas avoir une maille plus compacte avec des sphères ayant toutes le même rayon).

La compacité n'étant pas de 100%, il reste de la place pour insérer des éléments plus petits entre les sphères principales, dans des endroits appelés "sites interstitiels".

Sites octaédriques !volume disponible entre six atomes formant un octaèdre. Sites situés au centre de la maille et au milieu de chaque arête. **3**

Les sites octaédriques ont :

- une population $P = 4$,
- une coordinance $\mathcal{C} = 6$,
- une habitabilité (rayon maximal hors déformation) de $r_o = (\sqrt{2} - 1)r \simeq 0.414r$ déterminée avec la condition de contact le long de l'arête d'une face.

Sites tétraédriques Volume disponible entre quatres atomes au centre d'un tétraèdre. Sites situés au centre chaque cube d'arête $\frac{a}{2}$. **4**

Les sites tétraédriques ont :

- une population $P = 8$,
- une coordinance $\mathcal{C} = 4$,
- une habitabilité de $r_t = (\sqrt{\frac{3}{2}} - 1)r \simeq 0.225r$ déterminée avec la condition de contact le long d'un quart d'arête de grande diagonale.

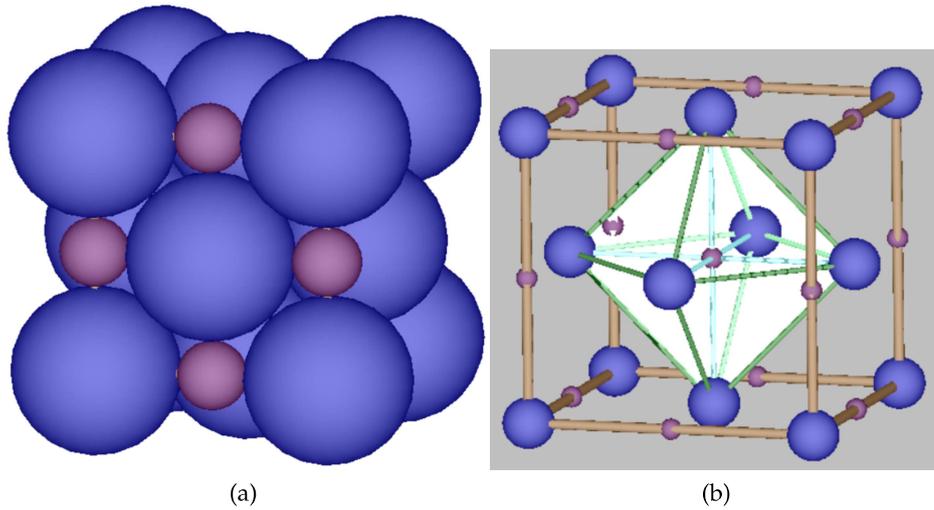


FIGURE 3: Sites octaédriques de la maille CFC, (a) rayon de 100%, (b) rayon de 25% et mise en évidence du site central.

