

LC 17 : Solides Cristallins

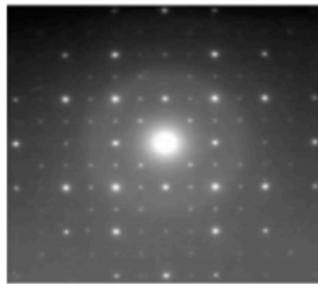
Leçon de Constance ANDRE, retranscrite par Paul REMIGEREAU

Mai 2020

- Niveau : MPSI - Prérequis : Etats Physiques de la matière, Liaisons chimiques et interactions.

Introduction :

Les Hommes ont connaissance des cristaux depuis très longtemps. A l'antiquité par exemple, les hommes étaient fascinés par les diamants, saphirs, émeraudes. Au XX^{ème} siècle, Max Von Laüe reçoit le prix nobel en 1914 pour l'obtention d'une figure de diffraction périodique en envoyant des rayons X sur un cristal :



Une telle figure de diffraction nous informe sur le caractère périodique/ordonné de la répartition des atomes dans le cristal (par opposition aux solides amorphes). Dans cette leçon, nous allons détailler cette structure périodique, afin de mieux comprendre ces cristaux.

1 Modèle du Cristal Parfait avec l'exemple du Cubique Faces centrées

Pour décrire le solide cristallin et anticiper ses propriétés, les physico-chimistes ont établi un modèle du cristal parfait qui découle de Bravais et Frankenheim, qui ont établi la combinaison des 7 systèmes cristallins et des 4 types de maille élémentaire et conduit à 14 types de structure cristalline appelés réseaux de Bravais. On donne quelques exemples sur Diapo Nous reviendrons sur ces différents types de mailles. On se place dans le modèle du cristal parfait. Dans celui-ci le cristal parfait possède : -une extension spatiale infinie (pas d'effet de bords) -une périodicité parfaite Une cristal parfait est donc un arrangement spatiale périodique en 3D d'atome ou de groupes d'atomes.

1.1 Description

1.1.1 Maille élémentaire

On peut commencer par définir le réseau : il s'agit d'un ensemble de points, que l'on appelle noeuds, qui présentent une certaine périodicité. Un réseau est totalement défini soit par 3 vecteurs (en 3D), soit par 3 longueurs et 3 angles. Pour les cristaux, on a 14 réseaux possibles, 2 sont présentés en diaporama. Il s'agit d'un objet purement mathématique

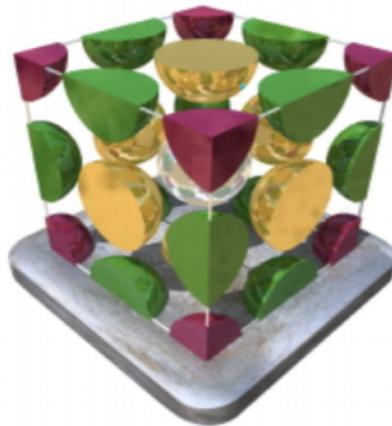
Le motif est lui composé d'un ou plusieurs atome. On vient l'accrocher à chacun des noeuds du réseau, et on obtient notre cristal.

Il serait plus clair de faire au tableau un exemple 2D : on fait des points répartis périodiquement dans l'espace (par exemple des parallélogrammes). Ces points représentent le réseau, objet purement mathématique. On place ensuite un dessin comme motif.

Une maille est définie comme une partie finie de l'espace (donc un volume en 3D), par translation de laquelle le motif cristallin peut être reproduit à l'infini. Une maille est élémentaire si c'est la plus petite que l'on peut avoir pour un réseau, elle ne contient donc qu'un seul noeud. (On remarque que la notion de maille est indépendante du motif, elle est totalement définie par notre réseau). Le diapo donne un exemple avec le cubique simple, on peut aussi s'aider du dessin au tableau.

1.1.2 Nombre de motifs et masse volumique

Au sein d'une maille, nous pourrions constater que certains des éléments du motifs lui appartiennent totalement, alors que d'autres se partagent entre n mailles. :



- Un élément extérieur à la maille ne lui appartient pas : il compte pour 0.
- Un élément au sommet appartient à 8 mailles. Il compte pour $1/8$ (violet).
- Un élément sur une arête appartient à 4 mailles. Il compte pour $1/4$ (vert).
- Un élément sur une face appartient à 2 mailles. Il compte pour $1/2$ (jaune).
- Enfin, un élément intérieur à la maille compte pour 1 puisqu'il n'appartient qu'à elle.

