

(AM3) Solides cristallins

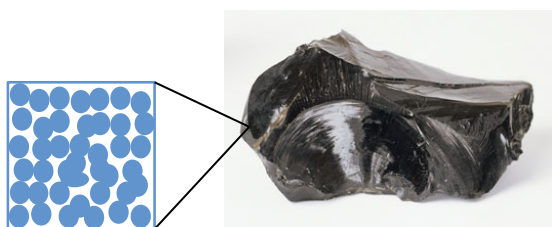
1 Différents types de solides

1.1 Cristaux et Verres

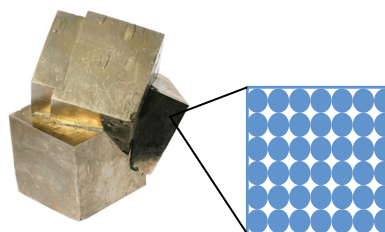
Au niveau macroscopique, la matière à l'état solide a une forme propre et ne s'écoule pas. Au niveau microscopique, les entités chimiques constituant un solide sont très proches les unes des autres. Les interactions entre elles sont tellement intenses qu'elles ne peuvent (presque) pas se déplacer les unes par rapport aux autres. On distingue 2 types de solides :

Solides cristallins : les entités chimiques (atomes, molécules ou ions) sont réparties de manière **ordonnée et périodique** dans l'espace. Un cristal possède une **température de fusion bien définie** : chauffé sous pression constante, il fond en maintenant sa température constante.

Solides amorphes (verres) : les entités chimiques sont réparties de manière **aléatoire**. Un solide amorphe ne fond pas à une température précise : il y a une zone de transition en température dans laquelle il devient de plus en plus visqueux.



Solide amorphe (obsidienne KAlSi_3O_8)



Solide cristallin (Pyrite FeS_2)

Enfin, certains matériaux sont **semi-cristallins**, c'est-à-dire composés de zones cristallines et de zones amorphes. C'est le cas de presque tous les plastiques.

1.2 Allotropie

Une même espèce chimique peut parfois cristalliser sous différentes formes cristallines, appelées variétés allotropiques, en fonction de la température et de la pression. Le phénomène porte le nom d'allotropie.

Exemple ci-contre : le diamant et le graphène sont 2 variétés allotropiques du Carbone solide avec des propriétés physique très différentes car leurs structures microscopiques sont différentes. Par exemple, le diamant est très dur alors que le graphène est friable.

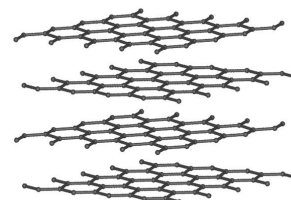
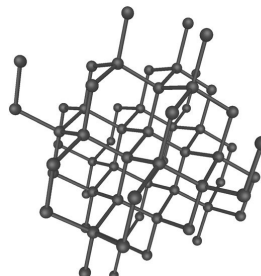
L'objectif de ce chapitre est de présenter un modèle microscopique simple permettant d'interpréter certaines propriétés physiques (températures de fusion, masse volumique, ...) des solides cristallins.



Diamant



Graphite



2 Modèle du cristal parfait

Un **cristal parfait** (ou **structure cristalline**) est un ensemble d'entités chimiques **infini** (pas de «bords») et **parfaitement périodique** dans tout l'espace.

2.1 Description : motif, réseau et maille

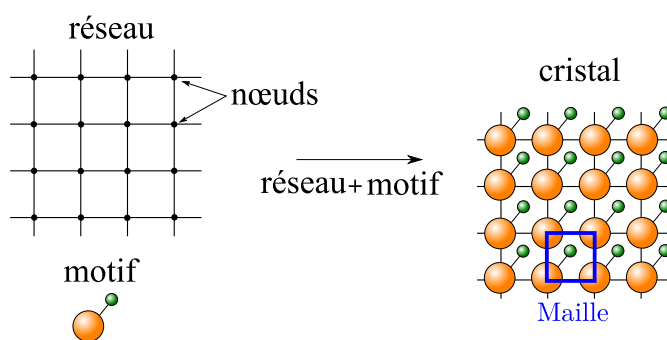
Pour décrire microscopiquement un cristal parfait

- Le **réseau** est un ensemble infini triplement périodique de points obtenus par translation de vecteur

$$\vec{T} = h\vec{a} + k\vec{b} + \ell\vec{c}$$

avec $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ trois vecteurs non coplanaires et h, k, ℓ trois entiers. Les points sont appelés les **nœuds** du réseau.