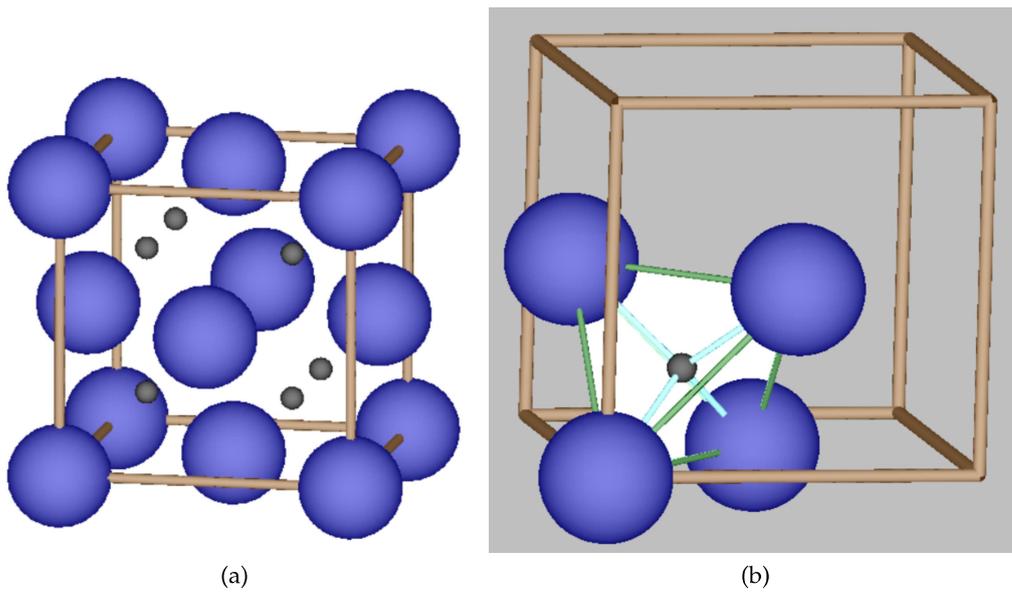


FIGURE 4: Sites tétraédriques de la maille CFC, (a) rayon de 50%, (b) rayon de 50% et mise en évidence d'un site.

Application de ces sites interstitiels : insertion d'atomes d'un élément donné dans le maillage d'un autre élément et formation d'un alliage par insertion (exemple : Laiton). Transition sur ce que le modèle du cristal parfait permet de connaître sur la matière à l'échelle macroscopique.

2 Cohésion des solides

La cohésion des solides se fait grâce à des interactions entre les entités qui le constituent. Les différents types de liaisons qui peuvent s'établir sont :

liaison	Energie (kg/mol)
métallique	100 – 800
ionique	100 – 600
covalente	200 – 800
de Van der Waals	5 – 10
hydrogène	10 – 30

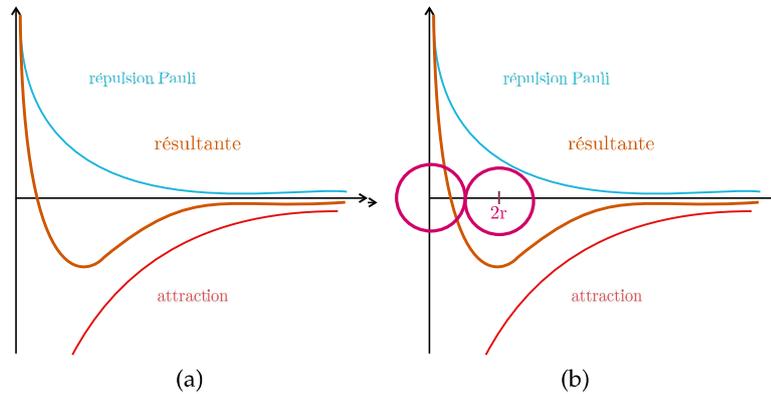


FIGURE 5: Graphique explicatif de la cohésion

2.1 Cristaux métalliques

Modèle : (Drude-Lorentz, gaz d'électrons libres) Les électrons se déplacent librement dans le métal : réseau de cations dans un gaz d'électrons libres (c.f. figure 6).

Propriétés :

- ductiles, malléables, tenaces (déplacer des lignes d'ions les unes par rapport aux autres ne change pas l'environnement des ions),
 - très bons conducteurs électriques et thermiques (électrons libres de se déplacer).
- Variétés allotropiques du fer : $Fer(\alpha)/Fer(\gamma)$ (c.f. figure 7) Montrer [vidéo](#) ou expérience (pas très visuel sur paillasse).

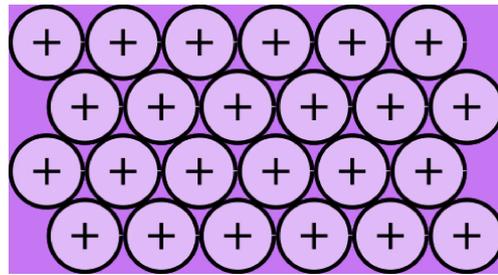


FIGURE 6: Schéma représentatif du modèle du gaz d'électrons libres. Les cations métalliques (sphères) sont organisés en cristaux et les électrons de conduction sont assimilés à un gaz libre de se déplacer sans contrainte dans le volume.

