Solide cristallins

Niveau

CPGE (MPSI)

Programme

Notions et contenus	Capacités exigibles
Modèle du cristal parfait	
Description du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique.	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. Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée. **Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.**
Limites du modèle du cristal parfait.	Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.
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.

Figure 1 – *MPSI*

Bibliographie

— BUP http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID$_fiche$ = 21760
— Fosset MPSI page 303
— http://tsiphysique.free.fr/pdf/fdc$_chimie/COURS_CHIM_4.pdf$

pré-requis

—

Expériences

— Recalescence du fer (cliquable)

Table des matières

1 Modèle du cristal parfait **2**
1.1 Décrire un cristal parfait . . . 2
1.2 Etude d'une structure cristalline : le CFC . . . 3
1.3 Site intersticiel . . . 4

2 Cohésion des cristaux **5**
2.1 Cristaux métalliques . . . 5
2.2 Cristaux ioniques . . . 6
2.3 Solide covalents . . . 6
2.4 Solide moléculaire . . . 6

3 Annexe **7**

Introduction

Nous avons jusqu'à présent essentiellement étudié les phases liquide et gazeuse de la matière. En effet, pour réaliser des expériences, la plupart du temps on s'est atteler à dissoudre nos solides avant de les faire réagir. Ici nous allons plus spécifiquement nous intéresser aux phases solide pour comprendre comment les décrire et quelles formes elles peuvent prendre en fonction des interactions permettant la cohésion des solides.

Tout d'abord, il existe plusieurs structures de solide : les **solides amorphes** ou vitreux (qui correspond à un état isotrope, sans structure périodique marqué, comme un liquide figé) et les **les solide cristallins** (qui correspondent à un assemblage régulier sur un large domaine. Ils sont caractérisé par un température de fusion nette et sont anisotrope électriquement et mécaniquement)

> Expérience de Bragg
> Diffraction des électrons sur un cristal. (je sais pas si c'est possible ou pas de le sortir en Chimie). C'est une manipulation ici purement qualitative. On expose simplement le fait que la structure périodique du cristal s'observe dans la figure de diffraction.

Ici nous alors nous intéresser aux cristaux : Un corps solide dont les constituant sont assemblé de manière régulière.

1 Modèle du cristal parfait

1.1 Décrire un cristal parfait

Solide cristallin : solide constitué d'empilement régulier en deux ou trois dimensions d'atomes.
Le modèle du cristal parfait correspond aux hypothèses suivantes :

— Les atomes sont considérés comme des sphères dures.
— L'empilement d'atomes est **infini**, **périodique** et **parfaitement ordonné**.

Ainsi, la périodicité se traduit par la répétition d'un **motif** sur un **réseau** : un motif est un enchaînement d'atomes de base, qui permet de retrouver tout le cristal par translation. Le réseau est le support géométrique de ces translations. *Il faut accompagner ces définitions de dessins.*

