

LC17 - SOLIDES CRISTALLINS

26 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Niveau : MPSI/PCSI

Extraits du programme

Les éléments de description microscopique relatifs au « modèle du cristal parfait » sont introduits lors de l'étude des solides sur l'exemple de la maille cubique faces centrées (CFC), seule maille dont la connaissance est exigible. Cet ensemble d'outils descriptifs sera réinvesti pour étudier d'autres structures cristallines dont la constitution sera alors fournie à l'étudiant.

Aucune connaissance de mode de cristallisation pour une espèce donnée n'est exigible ; le professeur est libre de choisir les exemples de solides pertinents pour présenter les différents types de cristaux et montrer leur adéquation, plus ou moins bonne, avec le modèle utilisé. En effet, l'objectif principal de l'étude des cristaux métalliques, covalents et ioniques est d'aborder une nouvelle fois la notion de modèle : 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 avec ce modèle aux valeurs expérimentales mesurées sur le solide réel (rayons ioniques, masse volumique). Cette partie constitue une occasion de revenir sur les positions relatives des éléments dans la classification 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.

À travers les contenus et les capacités exigibles, sont développées des compétences qui pourront être, par la suite, valorisées, consolidées ou réinvesties, parmi lesquelles : - Relier la position d'un élément dans le tableau périodique et la nature des interactions des entités correspondantes dans un solide ; - Effectuer des liens entre différents champs de connaissance ; - Appréhender la notion de limite d'un modèle.

Bibliographie

✦ *chimie MPSI Touste*

✦ *Précis de Chimie, thermodynamique, matériaux inorganiques, Mesplède* - Un cours clair et concis (attention au HP)

✦ *BUP n21760, Réseau, maille et structure cristalline*

Prérequis

- Liaisons chimiques
- États de la matière

Expériences

- ☞ Diffractions sur les modèles moléculaires
- ☞ Modèles moléculaires
- ☞ ChimGene ?

Table des matières

1	Notions de cristallographie : le cristal parfait	2
1.1	Indices expérimentaux	2
1.2	Description de la structure cristalline - Notion de réseau	2
1.3	Réseau CFC	3
1.4	Sites interstitiels	5
2	La cohésion des cristaux	5
2.1	Métaux	6
2.2	Solides ioniques	7
2.3	Solides covalents	7
2.4	Solides moléculaires	8
3	Analyse par spectroscopie	8

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 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 comme par exemple le sel de table, le diamant ou la silice (semi-conducteur).



Montrer quelques images de cristaux, éventuellement un morceau de pyrite (on y voit des cubes réguliers à sa surface).

L'étude de ces solides est vitale de par leurs multiples utilisations (alliages métalliques, semi-conducteurs, catalyse hétérogène en phase solide...).

Cette leçon a pour but de comprendre les propriétés microscopiques du solide cristallin et comment, à partir des propriétés microscopiques, on obtient les propriétés macroscopiques d'un cristal. Pour cela, on va proposer un modèle : le **cristal parfait**.

1 Notions de cristallographie : le cristal parfait

1.1 Indices expérimentaux

Les cristaux ont été l'objet d'expériences diverses et variées dont voici quelques résultats :

- La thermochimie montre une discontinuité de certaines grandeurs thermodynamiques extensives à la transition entre une phase liquide et une phase cristalline (transition du premier ordre). De plus, cette transition ne peut pas être contournée (il n'y a pas de point critique) ; il y a un ré-arrangement de la structure microscopique lors de la transition.
- Des expériences d'optique (Diffraction de Bragg, biréfringence des cristaux) attestent de la périodicité, de l'ordre et de l'anisotropie des phases cristallines.
- Les modèles de liaison chimiques déjà développés dans le cours de chimie induisaient une organisation des molécules : de même, on peut postuler une organisation des phases cristallines (cf VSEPR).

Tous ces résultats sont des indices qui vont motiver l'élaboration du modèle du cristal parfait comme étant un cristal caractérisé par son ordre et sa périodicité.

