

SOLIDE CRISTALLIN

22 mai 2022

Oui

Nathan Berrit & Juliette Colombier

Niveau : sup

Commentaires du jury

Bibliographie

- ↗ *Chimie PCSI*, Fosset ¹ → Expliciter si besoin l'intérêt du livre dans la leçon et pour quelles parties il est utile.
- ↗ https://cache.media.eduscol.education.fr/file/les_mathematiques_de_l_ES/34/8/RA19_Lycees_G_1_MATH_Enseignement-scientifique_cristaux_1149348.pdf → Code géogébra+images empilement
- ↗ <https://www.ensciences.fr/animations/cristallo/index.html> → Site de Thibault Giaffret, très cool

Prérequis



Expériences



Table des matières

1	Le cristal parfait	3
1.1	Modèle	3
1.2	Réseau cubique face centrée	4
1.2.1	Construction	4
1.2.2	Propriétés	5
1.2.3	Sites interstitiels	6
2	Cohésion dans les solides	7
2.1	Métaux	7
2.1.1	Généralités	7
2.1.2	Structure d'un alliage du titane AlNiTi	8
2.2	Cristaux ioniques	8
2.3	Cristaux covalents	9
2.4	Cristaux moléculaires	9

1. Par soucis de place toujours, je pense pas qu'il soit nécessaire de mettre les références exactes surtout pour un livre classique.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Modèle du cristal parfait Solides amorphes, cristallins, semi-cristallins, polycristallins ; variétés allotropiques.</p> <p>Description du modèle du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique.</p>	<p>Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins.</p> <p>Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie. Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.</p>
<p>Rayons métallique, covalent, de van der Waals ou ionique et évolution dans le tableau périodique.</p>	<p>Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée. Citer l'ordre de grandeur de ces rayons.</p>

FIGURE 1 – Caption

<p>Modèles d'empilement compact de sphères identiques.</p> <p>Maille conventionnelle CFC et ses sites interstitiels.</p>	<p>Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.</p> <p>Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement. Localiser et dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.</p>
<p>Limites du modèle du cristal parfait.</p>	<p>Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.</p>
<p>Métaux et alliages Cohésion et propriétés physiques des métaux.</p>	<p>Positionner dans le tableau périodique et reconnaître métaux et non métaux. Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.</p>
<p>Alliages de substitution et d'insertion.</p>	<p>Citer des exemples d'alliage et leur intérêt par rapport à des métaux purs. Prévoir la possibilité de réaliser des alliages de substitution ou d'insertion selon les caractéristiques des atomes mis en jeu.</p>
<p>Solides covalents et moléculaires Cohésion et propriétés physiques des solides covalents et moléculaires.</p>	<p>Identifier les liaisons covalentes, les interactions de van der Waals et les liaisons hydrogène dans un cristal de structure donnée. 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. Comparer les propriétés macroscopiques du diamant et du graphite et interpréter les différences en relation avec les structures microscopiques (structures cristallines fournies).</p>
<p>Solides ioniques Cohésion et propriétés physiques des solides ioniques.</p> <p>Rayon ionique.</p>	<p>Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques. Comparer le rayon d'un atome et ceux de ses ions. Associer la tangence anion-cation et la non tangence anion-anion, dans une structure cubique de type AB fournie, à la valeur du paramètre de maille.</p>

FIGURE 2 – Caption

Introduction

En chimie, pour l'instant, on a surtout travaillé sur deux formes de la matière, liquide et gazeuse. Sous forme solide, la matière peut prendre différentes formes. Dans les cas "extrêmes" on a les solides amorphe (aucun ordre apparent), et les cristaux parfaits (on définira plus précisément le concept en partie 1)².

On va s'intéresser aujourd'hui à ce qu'on appelle les cristaux parfaits. La discipline décrivant les cristaux s'appelle cristallographie.