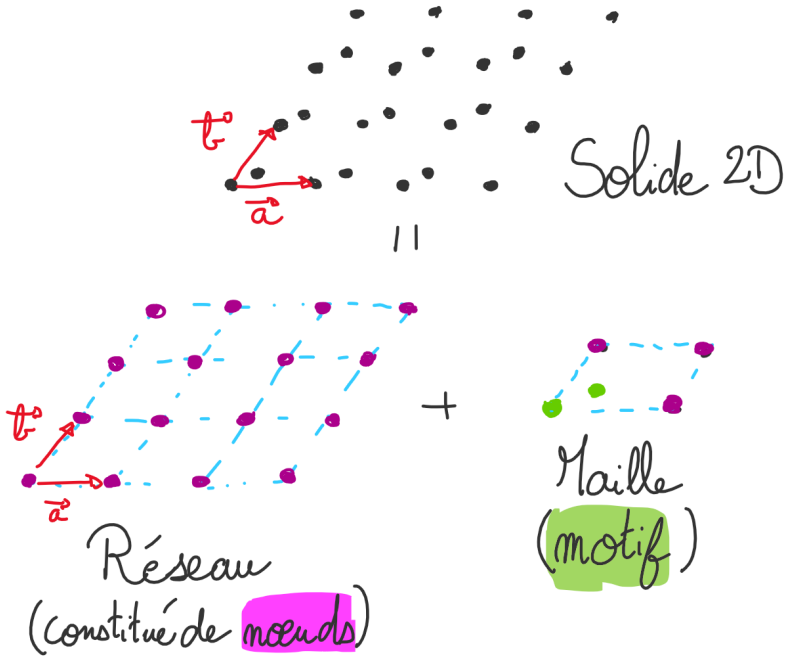

FIGURE 2 – *Exemple de structure 2D pour illustrer les notions*

On définit alors les **nœuds du réseau** : ce sont les extrémités de vecteurs de même origine réalisant les propriétés de symétrie du réseau. Ces vecteurs sont définis par : $\mathbf{R} = u\vec{\mathbf{a}}+v\vec{\mathbf{b}}+w\vec{\mathbf{c}}$, avec (u, v, w) des entiers relatifs et $\vec{\mathbf{a}}, \vec{\mathbf{b}}, \vec{\mathbf{c}}$ des vecteurs non coplanaires, appelés vecteurs de base. Les vecteurs de base définissent une région de l'espace appelée **maille**. La maille possède les mêmes propriétés de symétrie que le réseau, et contient le motif.

On caractérise un cristal par un réseau et un motif : à l'aide du réseau, on répète périodiquement le motif dans l'espace, ce qui donne le cristal.

1.2 Etude d'une structure cristalline : le CFC

Le réseau cubique face centré (CFC) est une structure cristalline particulière. Cette maille est importante car on la retrouve dans de nombreux cristaux (le cuivre, gaz noble avec des liaisons moléculaires) mais également parce que tous les outils que l'on va mettre en place pour la caractérisé pourront être appliquer à toute autre maille.

— On définit les axes du réseaux comme un trièdre directe $(\vec{\mathbf{a}},\vec{\mathbf{b}},\vec{\mathbf{c}})$ tout trois de même norme.
— Le motif est constitué de 4 atomes : $\begin{pmatrix}0\\0\\0\end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix}0\\1/2\\1/2\end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix}1/2\\1/2\\0\end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix}1/2\\0\\1/2\end{pmatrix}$

Ici on a représenté les atomes avec des points, cependant, nous rappelons que dans notre modèle du cristal parfait, les atomes sont des sphères dures. Ici on dit que l'on a un empilement ABCABC : http://perso.ens-lyon.fr/pascal.wang/Agr%c3%a9gation%20externe/LC/LC$_1$7$_S$*olides*%20*cristallins*%20(*CPGE*)/*empilement*$_a$*bc*$_a$*bc.html*

On voit alors que dans notre modèle les sphères dures sont en contact, quelle est la condition de tangence ?

Comme nous avons considéré des sphères dures, nous pouvons relier le paramètre de maille aux rayons des sphères. Chaque atome est tangent à son plus proche voisin qui est dans le cas du cubique face centré selon la diagonale d'une face. On a alors la condition :

$$\sqrt{2}a = 4R$$

Propriété du CFC :

— **Nombre d'atome par maille** N : On compte le nombre d'atome qu'il y a par maille, mais il faut faire attention, car certains atomes sont présent dans plusieurs mailles. Aussi les atomes du centre des faces sont