Avec cette méthode, on peut compter le nombre Z de motifs par maille, et donc en connaissant le motif on connaît le nombre d'atomes ! Nous allons prendre l'exemple de la maille CFC, c'est la seule maille, dont vous devrez connaître les caractéristiques. Pour

ce qui est des autres, vous devrez simplement être capable de les retrouver avec évidemment l'aide qui vous sera apportée dans l'énoncé.

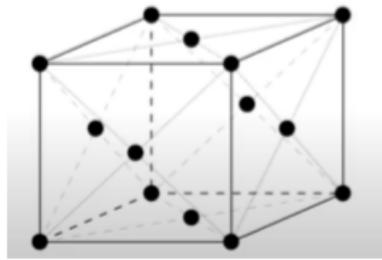


FIGURE 1 – Représentation éclatée de la maille du CFC

Ici nous avons $Z = \frac{1}{2} \times 6 + \frac{1}{8} \times 8 = 4$ Le CFC a donc 4 motifs au sein de sa maille. Cela va nous être utile pour calculer la masse volumique.

En considérant le volume V de la maille élémentaire, il faut évaluer la masse des atomes de la maille. Celle-ci est égale au nombre de motifs Z que multiplie la masse atomique du motif qui s'exprime par l'expression M/N . Avec M la masse molaire N le nombre d'Avogadro D'où :

$$\rho = \frac{MZ}{NV} \quad (1)$$

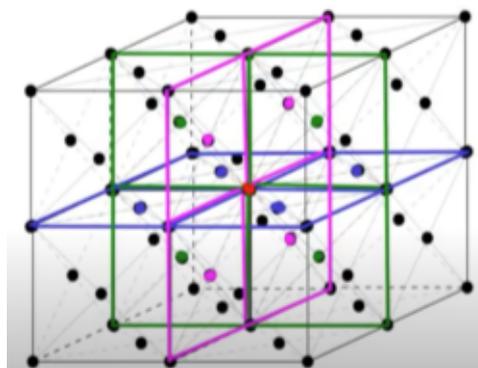
On fait l'exemple du fer gamma, qui cristallise bien en CFC, et dont le motif est un simple atome de Fer. On appelle paramètre de maille a la longueur du côté d'un cube dans le cas d'un système cubique. On a donc $V = a^3$. Pour le fer gamma : $M(\text{Fe}) = 55,9 \text{ g/mol} = 55,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$, $Z = 4$, $a = 364,8 \text{ pm}$ et $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. On aboutit à $\rho = 7,68 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Remarques pour les questions : Fer alpha/Fer gamma sont les formes allotropiques du fer. Le fer alpha est lui cubique centré, la masse volumique est différente. Il y a des changements de phases et donc des températures et tout... Plus d'info dans la partie "Propriétés physiques" dans https://fr.wikipedia.org/wiki/Fer#Propri%C3%A9t%C3%A9s_physiques.

1.1.3 Coordinence

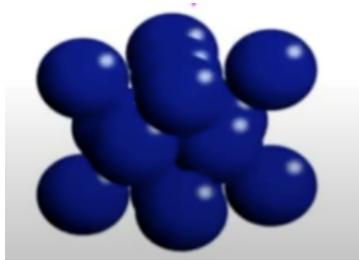
Définition : La coordinence d'un atome ou d'un ion au sein d'une maille correspond au nombre de plus proches voisins.

Faire l'exemple avec le CFC, bien montrer qu'on a 12 plus proches voisins :



1.1.4 Compacité

Dans les cristaux monoatomiques, on peut considérer les atomes comme des **sphères rigides pleines** qui s'empilent de façon à occuper le moins de place possible. Pour le CFC par exemple :



Dans ce modèle, on a plus ou moins de vide qui est laissé en fonction du réseau considéré : on dit qu'il est plus ou moins **compact**. Une grande compacité permet de maximiser les forces de cohésion du cristal.