L'observation de cristaux permet un premier constat. Dans ce cas, la matière semble s'assembler en respectant des formes géométriques propres à l'espèce considérée quelque soit la taille de l'échantillon. Cela a intrigué les scientifiques depuis longtemps. Cette "répétabilité" dans la structure géométrique quelque soit la taille a amené à considérer qu'un cristal est constitué d'un empilement régulier de la même chose (bien avant la découverte des atomes). Pour plus d'infos → <http://www.chimie-analytique.wikibis.com/cristal.php>

But de la leçon : Le but de cette leçon est tout d'abord de définir précisément un cristal parfait, puis d'expliquer l'origine de la cohésion des solides.

1 Le cristal parfait

1.1 Modèle

Cristal parfait : ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. Il forme une structure tripériodique et idéalement, il est sans défaut, de dimension infinie et formé de particules assimilées à des sphères dures impénétrables. Par commodité certains dessins seront en 2 dimensions, mais il faut bien garder en tête qu'un cristal "réel" est un édifice tridimensionnel!

Les particules qui constituent le cristal peuvent être de natures variées, à savoir des atomes, des ions, des molécules comme l'eau ou encore des macromolécules comme les protéines. Un cristal est défini à partir d'un réseau.

Spoiler : plus rigoureusement, un cristal parfait est la donnée d'un réseau et un motif. Le réseau traduisant la périodicité dans l'espace et le motif étant la "brique élémentaire" du cristal. On peut écrire :

$$\text{structure cristalline} = \text{réseau} + \text{motif}$$

Réseau : c'est un objet mathématique (un réseau tout seul n'est pas un cristal). En 3 dimensions il est défini comme un ensemble tripériodique infini de points appelés noeuds qui se déduisent les uns des autres à partir de trois vecteurs de translation de base \vec{a} ; \vec{b} ; \vec{c} . On peut alors exprimer la position de chaque noeud par :

$$\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

avec (m,n,p) un triplet d'entiers relatifs. Exemple en 2D :

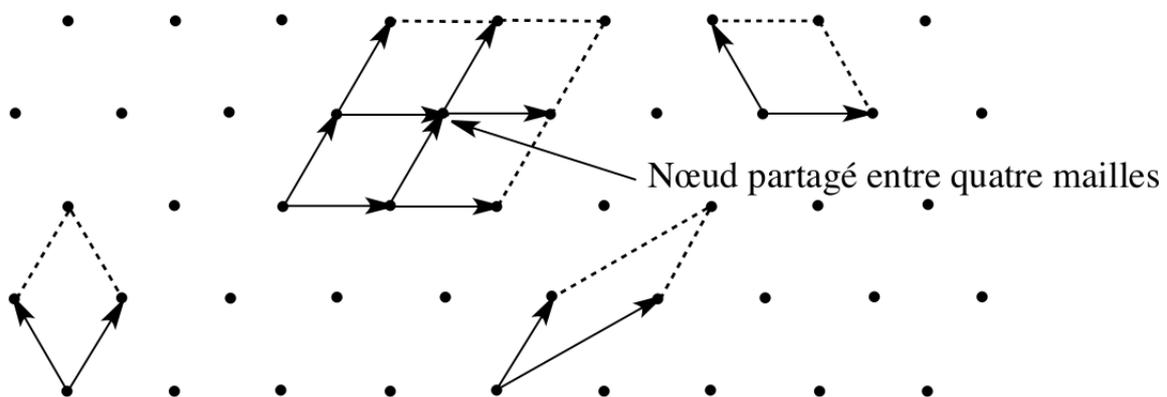


FIGURE 3 – Figure du Fosset. On voit qu'on peut choisir plusieurs couples de vecteurs. Chaque couple permettant d'engendrer le réseau complet

². au total on a les solides amorphes, cristallins, semi cristallins, polycristallins. Un même corps simple peut avoir plusieurs variétés allotropiques

Motif : c'est la "brique élémentaire" du cristal. A chaque noeud est associé ce motif, ce qui définit complètement le cristal. Un motif est constitué d'un ensemble d'atomes/ions/molécules dont la position relative est fixée.