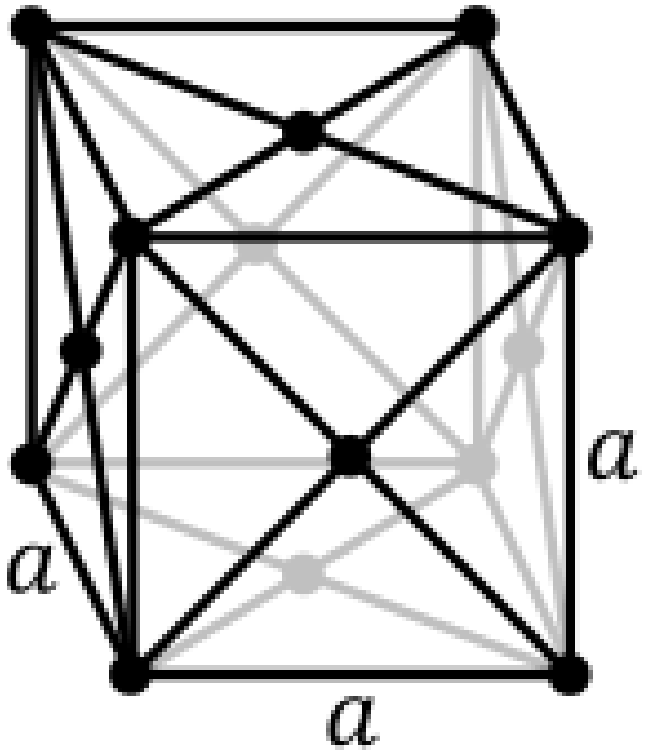

FIGURE 3 – *CFC*

communs a 2 mailles donc on ne les compte que 1/2 fois chacun et pour les sommets il sont chacun commun à 8 mailles.

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

— **Coordinance** : Nombre de plus proche voisin. Ici la coordinance vaut 12 : 4 avec le plan du dessus, 4 avec le plan au dessous et 4 dans le plan de l'atome considéré.

— **Compacité** :C Quantifie le volume réel occupé par les atomes. En effet, quand on empile de sphères il y a toujours des trous. On définit la compacité (sans dimension) comme le rapport entre le volume pris par les sphères et le volume de la maille :

$$C = \frac{N\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0.74$$

— **Masse volumique** : c'est une grandeur intensive donc indépendante du volume considéré, on peut donc la cacluler sur la maille.

$$\rho = \frac{Zm_{atome}}{V_{maille}} = \frac{ZM}{N_a V_{maille}}$$

Application : Déterminer le paramètre de maille du cuivre (CFC) détermination expérimentale de ρ au Pycnomètre ? https://fr.wikipedia.org/wiki/Pycnom%C3%A8tre
La masse volumique du cuivre : $\rho = 8,96$ g·cm^{-3} (20∘C) et$M = 63,546$g/mol.

$$a = \left(\frac{NM}{N_a\rho}\right)^{1/3} = \left(\frac{4 \times 63.546}{6,022 \times 10^{23} \times 8.96 \times 10^6}\right)^{1/3} = 3.61 \times 10^{-10} m$$

1.3 Site intersticiel

Il existe 2 types de sites intersticiels, appelés sites T et O.

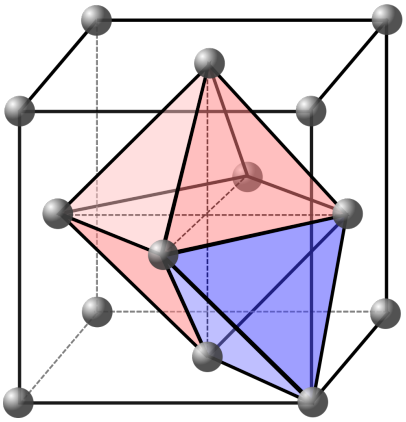

FIGURE 4 – *Position des sites T et O. Source : wikipédia.*

— Les sites O pour octaédrique : on en dénombre 4 par mailles : $1 + 12/4$. L'habitabilité d'un site est le rayon de l'atome le plus gros que l'on peut mettre dans le site, ca traduit sa taille. La tangence se fait selon les faces opposées du cube : $a = r + 2R_O + r$, où r est le rayon de l'atome du réseau CFC. ON obtient : $r_O = \frac{1}{2}(a - 2r)$, et sachant que $\sqrt{2}a = 4r$ on aboutit à : $r_O = \left(\sqrt{2} - 1\right)r$.
— Les sites T pour tétraedrique : on en dénombre 8 (8×1) par maille, aux centres de chaque cube de côté $a/2$. La tangence s'effectue selon la demi-diagonale du petit cube : $a\frac{\sqrt{3}}{4} = r + r_T$. Avec la même relation qu'avant, on obtient : $r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)r$.