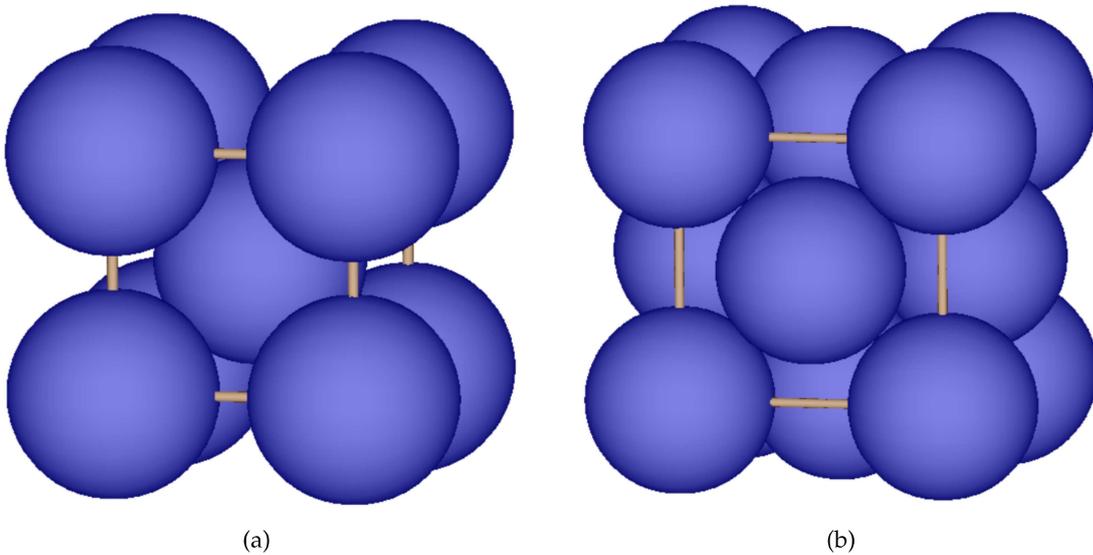


FIGURE 7: Variétés allotropiques du fer. (a) Maille cubique centrée du fer α , en dessous de 912°C . Compacité expérimentale $C = 0.68$. (b) Maille cubique face centrée du fer γ , au dessus de 912°C . Compacité expérimentale $C = 0.69$.

2.2 Cristaux ioniques

Modèle : Sphères dures chargées avec contact cation-anion. ($\Delta E > 1.7$)

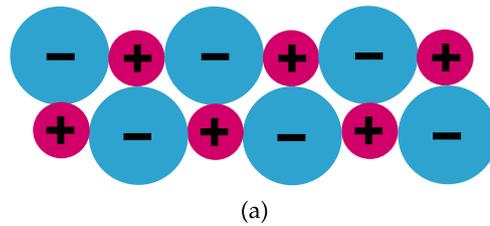


FIGURE 8: Schéma représentatif de la structure microscopique des ions dans un solide ionique. Les anions (souvent plus volumineux, mais pas systématiquement) sont représentés en bleu et les cations en rouge.

Propriétés

- fragiles (cisailier le cristal a pour effet d'aligner des cations ensemble et des anions ensemble : effet répulsif),
- faible conductivité électrique (pas de porteurs de charge libres),
- solubles dans solvants polaires.

2.3 Cristaux covalents

Voir 9

Modèle : Solide covalent

Propriétés

- grande dureté (liaisons covalentes fortes), cassants (déformer le matériau casse les liaisons covalents),
- isolants (pas d'électrons libres, sauf le carbone graphite qui a un réseau de doubles liaisons conjuguées),
- température de fusion élevée (car stabilité apportée par la force des liaisons).

2.4 Cristaux moléculaires

Voir 10

Propriétés

- fragiles
- faible conductivité électrique (ions se déplacent lentement)
- température de fusion basse (car faible force de liaison entre les molécules).