1.2 Description de la structure cristalline - Notion de réseau

Un **solide cristallin** est un solide constitué d'un empilement d'atomes régulier en 2 ou 3 dimensions.

Dans le modèle du **cristal parfait**, on suppose que :

- les atomes sont des sphères dures
- l'empilement d'atomes est infini, périodique, parfaitement ordonné

La périodicité se traduit par la répétition par symétrie de translation d'une unité structurale qu'on appelle un **motif**, et sa description nécessite l'utilisation d'un support géométrique qu'on appelle un **réseau** qui présente les mêmes

propriétés de symétrie que le cristal. Il existe en tout 14 réseaux, appelés les réseaux de Bravais, et chacun de ces réseaux représente une symétrie possible.

Pour chaque réseau, on peut définir un ensemble de points appelés les **noeuds** par des vecteurs de même origine et dont les extrémités transcrivent les propriétés de symétrie du réseau. Ces vecteurs s'écrivent sous la forme $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ où u, v, w sont des entiers et $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sont non coplanaires et sont appelés **vecteurs de base**.

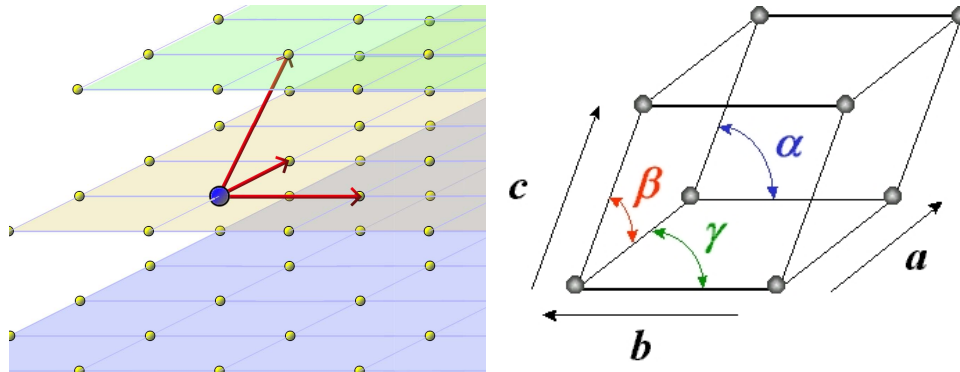


FIGURE 1 – Illustration d'un réseau avec ses noeuds et ses vecteurs de base.

On appelle alors la **maille** la portion de l'espace délimitée par les vecteurs de base. La plus petite maille possible est appelée la **maille conventionnelle** ou **maille élémentaire**. Elle représente le plus petit volume à partir duquel on peut entièrement paver l'espace par translation et qui respecte les symétries du réseau.

Finalement, on définit le **motif** comme étant le contenu d'une maille. Sa répétition périodique et spatial doit pouvoir reconstituer tout le cristal avec ses symétries. Le motif peut être constitué de points, d'atomes, de molécules, d'un groupe d'atomes, *etc...*

Dans les cas les plus simples que nous rencontrerons dans cette leçon, les motifs seront toujours disposés au noeud du réseau.

En résumé, un cristal est la répétition périodique par translation d'un motif sur un réseau.

↓ Passons maintenant à l'exemple le plus courant le maille (et la seule au programme), la CFC.

1.3 Réseau CFC

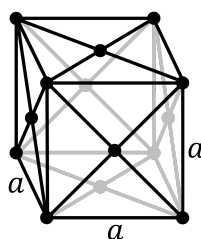


FIGURE 2 – Maille CFC.

On rencontre la maille cubique face centrée (CFC) dans de nombreux composés métalliques (par exemple le cuivre, le fer, l'argent, l'or), chez les alcalino-terreux (calcium, scandium) ou encore dans certains solides non métalliques à liaison moléculaire (gaz nobles, cf H Prépa).

Le motif est constitué de 4 atomes placés en $(0,0,0)$, $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ et en $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$.