La compacité, que je note C, est donnée par :

$$C = \frac{\text{Volume.occupe.par.les.sphères}}{\text{Volume.de.la.maille}} = \frac{4\pi R^3 Z}{3V} \quad (2)$$

Elle est donc comprise entre 0 (aucun atome par maille) et 1 (toute la maille remplie). Calculons dans le cas du CFC : on place des sphères sur chaque noeuds, et on les fait grossir jusqu'à ce que certaines entre en contact. Dans le cas du CFC, les sphères se touchent suivant les diagonales des faces de notre cube :

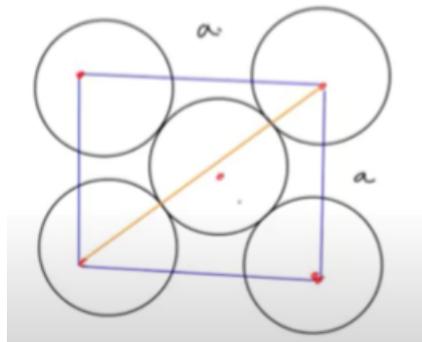


FIGURE 2 – Vue de face du CFC

Le volume de la maille est a^3 , le rayon d'une sphère est tel que $a\sqrt{2} = 4R$. (donc pour le fer on trouve $R=130$ pm) On obtient donc :

$$C_{CFC} = \frac{4\pi\sqrt{2} \times 4}{3 \times 32} \simeq 0,74 \quad (3)$$

Ainsi, pour les structures CFC comme le fer gamma que l'on a étudié précédemment, les atomes de fer prennent 74 % du volume de la maille. Il s'agit en réalité de la compacité maximale que l'on peut avoir en cristallographie. On peut ici éventuellement parler des empilements 2D compacts (X2) ou non compact (X1) mais pas au programme MPSI.

1.1.5 Sites interstitiels

Même dans notre modèle des sphères rigides, on constate qu'il reste des petits espaces vides (cavités) dans notre CFC. Ces sites peuvent parfois accueillir des espèces chimiques, on les appelle sites interstitiels. Dans le cas du CFC, il existe 2 types de sites interstitiels : les sites octaédriques et les sites tétraédriques.

Commençons par les sites octaédriques :

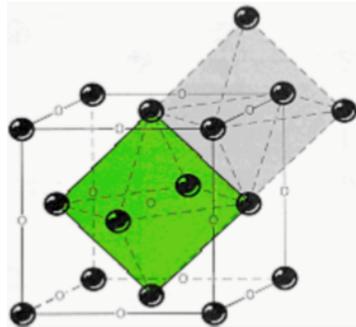


FIGURE 3 – Site octaédrique

Ces sites sont au centre des octaèdres, formés donc par 6 noeuds. On en dénombre 1 au centre de la maille et une sur chaque arête du cube, comptant pour $1/4$. On a donc au total $1+12*1/4 = 5$ sites octaédriques par maille élémentaire.

On peut calculer l'habitabilité du site, c'est à dire le rayon maximal que peut avoir une sphère telle que, en l'insérant dans le site, elle ne déforme pas la maille. On notera ce rayon r_0 . Si on prend un plan de coupe qui passe par tous les noeuds au centre des faces, on a :

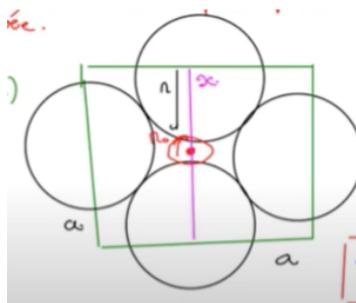


FIGURE 4 – Site octaédrique

On a $a = 2R + 2r_0$ géométriquement, et on sait que $4R = a\sqrt{2}$, on obtient au final :

$$r_0 = R(\sqrt{2} - 1) \simeq 0,414R \quad (4)$$

Dans le cas du fer gamma, en prenant $R = 130$ pm comme trouvé précédemment, on obtient $r_0 = 53,8$ pm.

On pourrait parler de NaCl (Cl⁻ en CFC et Na⁺ dans les sites octa) mais la tangence ici n'est pas respectée (répulsion anion anion) donc le rayon r_0 n'est pas totalement valable pour cet exemple.

