

LC 17 – Solides cristallins

23 mai 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau :

Bibliographie

✍ *LC 17*, Lucas Gey, Clément De La Salle → Merci

✍ *J'intègre MPSI-PTSI*, Fosset → Le cours

✍ *Ressources pédagogiques*, Éducation nationale → Pratique pour visualiser l'équivalence A-B-C CFC

Prérequis

•

Expériences



Table des matières

1	Description des solides cristallins	2
1.1	Modèle du cristal parfait	2
1.2	Réseau CFC	2
1.3	Sites intersticiels	4
2	Cohésion dans les solides	4
2.1	Métaux	5
2.2	Solides covalents	6
2.3	Solides ioniques	6
2.4	Solide moléculaires	7
3	Questions et commentaires	7
3.1	Questions	7
3.2	Commentaires	7

Introduction

En chimie on a surtout étudié deux formes de la matière, liquide et gazeuse. Il manquait l'étude de la matière sous forme solide. La matière peut alors être amorphe ou *cristallisée*. L'étude de la matière cristallisée est la cristallographie. Certains solides présentent une périodicité dans l'arrangement spatial des atomes, on le modélise par le modèle du *cristal parfait*.

1 Description des solides cristallins

1.1 Modèle du cristal parfait

Un **solide cristallin** est un solide constitué d'empilement régulier d'atomes en deux ou trois dimensions. On va décrire dans ce cours les solides cristallins à l'aide du modèle du *cristal parfait*. Ce modèle correspond aux hypothèses suivantes :

- Les atomes ont un comportement de 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**. Le motif est un enchaînement d'atomes de base permettant de retrouver la structure de tout le cristal par translation de ce motif. Le réseau est le support géométrique de ces translations. Un exemple est donné sur Figure 1.

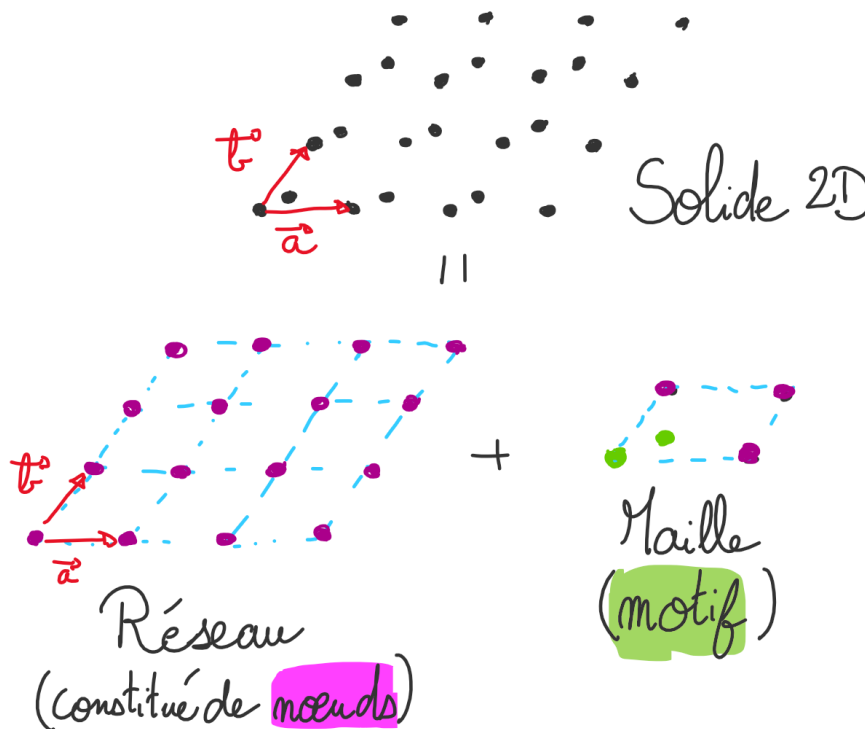


Fig. 1 : Exemple de structure 2D illustrative.

On définit alors les *noeuds* du réseau. Ce sont les extrémités des vecteurs de même origine réalisant les propriétés de symétrie du réseau. Ces vecteurs sont définis par $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ avec (u, v, w) des entiers relatifs et $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ des vecteurs non coplanaires appelés vecteurs de base. Les vecteurs de base définissent la 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 et on obtient le cristal.

1.2 Réseau CFC

Le réseau cubique face centrée est une structure cristalline particulière, on la retrouve dans de nombreux cristaux (le cuivre, gaz nobles avec liaisons moléculaires). Les outils que nous allons mettre en place pour l'étudier pourront

s'appliquer à toute autre maille. Le nom de la maille est évocateur : chaque face du cube contient un atome en son centre. On la dessine au tableau.

On va définir le réseau et le motif pour cette maille.