- Le **motif** est une ou plusieurs entités chimiques qui occupent des nœuds du réseau.
- Une **maille** est un volume qui, par translation, permet de reproduire tout le cristal parfait.

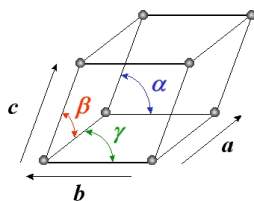
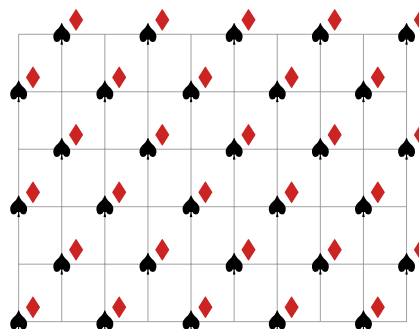
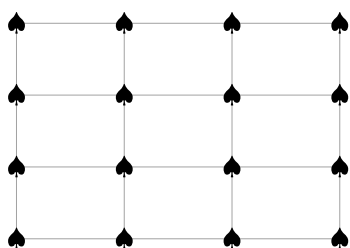


Exemple d'une maille carrée en 2D

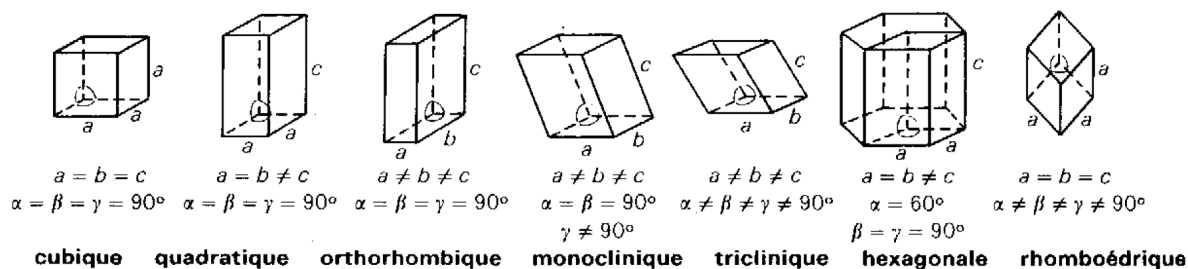
Structure cristalline = Réseau + Motif = juxtaposition de mailles toutes identiques

Analogie : si le cristal parfait est un mur, la maille en est la brique.

Exercice : pour les 2 structures 2D ci-dessous, entoure un motif et une maille.



Une maille est un parallélépipède, décrit par trois longueurs appelées **paramètres de maille** et trois angles.



Des études de symétrie conduisent à définir 7 types de mailles. Nous étudierons surtout les mailles cubiques en exercices.

2.2 Mailles cubiques

Mailles cubiques à connaître ♥♥♥♥

Cubique Simple (CS)	Cubique Centrée (CC)	Cubique à Faces Centrées (CFC)
Un motif à chaque sommet du cube	Un motif à chaque sommet du cube et une au centre	Un motif à chaque sommet du cube et un au centre de chaque face

La longueur a d'une arête est l'unique paramètre de ces mailles cubiques

Animations 3D : <http://www.librairiedemolecules.education.fr/outils/minusc/app/minusc.htm>

Dans l'onglet *Fichier* choisir *Fer* pour la maille CC, *Polonium* pour CS et *Argent* pour CFC.