Maille : unité de pavage de l'espace permettant d'engendrer toute la structure (*ndlr par le grand carreleur cosmique*).

- **Maille élémentaire :** On voit que chaque base du réseau délimite "une portion de l'espace". Cette portion est appelée maille élémentaire. La 4 montre bien qu'une maille élémentaire est un parallélogramme.
- **Maille conventionnelle :** c'est la maille qui possède les mêmes symétries que le réseau

En 2D, on pourrait penser qu'une maille élémentaire possède 4 noeuds, mais chaque noeud est commun à 4 mailles et au final donc **on a bien 1 noeud par maille élémentaire, donc 1 motif!**

Généralisation 3D : on a des mailles parallélépipédiques :

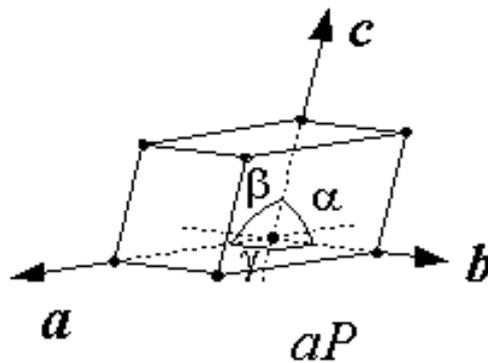


FIGURE 4 – From Wiki. Triclinique : $a \neq b \neq c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. Le cristal parfait se déduit de l'assemblage de mailles parallélépipédiques identiques (comme un maçon qui construit un mur tavaux).

1.2 Réseau cubique face centrée

1.2.1 Construction

Tout est dans l'animation educscol. Reste à l'ouvrir, ce que je n'ai pas réussi... L'idée c'est qu'en cherchant à réaliser un empilement compact de sphères dures on a :

- un premier plan où les sphères sont positionnées en quinconce (en "nid d'abeille") ce qui est le plus compact en 2D, les abeilles l'ont bien compris
- un deuxième plan où on positionne les sphères dans des creux. Peu importe quel premier creux on choisit, on pourra toujours revenir à une même structure par translation
- Par contre pour le troisième, en fonction du creux où l'on positionne la première boule, on obtiendra 2 configurations différentes. Ce qui permet d'aboutir aux configurations ABAB... ou ABCABC : voir figures suivantes.

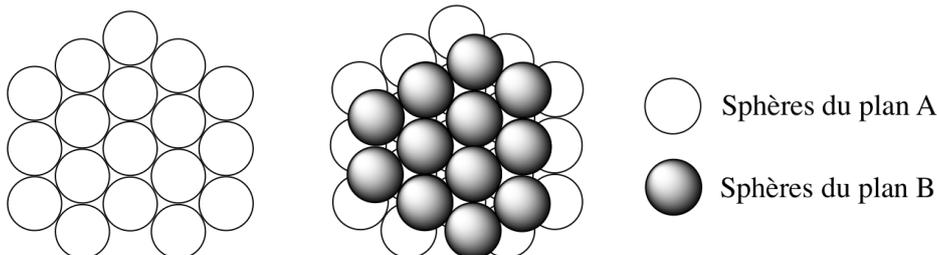


FIGURE 5 – From Julie et Tristan : les 2 premiers empilements. On voit que l'empilement B aurait pu se faire sur d'autres creux, mais ça ne change rien car en faisant la translation appropriée on retrouve la même structure