- On définit les axes du réseau comme un trièdre direct $(\vec{a}, \vec{vab}, \vec{vac})$ tous trois de même norme a que l'on appelle paramètre de maille.
- Le motif est constitué de quatre atomes placés en : $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}$

On vérifie que l'on pave bien tout l'espace avec motif + réseau. Ici on a représenté les atomes par des points mais comme on l'a évoqué dans le modèle du cristal parfait ce sont des sphères dures de rayon non nul. Ici on dit que l'on a empilement ABCABC que l'on peut visualiser **ici**. Ainsi il y a contact entre les sphères dures mais quelle est la condition de tangence i.e. comment le paramètre de maille est-il relié au rayon R des atomes ?

Chaque atome est tangent avec son plus proche voisin. Dans notre cas le plus proche voisin est selon la diagonale d'une face. On a alors la condition :

$$\sqrt{2}a = 4R \quad (1.1)$$

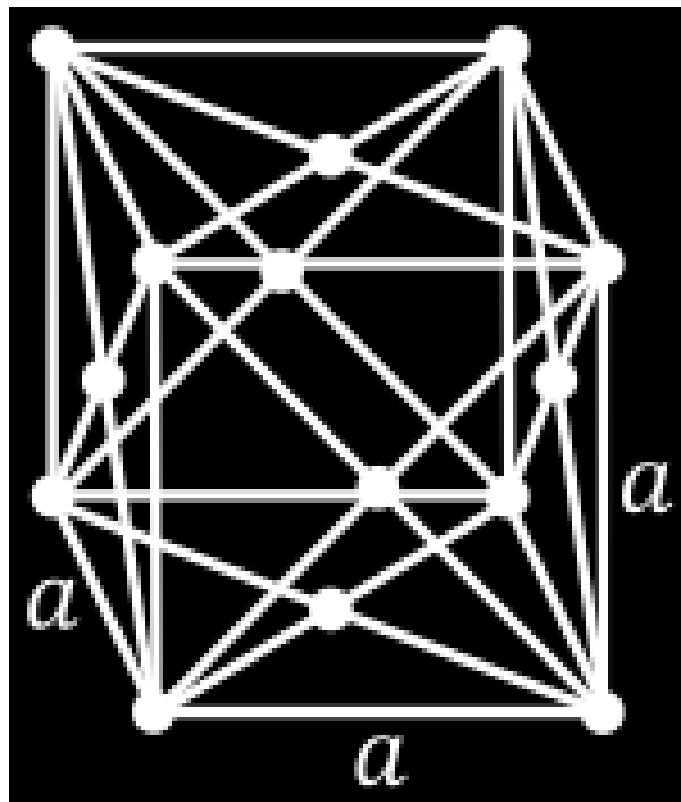


Fig. 2 : Cfc

On peut maintenant s'intéresser à plusieurs propriétés du CFC :

- **Nombre d'atomes N par maille** : on compte le nombre d'atomes dans la maille. Attention, certains atomes sont comptabilisés dans plusieurs mailles. Par exemple un atome du centre des faces sont communs à deux mailles donc on les compte que $1/2$ fois chacun. Pour les atomes sur les sommets du cube ils sont communs à 8 mailles. Ainsi :

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad (1.2)$$

- **Coordinance** : Nombre de plus proches voisins. Ici elle vaut 12 : 4 avec le plan du dessus, 4 avec le plan du dessous, 4 dans le plan de l'atome.
- **Compacité** : On la note C , elle quantifie le volume réel occupé par les atomes. En effet en empilant des sphères dures on laisse 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 :

$$C = \frac{N \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0.74 \quad (1.3)$$

- **Masse volumique** : C'est une grandeur intensive qui ne dépend pas du volume considéré, on peut donc la calculer sur la maille. On a :

$$\rho = \frac{Zm_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{ZM}{N_A V_{\text{maille}}} \quad (1.4)$$

Application :

on peut remonter au paramètre de maille du cuivre grâce à la détermination expérimentale de ρ au pycnomètre ([voir ici](#)). La masse volumique du cuivre est $\rho = 8.96 \text{ g/cm}^3$ à 20°C et $M = 63.546 \text{ g/mol}$. On a :

$$a = \left(\frac{NM}{N_A \rho} \right)^{1/3} = \left(\frac{4 \times 63.546}{6.022 \times 10^{23} \times 8.96 \times 10^6} \right)^{1/3} = 3.61 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (1.5)$$

1.3 Sites interstitiels

Il existe deux types de sites interstitiels appelés sites T et sites O. On les visualise sur la [Figure 3](#).