Rappels de géométrie du cube : on considère le cube de côté a ci-contre

Nombre d'arêtes :

Nombre de faces :

Nombre de sommets :

Aire d'une face :

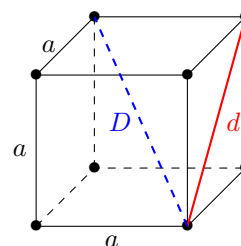
Volume :

Longueur de la diagonale d d'une face :

.....

Longueur de la diagonale D du cube :

.....



2.3 Dénombrer les motifs : population et coordinence

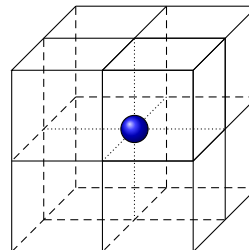
2.3.1 Population

La population N d'une maille est le nombre de motifs appartenant en propre à la maille.

▲ «En propre» signifie que pour un motif partagé entre plusieurs mailles, seule une fraction du motif est compté dans chaque maille

Motifs au sommets d'un cube : il est partagé entre 8 mailles cubiques différentes

Un motif situé sur un sommet d'un cube compte pour $1/8$ dans la population de la maille.



Exercice : déterminer la population de la maille cubique simple.

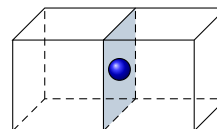
.....

.....

.....

Motifs au centre des faces d'un cube : il est partagé entre 2 mailles cubiques différentes

Un motif situé au centre d'une face d'un cube compte pour $1/2$ dans la population de la maille.



Exercice : déterminer la population de la maille cubique faces centrées (CFC).

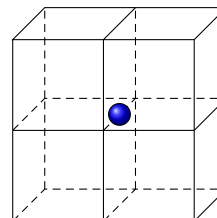
.....

.....

.....

Motifs au centre des arêtes d'un cube : il est partagé entre 4 mailles cubiques différentes

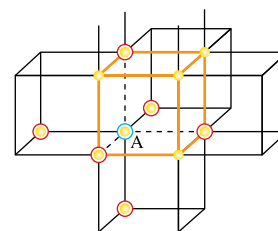
Un motif situé au centre d'une arête d'un cube compte pour $1/4$ dans la population de la maille.



2.3.2 Coordinence

La coordinence d'un motif est le nombre de plus proches voisins.

Exemple : Dans la structure cubique simple ci-contre, chaque atome (par exemple l'atome noté A) est entouré des atomes présents sur les sommets voisins (atomes entourés de rouge), soit 6 pour les plus proches. La coordinence vaut donc 6.



Exercice : déterminer la coordonnée dans une maille cubique centrée

.....

2.4 Occupation du volume : masse volumique et compacité

2.4.1 Compacité

La compacité C est la proportion du volume occupés par les motifs

$$C = \frac{\text{volume des motifs}}{\text{volume du cristal}} = \frac{\text{population} \times \text{volume d'un motif}}{\text{volume d'une maille}} < 1$$

2.4.2 Masse volumique

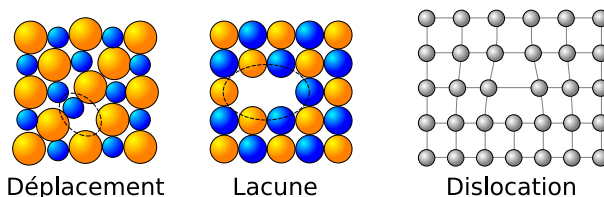
La masse volumique ρ d'un solide cristallin s'exprime :

$$\rho = \frac{\text{masse des motifs}}{\text{volume du cristal}} = \frac{\text{population} \times \text{masse d'un motif}}{\text{volume d'une maille}}$$

Pour calculer compacité et masse volumique, il faut en savoir plus sur la géométrie des motifs. Dans la plupart des situations, les motifs seront des sphères indéformables (voir partie 3).