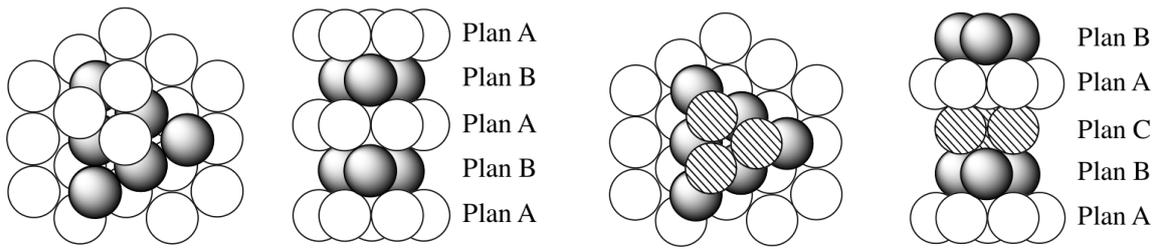


FIGURE 6 – From Julie et Tristan : par contre pour le 3e plan, le choix du premier creux détermine la structure. A gauche, on a l'hexagonal et à droite le CFC

→ animation geogebra qui permet de dégager la structure CFC à partir de l'empilement ABC. On parle de **maille conventionnelle** car elle ses axes sont parallèles au directions de symétries du réseau. En Diminuant la taille des sphères pour plus de visibilité (vue éclatée) on a (à dessiner au tableau avec a et R :

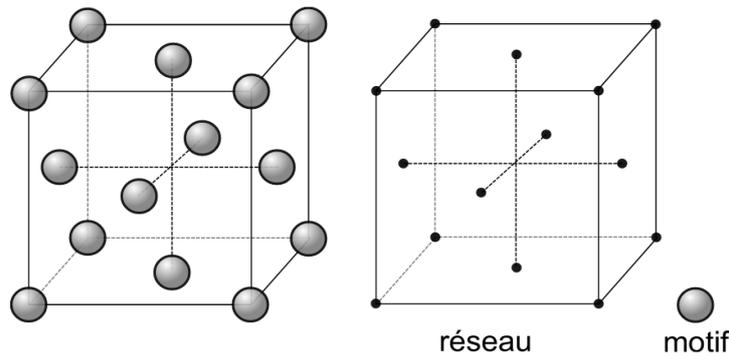


FIGURE 7 – From Julie et Tristan : Maille CFC

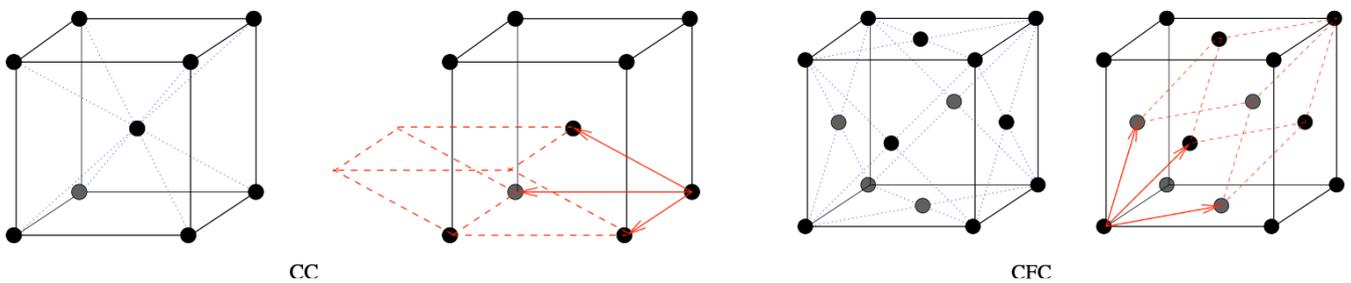


FIGURE 8 – Pour info : mailles conventionnelles (en noir) et primitive (en rouge) pour les CC et CFC

1.2.2 Propriétés

Condition de tangence la manière dont on a construit l'empilement impose d'avoir contact entre les sphères sur la diagonale de la maille CFC. il vient :

$$a \frac{\sqrt{2}}{2} = 2R$$

Population par définition, une maille primitive contient 1 seul motif. Pour les mailles conventionnelles ça n'est pas nécessairement le cas. La **population** d'une maille correspond au nombre de motifs qu'elle contient. il vient :

- **motifs aux sommets** : chacun partagés entre 8 mailles
- **motifs aux milieux des faces** : partagés entre 2 mailles

Donc la population n vaut pour la maille CFC :

$$n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Coordinance Nombre de plus proches voisins que possède chaque motif. Pour le CFC on en a 12.