Passons maintenant aux sites tétraédriques, en bleu dans le dessin si dessous :

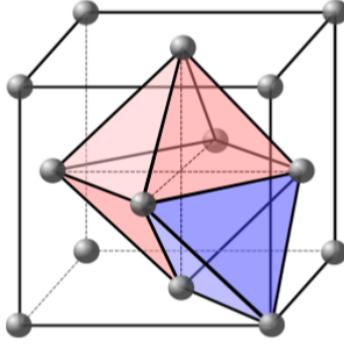
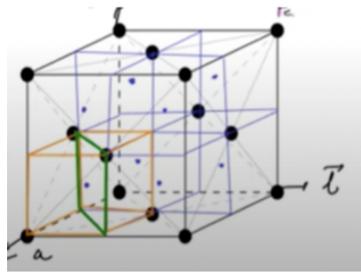


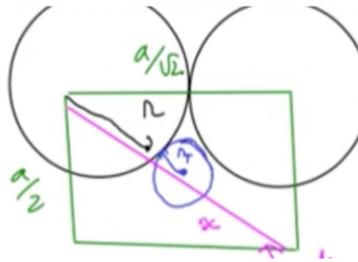
FIGURE 5 – Site tétraédrique en bleu

Ces sites sont au centre des tétraèdres formés par 4 noeuds différents. On peut assez facilement observer qu'il existe 8 (un dans chaque "huitième" de cube) au totale, qui comptent pour 1. On va ici aussi faire un calcul d'habitabilité en notant cette fois ci r_t le rayon maximal correspondant. (Je pense que le calcul de r_t peut être mis sous silence pour gagner tu temps, quitte à le faire à la fin si besoin (dernière diapo))

On se place dans un des petit cube d'arête $a/2$, orange dans le schéma ci dessous :



Selon le plan de coupe vert dessiné sur la figure précédente, on a :



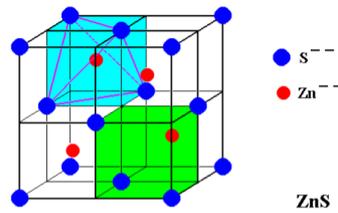
Ici la géométrie nous donne $\frac{1}{2} \frac{a\sqrt{3}}{2} = R + r_t$ (le terme de gauche correspond au quart de la grande diagonale du cube d'arête a).

Après calcul, en rappelant que l'on a toujours $4R = a\sqrt{2}$, on obtient :

$$r_t = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)R = 0.225R = 0.079a \quad (5)$$

Dans le cas du fer gamma, on trouve $r_0 = 29$ pm, donc encore plus petit que pour les sites octaédriques.

On peut citer la blende (ZnS, sulfure de Zinc) qui est un roche pour laquelle on a des ions Zn^{2+} dans la moitié des sites tétraédriques et S^{2-} sur les noeuds du CFC :



1.2 Limites du modèle

On s'est placé dans le cas du modèle du cristal parfait, auquel on se limitera cette année, mais il peut être utile de connaître les limites de ce dernier. En effet, il existe en réalité de nombreuses imperfections. Pour commencer, un cristal est de taille fini, on a donc des effets de bords. Il existe ensuite des défauts ponctuels :

- Des lacunes (atome ou groupes d'atomes qui manquent)
- Des atomes ne sont pas à la bonne place
- Des impuretés (ex : rubis et saphir : même cristal (Al_2O_3) mais pas même impuretés donnant une couleur diff. Saphir : toutes les couleurs sauf rouge on l'appelle Rubis (Avec maximum 2% de Cr.)