Les cristaux moléculaires constituent la limite du modèle du cristal parfait car les entités qui le constituent ne sont plus assimilables à des sphères dures (c.f. illustration figure 10). Le modèle ne permet plus de déterminer une masse volumique en fonction d'une géométrie car les conditions de contact ne sont plus bien définies (à cause de la distance engendrée par les interactions de Van der Waals ou hydrogène).

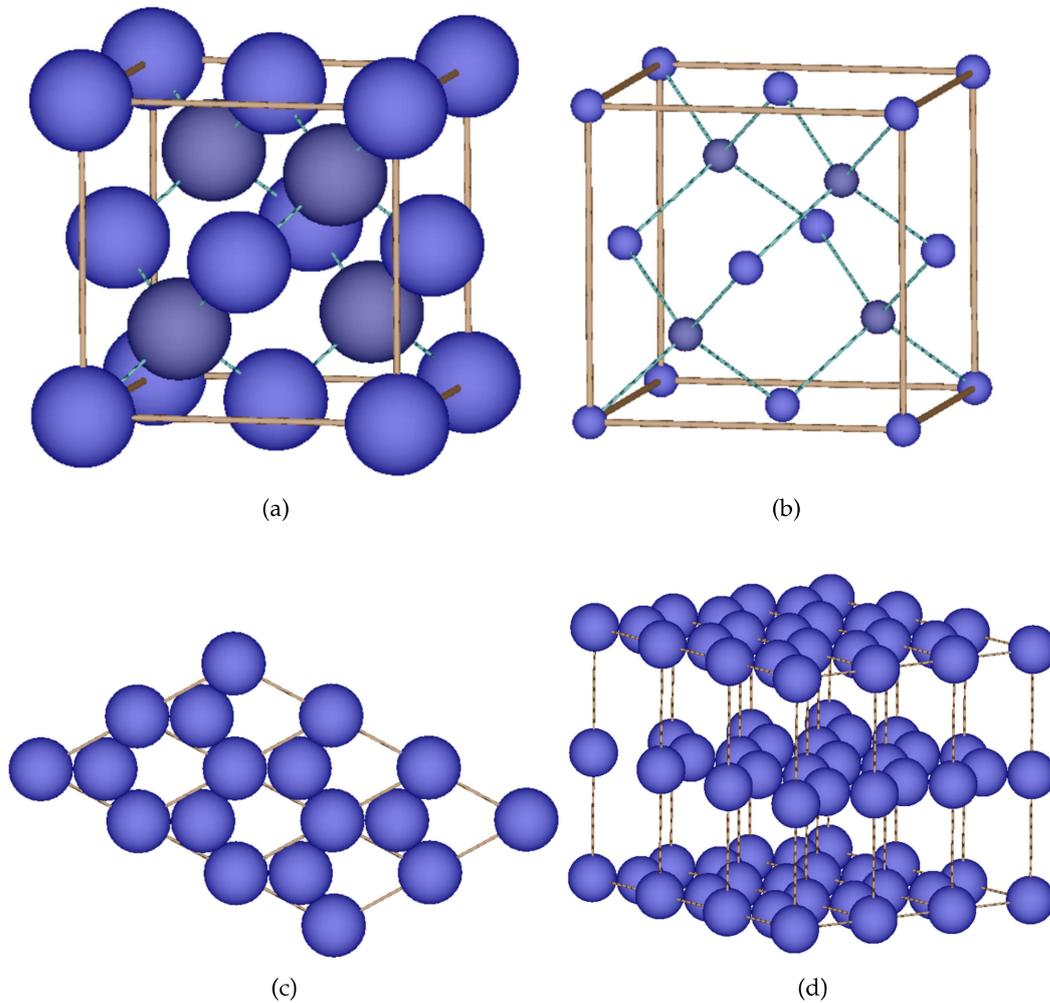
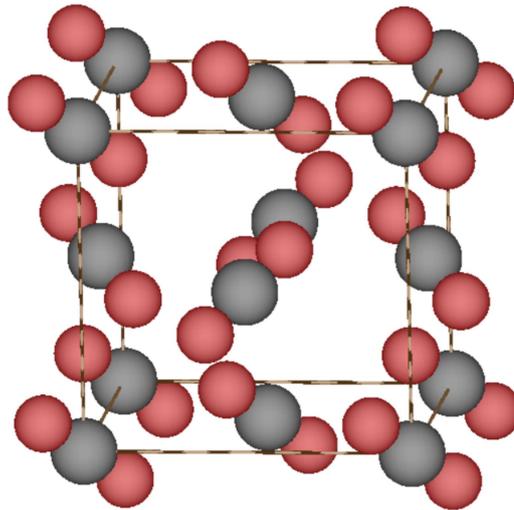