Compacité c'est le rapport du volume occupé par les sphères d'une maille sur le volume total de la maille. Pour la maille CFC on a. :

$$C = \frac{V_{spheres}}{V_{maille}} = \frac{n \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} \simeq 0.74$$

Masse volumique si on connaît la masse d'un motif et la taille de la maille CFC on peut calculer la masse volumique du cristal. Le cuivre cristallisant en CFC on fait l'application numérique :

$$\rho_{Cu} = \frac{nM_{Cu}}{N_a a^3}$$

Mesure de la masse volumique du cuivre

☞ Livre de Lemaréchal que je ne trouve pas

☹

Protocole :

- Placer une masse connue de copeaux de cuivre dans une fiole jaugée
- Compléter avec de l'eau
- Peser la masse d'eau : on remonte à ρ_{Cu} par

$$\rho_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{V_{Cu}} \quad \text{avec} \quad V_{Cu} = V_{fiole} - \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}$$

- Faire bien attention à la température ! Tout varie beaucoup en fonction de $T \dots$ Prendre $\rho_{eau}(T)$ notamment.
- Bien agiter pour éviter le piégeage de l'air.
- Comparer le paramètre de maille expérimental au paramètre de maille tabulé.

1.2.3 Sites interstitiels

Pour le CFC, on a vu lors de la construction par empilement que même si il reste du "vide", on ne peut pas insérer des motifs de la même taille que ceux considérés. En revanche, on pourrait envisager d'insérer des motifs plus petits. Pour le CFC, on peut dégager 2 types de sites interstitiels :

Sites octaédriques : Un schéma dit tout : on voit qu'en tenant compte des éventuelles mailles communes à chaque site octaédrique, on a au total $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ sites octaédriques.

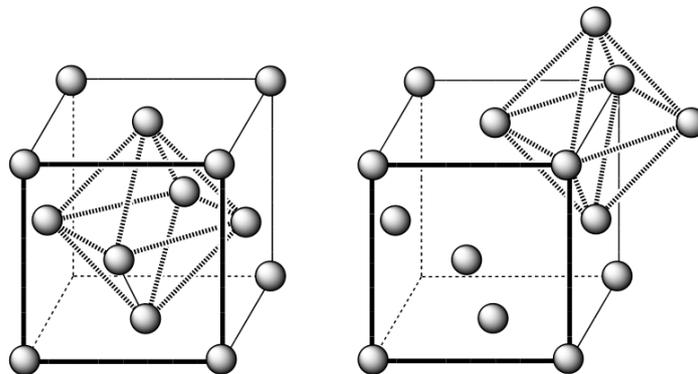


FIGURE 9 – Sites octaédriques en CFC

Habitabilité : les atomes ajoutés dans des sites octaédriques doivent respecter un rayon maximal. On parle d'habitabilité. Pour un site octaédrique l'habitabilité R_0 vaut :

$$R_0 = \frac{a}{2} - R$$

Sites tétraédriques on peut aussi insérer des motifs dans les sites tétraédriques (site tétra figure ci dessous). Le nouveau motifs se trouvera donc au centre du tétraèdre, à équidistance des 4 motifs du CFC d'origine.

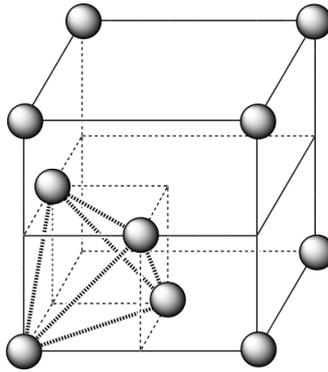


FIGURE 10 – Sites tétraédriques en CFC

L'habitabilité est donnée par la condition de tangence sur la diagonale du site :

$$R_t + R = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

La prise en compte de sites interstitiels permet de décrire de nombreux alliages métalliques. A supposer qu'on sache ce qu'est un alliage métallique. Pour le moment on ne s'est pas posé la question de comment tout ces motifs se tiennent debout.