On note a le côté de la maille, que l'on appelle **paramètre de maille**.



Montrer une CFC sur Chimgéné



Montrer la représentation 3D de la CFC, comment on la construit en empilant des plans de sphères dures.

On peut calculer sur cette maille les propriétés suivantes :

- **Population Z** : c'est le nombre de motif dans la maille, en prenant en compte le fait que certains motifs soient partagés entre plusieurs mailles.

Pour la CFC, il y a un motif à chaque sommet partagé par 8 mailles et un motif au centre de chaque face partagé entre 2 mailles donc $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$.

- **Coordinnence** : c'est le nombre de plus proches voisins d'un motif.

Pour la CFC, la coordinnence est de 12.

- **Condition de tangence** : on suppose que les motifs les plus proches sont en contact et ne peuvent s'interpénétrer (hypothèse d'un empilement de sphères dures).

Pour la CFC, les motifs sur la diagonale d'une face sont les plus prches et donc sont en contact. On notant R le rayon d'un motif, on obtient

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

- **Masse volumique** : en notant M la masse molaire du motif, on a

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V_{\text{maille}}}$$

Exemple

Pour le cuivre, $R_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm} \Rightarrow \rho_{\text{Cu}} = 8.89 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. La valeur tabulée est $\rho_{\text{Cu}}^{\text{tab}} = 8.96 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$



Pycnomètre : mesurer la masse volumique du cuivre en pesant des copeaux de cuivre puis en mesurant leur volume en les plongeant dans de l'eau.

- **Compacité** : c'est le rapport du volume occupé par les sphères dures sur le volume total de la maille.

Pour la CFC, $C = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0.74$.

C'est la compacité maximale pour un empilement de sphères dures identiques. On dit que la maille CFC est compacte.

| La compacité ne vaut que 74%. Quid des 26% restants ?



1.4 Sites interstitiels

Il reste de la place dans la CFC pour rajouter de la matière entre les motifs. On appelle **sites interstitiels** ces espaces vides qui sont également distribués de manière périodique.

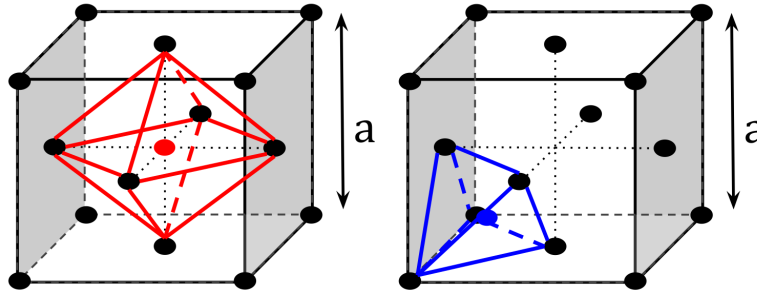


FIGURE 3 – Maille CFC.

Dans la CFC, on a 2 types de sites interstitiels :

- les sites octaédriques :

- localisation : au centre de la CFC et au milieu de chaque arête de la CFC, partagé entre 4 mailles
- population : $Z_{\text{octa}} = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$
- habitabilité : c'est le rayon du plus gros atome insérable dans le site, obtenu via une condition de tangence selon l'arête du cube :

$$r_{\text{octa}} \leq (\sqrt{2} - 1)R \simeq 0.41R$$

- les sites tétraédriques :

- localisation : au centre de chaque cube de côté $\frac{a}{2}$
- population : $Z_{\text{tétra}} = 8$
- habitabilité : c'est le rayon du plus gros atome insérable dans le site, obtenu via une condition de tangence selon la grande diagonale du petit cube :

$$r_{\text{tétra}} \leq \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)R \simeq 0.22R$$

On a présenté les structures et modèles géométriques nécessaires à l'étude des solides cristallins, résultats d'interactions entre les atomes, mais nous n'avons pas encore détaillé la physique et la nature de ces interactions. Nous allons les décrire maintenant et les mettre en lien avec leurs propriétés physicochimiques.