FIGURE 9: Mailles et structures de différents cristaux covalents.

(a) et (b) : Maille de carbone sous la variété allotropique "diamant". Structure CFC dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par un atome de carbone. Noter la déformation de la maille (condition de contact principale sur les atomes du site tétraédrique) et la coordinence de 4 qui correspond à la covalence du carbone. (c) et (d) : Feuille et maille de carbone sous la variété allotropique "graphite". Les atomes sont liés par des liaisons covalentes au sein d'un même feuillet, ce qui justifie la présence de doubles liaisons conjuguées pour assurer une covalence de 4 pour une coordinence de 3. On en déduit les propriétés de conduction électrique et thermique. Les feuillets sont liés entre eux par des liaisons de Van der Waals qui n'octroient pas les mêmes propriétés de conduction et de cohésion dans la direction normale aux feuillets.



(a)

FIGURE 10: Structure CFC d'une maille de carboglace. Les molécules de dioxyde de carbone sont maintenues entre elles par des liaisons de Van der Waals.

Questions

Population des sites tétra : 8

OdG de la température de fusion des diamants : 3546.85°C

Choix du prérequis CFC ? Permet d'aller plus loin dans les applications du modèle.

Est-ce que les étudiants ont déjà pris en main le logiciel ? Pas encore mais applicable en TP.

Les cristaux ioniques sont fragiles, illustration du cisaillement. Quid de la compression ? Modèle trop simple pour en déduire quelque chose.

Est-ce que ce modèle explique la piézoélectricité du quartz ? On sort du cadre des sphères dures indéformables. Le quartz est un cristal moléculaire dont les molécules se déforment lors de l'application d'un champ électrique. Mais on explique d'autres propriétés comme le fait que le graphène soit conducteur.

Est-ce que tu pourrais montrer explicitement comment on obtient la coordinence de 12 ? Dessiner la maille CFC et montrer tous les atomes touchés par un atome en particulier.

Est-ce que tu peux montrer que la maille CFC est une maille compacte (maximum de compacité) ? En termes mathématiques, c'est un calcul compliqué. Mais on intuite le résultat en dessinant les différentes couches d'atomes dans les plans à $x+y+z=\text{constante}$. On a une organisation des atomes triangulaire et les atomes de la couche suivante se mettent dans les creux formés par la couche précédente.

Influence d'un défaut sur la compacité ? Compacité définie à l'échelle d'une maille. Si on a un défaut isolé, on aura une diminution locale de la densité. Si on a un défaut du

type "dans toutes les mailles on a mis des atomes trop gros dans les sites interstitiels", il faut prendre en compte une nouvelle condition de contact, recalculer le paramètre de maille et en déduire la nouvelle valeur de compacité.

Dans quel modèle est-ce qu'on obtient la répulsion due à Pauli ? Approche orbitale de la matière.

Quand on a des sites interstitiels qui dépassent l'habitabilité, comment ça se passe ? On change les conditions de contact. On passe au-delà du modèle.

Comment on explique la conductivité du graphène ? Carbone lié à 3 carbones avec une double liaison. Conduction par déplacement des doublets non-liants. Le graphène est un lubrifiant du fait de la possibilité de glissement des plans.

Quid de la dépendance des variétés allotropiques en pression ? Solides, donc peu de dépendance du volume en pression.

Comment expliquer la dilatation à cause de la température ? Peut-être en terme de confinement. Chaque atome a plus d'énergie, donc il apparaît avec un rayon plus grand. On redéfinit le rayon de la sphère dure correspondante.