2 Cohésion dans les solides

Maintenant qu'on a plutôt bien compris comment les solides cristallins sont constitués, on va en étudier plusieurs types.

Là on va comparer des trucs donc je pense que encore une fois le tableau récapitulatif c'est bien. Ne serait-ce que pour les énergies de liaison.

2.1 Métaux

2.1.1 Généralités

68 éléments du tableau périodique sur les 90 éléments naturels présentent dans les conditions usuelles ($T = 298 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ bar}$) des propriétés qui définissent l'état métallique. Exemple : Na, Mg, Al, ...

Quelles sont ces propriétés ?

- Mécaniquement, un métal est ductile car les liaisons ne sont pas dirigées, malléable (aptitude à la déformation), tenaces (résistance à la traction) et dur (résistance à l'abrasion)
- Bonne conduction thermique et électrique car nuage d'électrons

la liaison métallique : la cohésion d'un métal est assurée par les interactions attractives (coulombienne) entre les cations et le nuage d'électrons. Ce sont des liaisons fortes, l'énergie de liaison est comprise entre 800 et 1000 kJ/mol.

Y'a dans le Fosset la liste des métaux avec la maille dans laquelle ils sont. On remarque alors que le nombre d'électrons de valence du métal joue un rôle essentiel dans la structure adoptée par le métal.

Pour changer les propriétés d'un métal, on réalise des alliages. Il existe deux grands types d'alliage (en vrai il y en a plus mais on va en regarder que deux)

- Les **alliages de substitution** : les deux métaux présentent la même structure pur et on va les mélanger. ex : alliage cuivre or
- Les **alliages d'insertion** : possibles lorsqu'un des atomes est bcp plus petit que l'autre, et alors l'atome le plus petit va se loger dans les sites interstitiels de l'autre.

On va faire une application : les alliages de titane.

2.1.2 Structure d'un alliage du titane AlNiTi

🔗 https://chimie-pcsi-jds.net/exercices/cristallo_04.pdf

C'est l'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique. Dedans, le titane est sous forme cfc. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques et ceux de nickel occupent tous les sites tétraédriques. C'est donc un alliage d'insertion. On se donne le paramètre de maille $a = 589\text{pm}$ et on va essayer de décrire tout ça !

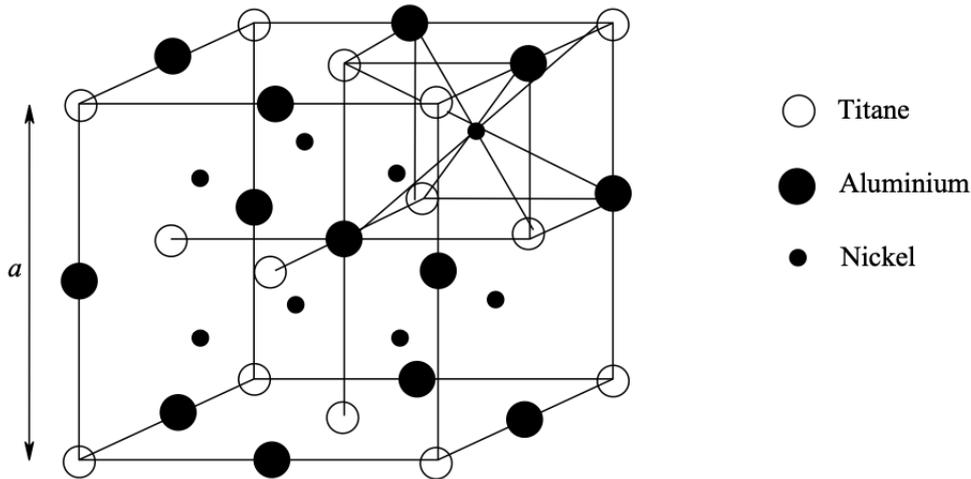


FIGURE 11 – J'ai pris la figure sur le site mais à refaire au tableau avec pleeeins de couleurs