2 La cohésion des cristaux

2.1 Métaux

Les métaux, situés au milieu du tableau périodique, forment des cristaux à l'état naturel. Le cristal formé est le résultat de l'interaction entre un réseau de Cations métalliques M^+ et le nuage d'électrons libres, alors délocalisé. C'est le modèle de Drude-Lorentz.

Leurs principales caractéristiques sont :

- bons conducteurs thermiques et électrique, car leur nuage d'électrons est libre, et donc un excellent vecteur de chaleur et d'électricité.
- Les liaisons qui les lient sont fortes (100-800 kJ/mol) en raison de l'interaction coulombienne. L'énergie de cohésion est élevée, la température de fusion aussi. (cuivre : 1085°C.). À noter que cela dépend des métaux, certains ont une moins bonne cohésion, comme le mercure.
- Les liaisons n'ont pas de directivité préférentielle. C'est un peu comme si les atomes étaient sur un réseau 3D de ressorts uniforme, donc c'est ductile.

Certains métaux ont différentes façons de s'agencer. C'est le cas du fer par exemple, qui à haute température peut passer du fer α (cubique centré) au fer γ (cubique face centrées) à 912°C.



Variétés allotropiques du fer

🔪 ma tête

⌚ 2 minutes

Faire chauffer un fil par effet joule, avec une masse dessus, et observer qu'à la remontée le fil fait un haut, bas, haut.
En préparation : le filmer.



Exercice guidé : application aux alliages

🔪 Fosset

⌚ 3mn

Atome	Rayon atomique (nm)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
Ti	0,147	47,90
Al	0,143	26,98
Ni	0,124	58,70

L'alliage de Titane le plus utilisé dans l'aéronautique est un alliage $Al_xNi_yTi_z$. Le titane y est présent sous la forme β , cubique face centrée. Les sites octaédriques sont occupés par l'aluminium, et les sites tétraédriques par le nickel. Le paramètre de maille vaut $a = 589$ pm.

Q1) déterminer x,y,z.

On l'a vu, ça fait du $AlNi_2Ti$.

Q2) Si l'empilement du titane était compact, quel serait le paramètre de maille ?

C'est un CFC, on utilise ses neurones et $a = 2\sqrt{2}R(Ti) = 414$ pm. On voit que la maille est dilatée par l'alliage.

Q3) Calculer la taille des sites octaédriques et tétraédriques dans la maille dilatée.

$$r_O = a/2 - R(Ti) = 147.5 \text{ pm}, \text{ et } r_T = a\sqrt{3}/4 - (R(Ti) + R(Al))/2 = 110 \text{ pm}$$

Q4) Quelle conclusion en tirer ?

Le nickel ne devrait pas pouvoir s'insérer : on rencontre ici une limite du modèle de sphères dures utilisé jusqu'à maintenant. On calcule malgré tout la compacité et la masse volumique : $C = 81\%$, $\rho = 6250 \text{ kg/m}^3$. Cet alliage est

plus compact que l'acier et possède donc de meilleures propriétés mécaniques, tout en étant plus léger.

On peut généraliser cet exemple : en métallurgie, la fabrication d'alliages permet d'améliorer les propriétés mécaniques d'un métal (e.g. le fer et l'acier, qui est une insertion d'atomes de carbone dans un cristal de fer), ou sa résistance à la corrosion (e.g. l'acier inoxydable, alliage d'acier et de chrome.)

2.2 Solides ioniques

Un cristal est dit Ionique si les liaisons qui lient ses composants sont des liaisons ioniques. On rappelle qu'une liaison est dite Ionique si la différence d'électronégativité de Pauling entre les deux éléments est supérieure à 1.7.