Comment définir le paramètre de maille, et la maille en général ? Et le rayon atomique ? a : condition de contact. maille : plusieurs définitions si on considère une maille simple/multiple, primitive/conventionnelle. Mais globalement, c'est une unité de répétition du réseau. Le rayon atomique est défini théoriquement comme le rayon où la fonction d'onde radiale est maximale.

Comment mesurer le paramètre de maille a ? Par diffraction.

Et le rayon ? Masse volumique et supposer tangence des sphères

Est-ce que c'est au programme les réseaux de Bravais ? Non, juste cités pour la culture.

Comment on définit la maille ? Unité de pavage minimale qui permet de recouvrir le réseau. **Donc en 3D c'est la donnée de quoi ?** 3 vecteurs qui décrivent le réseau.

Quid de la maille conventionnelle ? En général, population >1 , mais vecteurs de base simples (exemple : vecteurs orthonormés pour une maille carrée).

Qu'est-ce qu'un réseau ? Ensemble des points que l'on peut atteindre avec les 3 vecteurs de base.

Autres mailles ? Maille hexagonale, notamment la maille hexagonale compacte. Faire un dessin. Chercher les autres.

On a parlé des solides cristallins. Quid des solides pas cristallins ? Solides amorphes : pas d'organisation particulière. Solides semi-cristallins : polymères qui cristallisent sur des zones limitées de l'espace.

Le modèle du cristal parfait est celui des sphères dures. Mais pour les cristaux ioniques, comment est défini le paramètre de maille ? C'est la longueur des liaisons cation/anion, d'où le fait qu'on ne soit plus dans la zone habitabilité des sites tétraédriques. Les anions ne touchent que les cations et inversement. D'où le fait qu'on n'ait plus la même condition de tangence. NaCl n'est pas une insertion. On n'a pas au départ une maille d'anions dans laquelle on met des cations.

Quelle est la plus courte distance entre 2 atomes de carbone dans la maille diamant ?

C'est au niveau du site tétraédrique ($a \frac{\sqrt{3}}{4} = 2r$).

Quid des alliages ? Alliages de substitution ou d'insertion : dépend de la taille relative

des atomes : on a substitution pour des atomes d'environ la même taille et qui ont la même maille. On a insertion quand les rayons de l'un sont plus petit que l'habitabilité des sites de l'autre. Exemple de substitution : AuCu en proportions variables.

Quid du diagramme binaire de cet alliage? Comportement idéal (monofaisceau) puisque la substitution se fait bien.

Quelle sera la T_{fus} la plus haute entre les deux? Cu : 1085°C, Au : 1064°C.

Valeurs de la République : pour les ECE du Bac, est-ce que le fait que les élèves n'aient pas tous le même sujet pose des problèmes d'équité? La difficulté est adaptée, la manière de noter aussi. Problème d'équité dans le cas inverse.

Que se passe-t-il si on chauffe encore plus le fer? Passage à une troisième variété allotropique δ (1394°C) qui est aussi cubique centrée (donc élongation brusque) puis chauffage jusqu'à fusion (1538°C).

Remarques

- Le rayon covalent est la demi-distance de la liaison (grandeur exp). Le rayon métallique est défini par l'arête (exp). Le rayon de VdW, comme le covalent. Ensuite on a les rayons atomiques qui sont calculés théoriquement.
- Avoir des prérequis précis : population, coordinence et compacité dans le cadre de la maille CFC, dont les sites cristallographiques n'auront pas été vus.
- Introduction qui ne va pas car Kepler et Bravais auront été vus en intro d'une leçon précédente contenant ces prérequis. Idée : démarrer à la fin du calcul de compacité de la maille CFC, juste avant l'arrivée des sites interstitiels. Réfléchir à une manière d'introduire spécifiquement ce contenu. De même, réfléchir à mettre en valeur les sites interstitiels dans les applications.
- C'est le choix des prérequis, du déroulement de la leçon et de son but pédagogique dans le cadre de la progression annuelle qui est le plus difficile. Passer du temps là-dessus. Les notions seront maîtrisées.