2 Les différents types de cristaux

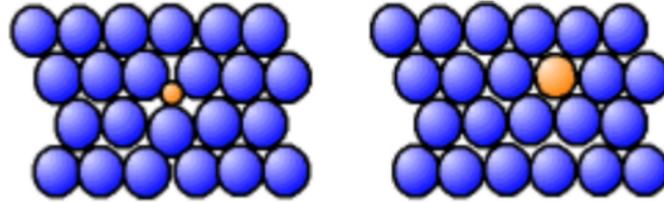
2.1 Types de cristaux

4 types de liaisons possibles, bien résumé dans le tableau suivant :

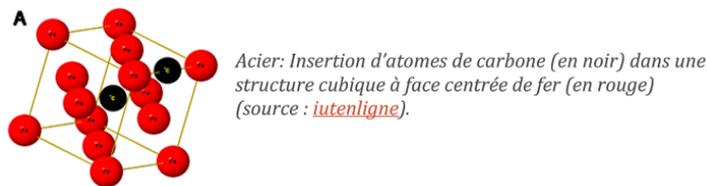
<i>Cristaux</i>	<i>Ioniques</i>	<i>Covalents</i>	<i>Métalliques</i>	<i>Moléculaires</i>
<i>Nature de la liaison</i>	Interactions électrostatiques Échanges d'électrons	Électrons mis en commun et localisés	Mise en commun d'électrons délocalisés	<u>Van Der Waals :</u> Attraction dipolaire permanente ou fluctuante Et <u>liaisons hydrogènes</u>
<i>Exemples</i>	NaCl	Molécules organiques (C, diamant, ...)	Métaux, alliages (Na, Cu, Fe...)	Cristaux moléculaires (H_2O (s))
<i>Énergie de liaison (eV/atomes)</i>	6 à 20	1 à 7	1 à 5	0,01 à 0,1
<i>T de fusion</i>	Élevée	Élevée	Moyenne à élevée	Faible
<i>Conductivité électrique</i>	Faible	Faible	Élevée	Faible
<i>Ductilité</i>	Faible	Faible	Élevée	Moyenne à Faible

2.2 Cristaux métalliques : les alliages

Tout au long de cette leçon, nous avons vu la maille cubique face centrée dans le cas du cristal parfait, puis nous avons vu qu'il pouvait y avoir des impuretés dans le réseau cristallin. C'est le cas des alliages métalliques homogènes :



L'impureté peut remplacer un atome du métal de base par **substitution** (2ème image) si les atomes sont de tailles semblables. Ou alors, elle peut s'intercaler dans le réseau atomique par **insertion**, par exemple d'un atome de petite taille dans un réseau d'atomes plus gros. C'est le cas par exemple de l'acier, ou des atomes de carbones remplace des atomes de Fer :



Outre, l'avantage économique qu'ils apportent puisque les matériaux dont ils sont constitués sont abondants sur Terre, les alliages permettent d'obtenir des caractéristiques uniques propres à leur constitution. L'acier est pour sa part plus solide et résistant à mesure que sa constitution en C est faible.

On le constate d'ailleurs avec l'or pur. Autrefois, pour vérifier si les pièces d'or étaient des vraies, on mordait dedans afin de voir si elles étaient bien malléable. Pour rendre nos bijoux plus solides, les bijoutiers y ajoutent du cuivre (or rouge), du nickel (or blanc), de l'argent et du cuivre (pour l'or jaune)...

Conclusion

Il existe d'autres mailles cristallines que nous avons brièvement évoquées et que nous reverrons plus en détail en TD. En outre, nous avons également vu que bien qu'un solide soit constitué des mêmes atomes, ses propriétés sont différentes selon leurs arrangements dans l'espace ainsi que leurs proportions. Un exemple flagrant est celui du diamant (dérivé de CFC) et du graphite qui sont constitués tous deux de carbones mais qui sont extrêmement éloigné tant au niveau de leurs caractéristiques qu'au niveau de leur abondance sur Terre.

Questions/Réponse

-Remarques : les dessins à la main sur le diapo sont pas oufs. Attention à bien maîtriser ce que représente nos dessins.

- De quoi dépend la force de la liaison métallique ? Et comment peut-on la quantifier ?

La force d'une liaison métallique dépend notamment du nombre d'électrons libres par atome métallique, et est la plus élevée parmi les métaux de transition : cette liaison subsiste dans un métal liquide, alors que les autres liaisons interatomiques sont rompues, de sorte que la température d'ébullition d'un métal est un meilleur indicateur de la force de sa liaison métallique que sa température de fusion.

- Qu'est ce que l'acier ?