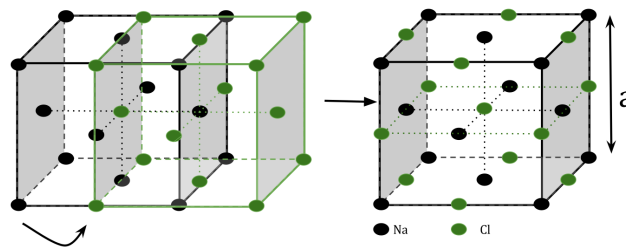


FIGURE 4 – Le cristal de sel est un exemple typique de solide ionique. Les Na⁺ forment une maille Cubique faces centrées, et les Cl⁻ font de même, mais décalés d'un facteur $a/2$. On peut aussi dire que Na occupe les sites octaédriques du CFC de Cl.

La formation d'un solide ionique nécessite la dilatation du réseau, et donc sa non compacité, car la condition de tangence n'est pas respectée. Le solide ainsi formé est macroscopiquement électriquement neutre.

La coordinence d'un tel édifice est de 6.

Chimigné

Montrer la maille de NaCl, les condition de non contact et contact, et la coordinence.

Les propriétés d'un tel cristal sont :

- Mauvaise conduction électrique et thermique : les électrons sont localisés autour des noyaux et ne peuvent pas s'en échapper.
- Liaisons chimiques fortes, avec une température de fusion élevée (801°C pour le NaCl).
- Liaisons directives, donc le solide est cassant, peu ductile. (comme une mine de critérium)
- Ionique donc très soluble dans l'eau!

On peut maintenant aller beaucoup plus vite selon ce que l'on veut faire

2.3 Solides covalents

Les solides covalents sont des cristaux dont les liaisons sont simplement des liaisons covalentes. L'exemple le plus fameux est le diamant, représenté ci-dessous.

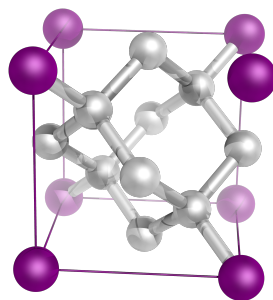


FIGURE 5 – Chaque liaison covalente fait 0.36nm. CFC avec un site tétra occupé sur deux.

À noter que le carbone peut aussi cristalliser en graphite, maille hexagonale donc hors programme pour nous.

Propriétés :

- Liaisons covalentes, donc très fortes, 300-600 kJ/mol, donc très dur à fondre (3546°C pour le diamant) et très dur à déformer.
- Électrons confinés dans les liaisons, conductivité faible ou nulle.

2.4 Solides moléculaires

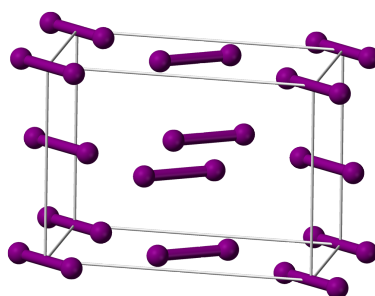


FIGURE 6 – Le réseau cristallin du Diode.

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 I₂ 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 des molécules.
- Liaison faibles (qqk kJ/mol) et dirigées : cristaux fragiles et température d'ébullition faible (-78.5°C pour la carboglace, 113°C pour le diiode).

Cas particulier : composés avec possibilité de former des liaisons hydrogène (typiquement, H₂O HF et NH₃) : liaisons plus fortes (qqk dizaines de kJ/mol).

3 Analyse par spectroscopie

Cette partie sort un peu du cadre de la leçon mais en parler nous semblait intéressant.

La caractérisation des réseaux cristallins se fait généralement par une méthode de spectroscopie : la spectroscopie aux rayons X. Les rayons X sont diffractés sur les liaisons chimiques du cristal, et permettent en fonction de la figure de diffraction de remonter à la structure de celui-ci.



Diffraction dans les cristaux

📌 ma tête

⊖ 5mn

Matériel : Modèles moléculaires de cristaux avec des liaisons en métal, générateur d'ondes centimétriques (banc hyperfréquences).

Protocole : observer la figure de diffraction d'ondes centimétriques au travers un cristal. C'est une bonne modélisation parce que la physique est exactement la même, c'est la vibration des liaisons qui fait diffracter les ondes !

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.