Atome	Rayon atomique (nm)	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Ti	0,147	47,90
Al	0,143	26,98
Ni	0,124	58,70

FIGURE 12 – Caption

- Déjà regardons la population de la maille pour déterminer la formule de l'alliage. On a $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes de titane, $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ atomes d'aluminium et 8 atomes de nickel d'où la formule : AlNi_2Ti
- Bon après on peut suivre l'exo c'est bien fait
- Il faut insister sur plusieurs points : on montre les limites du modèle des sphères dures, on montre que la limite de compacité de 74% n'est valable que quand les sphères sont identiques, et on est content parce que ça fait un calcul avec des odg.

Bonus : le Fosset fait une partie intéressante sur la corrosion ça peut être cool à regarder en préparation.

2.2 Cristaux ioniques

Liaison ionique si la différence d'électronique est $\Delta\chi > 1,7$. Les cristaux ioniques sont composés d'ions de signes opposés. La liaison ionique est caractérisée par :

- Interaction attractive stabilisante lorsque les ions s'entourent d'ions de charge opposé.
- Interaction répulsive à courte distance. (vdw)

Animation pour le sel : https://www.chemtube3d.com/_rocksaltfinal/.

L'odg d'énergie de liaison ionique est $400 - 800\text{kJ/mol}$.

On a une coordinence de 6. Maintenant regardons les propriétés de l'édifice (liées à la structure de la liaison (attention il y a des exceptions))

- Les électrons de valence sont confinés près des noyaux : peu de conduction thermique et pas de conduction électrique

- Soluble dans les liquides polaires
- Liaisons fortes donc température de fusion élevée : $T_{fus} = 1074\text{K}$ pour NaCl
- Autres exemples : CsCl (structure cubique simple), KCl (comme NaCl)

2.3 Cristaux covalents

Bon y'a aussi les cristaux covalents qui sont moins courant, mais un bon exemple c'est le diamant. Ils ont les

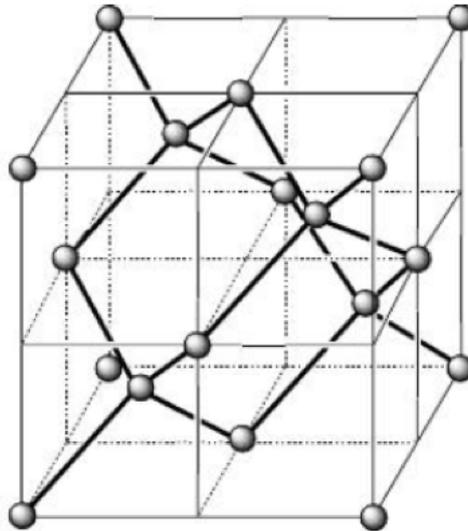


FIGURE 13 – Caption

propriétés suivantes :

- Grande dureté, faible résistance à la déformation
- Conductivité électrique faible : ce sont des isolants à part le graphite
- Température de fusion élevée (plus de 3500K pour le diamant)
- Énergie de liaison élevée : 400-700 kJ/mol

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 (ex : diiode ou dioxyde de carbone). Ils ont les caractéristiques suivantes :

- fragiles, faible dureté
- isolant électrique
- Température de fusion et enthalpie de fusion faible
- Motif cristallin qui se modifie facilement → allotropie

Leur cohésion s'explique par les forces de Van der Waals et parfois par les liaisons H un peu plus énergétiques. On a une faible énergie, de l'ordre de quelques kJ/mol.

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 : la carboglace (très utilisée pour maintenir au froid mais aussi pour d'autres trucs genre les cocktails).