2 Cohésion des cristaux

Ce qu'on a dit jusqu'à présent est un modèle s'appliquant à tous les types de cristaux. On va s'intéresser maintenant à ce qui fait que les cristaux tiennent ensemble : les liaisons entre les entités qui le composent. *C'est maintenant qu'on fait vraiment de la chimie.*

On a vu qu'il existait plusieurs types de liaisons chimiques : on va différencier ici les cristaux en fonction du type de liaison qui maintient les entités ensemble.

2.1 Cristaux métalliques

Dans un métal, les atomes occupent les noeuds du réseau. Sauf qu'un atome métallique, c'est un atome du bloc d qui a beaucoup d'électrons autour de lui, si bien que dans dans le métal, on considère que les atomes sont fixes, de charge +1, et baignent dans une mer d'électrons.

Propriétés :

— Du fait des électrons libres,le métal a une bonne conductivité électrique et thermique.
— Les interactions coulombiennes entre la mer d'électrons et les cations du réseau assurent une forte cohésion : on ne va pas casser un métal en tirant dessus. L'énergie de liaison est de l'ordre de 100 à 800 kJ/mol. La température de fusion est élevée.
— Les interactions sont isotropes : il n'y a pas de direction privilégiée, le matériau sera assez déformable et mou. On dit que le matériau est ductile. *Faire l'expérience avec du plomb ?*

Considérons un instant la structure de l'alliage de titane $AlNi_2Ti$ (très utilisé dans l'aéronautique). Le titane cristallise en CFC, et on mesure un paramètre de maille de 589 pm. Avec la condition de tangence,on obtient $a = 2\sqrt{2}R(Ti) = 414pm < 589pm$ les atomes de titane ne se touchent pas le long de la diagonale de face. On aurait pu s'en douter, car on sait que le rayon d'interstice est très petit par rapport au rayon de l'atome hôte en empilement compact, or les trois éléments sont ici des métaux et ne devraient donc pas avoir des différences de rayon aussi importantes. Le réseau est donc dilaté.

Dans le cas de cette alliage, les site tétrahédrique sont ocupé par Ni et octaedrique par Al. Cependant, si on fait le calcul, on trouve que les Ni n'ont pourtant pas la place pour d'insérer...

On atteint ici une limite du modèle des cristaux parfait de sphère dure... On peut interpréter en disant que les atomes de nickel dans l'alliage sont "plus petit" que dans une crsital de nickel pur. Les avantage de cet alliage est qu'il es plus compacte que l'acier mais plus léger.

$$r_O = a/2 - R(\text{Ti}) = 148\text{pm} \geq R(\text{Al}) \quad \checkmark$$
$$r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - \frac{R(\text{Ti}) + R(\text{Al})}{2} = 110\text{pm} < R(\text{Ni}) \quad \times$$

2.2 Cristaux ioniques

La cohésion de cristal est permise par l'attraction électrostatique entre les ions de charges opposé le constituant. C'est donc l'attraction coulombienne qui forme les liaisons ionique. Un ordre de grandeur de l'énergie de liaison est de 100 à 600 kJ/mol.

Le cristal est neutre macroscopiquement. Les ions les plus petits s'insère dans les sites intersticiels de l'hôte. Le "contact" se fait avec les ions de charges opposé. Si on considère le cristal hôte, il est dilaté (ce n'est pas un empilement compacte).

exemple : NaCl sel de table, Cl^- CFC dans lequel les Na^+ occupent les sites octaedrique. coordinence de 6.