Les aciers : Un des alliages les plus utilisés dans l'industrie aujourd'hui est l'acier mais c'est un alliage relativement récent car découvert véritablement à la fin du 18ème siècle (contrairement à la fonte et le bronze qui sont connus depuis plus de 2000 ans). L'acier est un alliage très inégal car il est constitué de fer avec seulement 0,02 à 2% de carbone (au-delà de 2%, c'est de la fonte). Il existe aujourd'hui plusieurs centaines d'aciers différents selon la teneur en carbone et l'addition d'autres métaux dans l'alliage. Les procédés de fabrication sont extrêmement complexes avec des recettes de cuisine bien spéciales. Dans une voiture, on trouve plus de 40 types d'aciers différents

- 24 carats correspondent à quoi ?

L'alliage est de rigueur en bijouterie ! Si vous aviez des bijoux en or pur, ils se déformeraient trop, un coup de dent modéré laissant une empreinte dans l'or pur sans problème ! En France, un bijou est qualifié « en or » s'il possède au moins 75 % d'or, soit 18 carats (24 carats = 100%). Les joailliers ajoutent donc d'autres métaux pour des raisons mécaniques et esthétiques. Par exemple, on ajoute du cuivre pour faire de l'or rouge, du nickel pour l'or blanc, de l'argent et du cuivre pour l'or jaune ou rose selon les proportions. Avec de l'argent, c'est pratiquement toujours du cuivre qui est ajouté. On trouve aussi des bijoux en platine (plus cher encore que l'or), en bronze, en laiton, en cuivre ainsi qu'en vermeil (argent à 92,5% recouvert d'au moins 5 microns d'or à 75%).

- Solides ioniques, quelles hypothèses il faut prendre en compte pour calculer les rayons des sphères que l'on peut insérer dans les sites interstitiels ? Tangence anion-cation et la non tangence anion-anion

- Mettre en évidence expérimentalement les formes allotropiques du fer ?

En biologie, la cryomicroscopie électronique permet de reconstituer la structure à basse résolution de complexes macromoléculaires. Un échantillon en solution de l'objet à étudier est soumis à une congélation "flash", par immersion rapide dans un liquide cryogénique (éthane liquide maintenu dans un bain d'azote liquide). Dans ces conditions, l'eau constituant le solvant est vitrifiée en une structure amorphe, qui préserve la forme des macromolécules qu'elle contient. On réalise alors un cliché de microscopie électronique à transmission, dans lequel vont figurer un grand nombre d'images de la molécule d'intérêt, vue sous les différentes orientations dans laquelle elle a été prise dans la glace. Au moyen d'outils informatiques, on va repérer et classer ces différentes images, afin de regrouper celles qui se ressemblent et correspondent à une vue de l'objet biologique étudié sous une orientation similaire. Sur chacune de ces classes, on va ensuite effectuer des opérations de sommation/moyenne des images ainsi que de filtrage du bruit de fond, pour améliorer le rapport signal sur bruit.

Quelle est la différence entre maille et réseau ? Où sont les sites tétraédriques de la maille hexagonale compacte ? Calculer la compacité pour la maille hexagonale compacte.

- Structure du carbone diamant, c'est un état métastable, pourquoi il existe pourtant ? Le diamant, par exemple, est qualifié de métastable à température ambiante car il se transforme en graphite (d'un point de vue thermodynamique). Toutefois, la transformation du diamant en graphite est un processus cinétiquement lent, trop lent d'ailleurs pour qu'il puisse être observé, d'où sa stabilité apparente.

- Où sont les sites tétraédriques de la maille hexagonale compacte ? Calculer la compacité pour la maille hexagonale compacte.

<https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/fuster/LC101/Empilements.pdf>

<http://deuns.chez.com/sciences/cristallo/cristallo4.html>

Bibliographie

- Dunod Chimie MPSI

- http://fred.elie.free.fr/liaison_hydrogene.pdf

- CAPES de Sciences physiques, troisième édition, Belin sup chimie S.Bach, F.Buet, G.Volet

- <http://theo.ism.u-bordeaux.fr/~castet/doc1/CH9-Cristaux.pdf>

- Cours youtube : <https://www.youtube.com/watch?v=bn0YyKDgjf4>

- <https://diamantgraphite.wixsite.com/tpecristaux/structure#!>

- <https://lasciencepourtous.cafe-sciences.org/articles/la-metallurgie-et-les-alliages/>