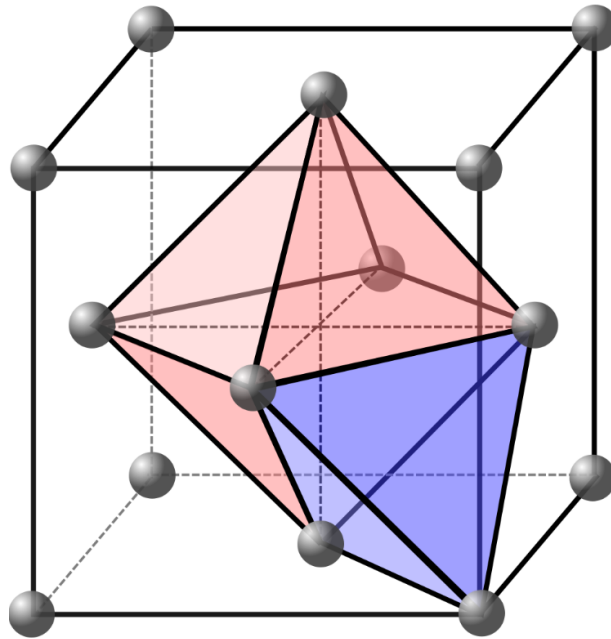


Fig. 3 : Position des sites T et O.

- Site O pour octaédrique : ils sont au centre du cube et au centre de chaque arête du cube. On en dénombre 4 par maille : $1 + 12/4$. L'habitabilité d'un site est le rayon du plus gros atome que l'on peut mettre dans ce site, ça traduit sa taille. La tangence se fait selon les faces opposées du cube :

$$a = R + 2R_O + R \Rightarrow R_O = \frac{1}{2}(a - 2R) \Rightarrow R_O = (\sqrt{2} - 1)R \quad (1.6)$$

- Site T pour tétraédrique : on en dénombre $8 = 8 \times 1$ par maille, au centre de chaque cube de côté $a/2$. La tangence se fait selon la demi diagonale du petit cube :

$$a \frac{\sqrt{3}}{4} = R + R_T \Rightarrow R_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) R \quad (1.7)$$

Certains alliages sont des alliages par insertion c'est à dire que les atomes d'un métal occupent les sites interstitiel du cristal de l'autre métal. On utilise des hydrures métalliques dans lesquels des atomes d'hydrogène viennent s'insérer dans les sites T pour stocker l'hydrogène ([wikipedia](#)).

2 Cohésion dans les solides

La transformation d'un solide en liquide nécessite un apport d'énergie, ce qui traduit une stabilité relative du cristal par rapport à la phase liquide ou gazeuse. Cette stabilité est due aux interactions électrostatiques entre les constituants du cristal. Cette interaction est déclinée en plusieurs formes résumées dans la [Table 1](#).

Interaction	Énergie en kJ mol^{-1}
Ionique	100–600
Covalente	200–800
Métallique	de 100 pour le sodium à 800 pour le tungstène
Van der Waals	5–10
Liaison hydrogène	10–30

Tab. 1 : Caption

La classification que l'on va faire découle des propriétés macroscopiques qui traduisent des phénomènes microscopiques. Les deux paramètres qui catégorisent les solides sont les suivants :

- Délocalisation des électrons
- Modification de cette localisation à l'état liquide

On résume ça dans la [Table 2](#).

Délocalisation	Solide	
	Oui	Non
Liquide	Oui Non	Métal Ionique Covalent Moléculaire

Tab. 2 : Classification des solides cristallins

2.1 Métaux

Dans les conditions de température ambiante et de pression standard, 68 des 90 éléments naturels sont présents sous forme métallique ! Bien qu'ils soient de nature très variées, on peut malgré tout dégager quelques propriétés qui se vérifient pour la plupart des métaux :

Mécanique Ils sont ductiles et souvent assez lourd. En effet, 80 % des métaux ont une masse volumique supérieure à $5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

Thermique Ils conduisent la bien la chaleur, $390 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour le cuivre et $50 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour l'acier et fondent à haute température. Comme le montre la [Table 3](#).

Électrique Ils sont de très bons conducteurs, 60 S m^{-1} pour le cuivre.

Métal	Na	Mg	Al	K	Zn	Fe	Ni	Cu	Ag
$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$	26	36	75	22	31	97	102	82	70
$\Theta_f/^\circ\text{C}$	98	650	660	79	419	1535	1455	1083	961
$\rho/\text{kg m}^{-3}$	0.97	1.74	2.70	0.86	7.14	7.87	8.91	8.95	10.49

Tab. 3 : Caption

Pour expliquer ces propriétés, on utilise le modèle de Drude-Lorentz, le réseau est constitué d'ions positifs, baignés dans un nuage d'électrons. Les interactions coulombiennes entre le réseau et le nuage assurent une très forte cohésion. Le modèle rend compte des différentes propriétés grâce au modèle.