Visualisation du Chimgéné

Quelques propriétés :

— Mécanique : ils sont fragile (faible résistance à la traction). Ceci se voit bien en considérant l'empilement des ions en 2D. Si il y a glissement d'une partie du cristal, à l'interface des ions de même charge se font alors face... ce qui n'est pas stabilisant.
— Très faibles condictivité électrique. En effet les ions sont "prisonnier du cristal". Ils ne peuvent ainsi s'y déplace que lentement. Cependant à l'état fondu ou mis en solution ils permettent le passage du courant.
— solubilité : Dissociation dans les liquide polaire (comme l'eau)
— Dillatation faible et température de fusion élevé. ($T_{fus} = 801 \circ$C pour NaCl.

La liaison ionique ne s'explique pas uniquement avec la force attractive de Coulomb entre des charges opposé, il faut aussi prendre en compte une répulsion à courte porté tenant compte du principe de Pauli, ce qui donne un profil de type Lenard Jones pour le potentiel d'interaction.

2.3 Solide covalents

C'est le cas du carbone. Les atomes sont liées par des liaisons covalente (400 à 700 kJ/mol). C'est ce qui permet la cohésion du solide.

Si on prend le cas du diamant : La coordinence est de 4.

Propriétés

— mécanique : grande dureté et une très faible résistance à la déformation.
— Electrique : Conductivité électrique très faible. ($10^{-14}10^{-16}\Omega^{-1}cm^{-1}$ pour le diamant). *Ici, l'explication n'est pas évidente, en effet les liaisons covalente permettent une délocalisation des électrons, cependant cette délocalisation ne permet pas la conduction et il faut utiliser la théories des bandes pour le voir.*
— Température de fusion élevé ($T_{fus} = 546$pour le C diamant)

2.4 Solide moléculaire

La cohésion du solide est assuré par les forces de Van der Walls (qq kJ/mol). C'est la cas pour I_2 (qui cristallise en système orthorombique à base centrée) C'est l'interaction dipôle instantané, dipôle induit (London) qui permet au diiode d'être solide.

Propriétés :

— Mécanique : fragile, faible dureté, souvent de masse volumique faible (les interaction sont a "grande distance")
— Isolant électrique
— Coefficient de dilatation élevé et température de fusion généralement faible : $T_{fus} = 78.5°$C pour la carboglace et $T_{fus} = 113°$C pour le diiode
— Le motif des cristaux se modifie facilement ce qui donne lieux aux phénomènes d'allotorpie.

Pour certain composé on peut avoir des liaions hydorgènes (avec H_2O par exemple) ce qui augmente la force des liaisons (qq dizaine de kJ/mol)

Conclusion

Nous avons ici introduit quelque élément de cristallographie. Un aspect fondamental de ce cours qu'il faut retenir est comment on caractérise une cristal. C'est à dire comprendre que l'on repère la la structure périodique de l'espace en définissant un réseau (définit avec des vecteur directeur et des coordonnées entières). à chaque noeud de ce réseaux on associe un motif qui rend compte de l'agencement des atomes. Nous avons alors pu faire ressortir des caractéristique importante d'un cristal c'est à dire sa maille, son coordinence, le nombre d'atome par maille, sa compacité ect... Nous avons également illustrer la diversité des cristaux en fonction de la force qui permet la cohésion du solide.

Il est important de constater que le modèle du cristal parfait à des limites...

3 Annexe

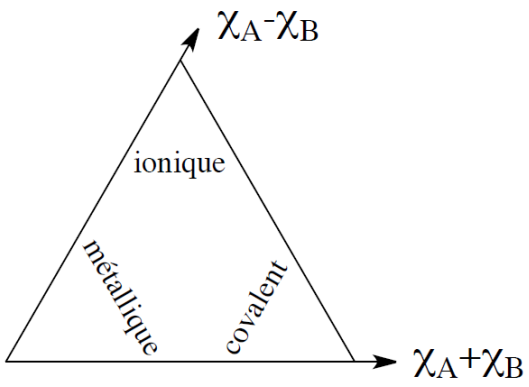

FIGURE 5 – *Triange de Ketelaar permettant de prédire le type de solide... Pas très important mais ca sent les questions*