- Les fortes interactions rendent leur rupture difficile, la température de fusion est élevée.
- La délocalisation complète des électrons permet leur grande mobilité et donc des grandes conductivités électrique et thermique
- Les liaisons métalliques ne sont pas directionnelles et donc on peut modifier faiblement la structure sans changer la nature des interactions : malléabilité.

2.2 Solides covalents

Un solide covalent est par exemple le diamant.

Thermique La température de fusion est très élevée, $T_{\text{fus}} > 3550^\circ\text{C}$, c'est encore plus que les métaux, on l'illustre dans la [Table 4](#) Sa conductivité thermique est très bonne : de 1000 à $2600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Mécanique Sa dureté est très élevée (10 sur l'échelle de Mohs).

Thermoélastique Faible coefficient de dilatation volumique : 1.06 K^{-1} . En partant d'un mètre cube de diamant et en chauffant de 1000 K on augmente son volume de 1 L .

Électrique Le diamant est un excellent isolant, $\sigma \simeq 10^{-12}$ – $10^{-10} \text{ S m}^{-1}$.

Cristal	C(graphite)	Si	Ge	CSi
$\Theta_f/^\circ\text{C}$	4100	1420	945	2700

Tab. 4 : Températures de fusion de solides covalents

Dans ces cristaux, les liaisons sont du même type que dans une molécule, ce sont donc des molécules macroscopiques. Les candidats sont les éléments de la même colonne que le carbone car il font quatre liaisons, ce qui suffit à lier tous les atomes entre eux. La maille du diamant est un CFC dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés, de sorte que la coordinence est de 4.

La fait que les liaisons soient covalentes justifie la température de fusion élevée (liaison forte) et la dureté (liaisons dirigés).

On peut montrer le diamant sur ChimGéné.

2.3 Solides ioniques

L'exemple typique est le sel NaCl.

Mécanique Ils sont fragiles (faible résistance à la traction) mais leur dureté est variable. La masse volumique est souvent plus faible que celle des métaux.

Thermique Faible dilatation et température de fusion plutôt élevée comme l'indique la [Table 5](#).

Solubilité Très solubles dans les solvants polaires

Électrique Faible conductivité à l'état solide, bien plus grande une fois fondu.

Cristal	NaF	NaCl	NaBr	NaI	CaCl ₂	MgO
$\Theta_f/^\circ\text{C}$	993	801	747	661	782	2832

Tab. 5 : Températures de fusion de solides ioniques

On considère que le cristal est formé d'un empilement de cations et d'anions. Si la charge des cations est la même que celle des anions, il y en a autant de l'un que de l'autre au sein d'une maille afin d'assurer la neutralité globale du cristal. Pour assurer la stabilité, les cations s'entourent d'anions, les anions s'entourent de cations.

On montre la maille du NaCl sur ChimGéné. Les gros anions occupent les sites du CFC et les petits cations sont situés dans les sites octaédriques. La coordinence est donc de 6 et il y a 4 cations et 4 anions par maille.

- L'existence de charges totales conduit à de fortes liaisons ioniques, d'où les températures de fusion élevées.
- La conductivité est faible car les électrons sont localisés autour des anions. Une fois liquéfiés, les charges sont bien plus libres
- Ce sont des matériaux fragiles car le déplacement des couches conduit à l'apparition de répulsions électrostatiques
- Ces solides sont polaires, ils sont solvatés par des solvants polaires.

2.4 Solide moléculaires

Dans ce type de solides, les sites de la maille sont occupés par des molécules qui conservent leur individualité. La cohésion est assurée par des liaisons de Van der Waals, beaucoup plus faibles.

C'est souvent le cas des solides organiques que l'on crée en TP. On peut citer la glace carbonique, le diiode et l'eau. Ces solides sont souvent sujet à des transformations allotropiques puisque l'orientation des molécules va jouer un rôle.

Thermique Faible température d'ébullition car les liaisons sont faibles.

Électrique Mauvaise conduction car les électrons sont localisés sur les molécules.

Mécanique Faible dureté et faible masse volumique, expliquée par l'espacement entre les molécules.

Conclusion

Nous avons dans ce cours introduit les bases de la cristallographie. Un des éléments important est la description du cristal périodique à l'aide de l'association d'un réseau et d'un motif. En prenant appui sur l'exemple de la maille CFC nous avons pu étudier et faire ressortir les caractéristiques importantes comme la coordinence, la compacité etc. Nous avons enfin montré la diversité des cristaux existant et les différences qui les caractérisent. On a étudié aujourd'hui seulement la maille CFC, il en existe d'autres comme la maille cubique simple, cubique centrée ou hexagonale compacte, on les étudiera en TD.

3 Questions et commentaires

3.1 Questions

-

3.2 Commentaires

-