2.5 Limites du modèles du cristal parfait

Le cristal parfait n'est qu'un modèle, un cristal réel peut posséder un certain nombre de défauts tels que :



De plus un cristal réel n'est pas infini, il y aura des effets de bords.

3 Cristal parfait de sphères dures

3.1 Modèle des sphères dures (atomes ou ions monoatomiques)

atome (ou ion monoatomique) = sphère dure (impénétrable et indéformable) de rayon R

Cette modélisation est extrême mais apporte des résultats satisfaisants pour les solides cristallins.

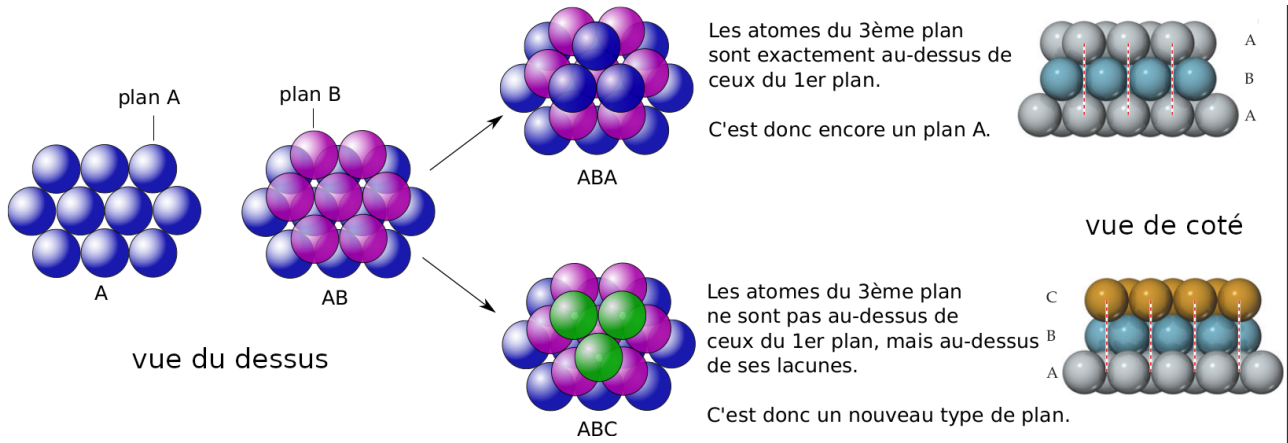
3.2 Empilements compacts

Les empilements dits compacts sont ceux qui laissent le moins d'espace disponible entre les différentes sphères. Pour les déterminer on procède par étapes :

Étape 1 : on commence par un plan de sphères toutes accolées. Chaque sphères est au contact de 6 autres sphères. On appelle A ce plan.

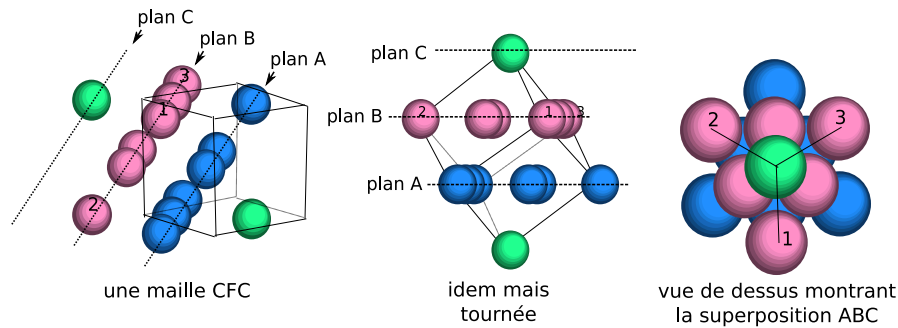
Étape 2 : on ajoute un plan de sphères par dessus, appelé plan B . Pour obtenir la compacité maximale, chaque sphère va se placer dans un des creux des sphères du plan A . Cependant, seul un creux sur deux peut être occupé.

Étape 3 : on ajoute un troisième plan. Il y a deux possibilités :

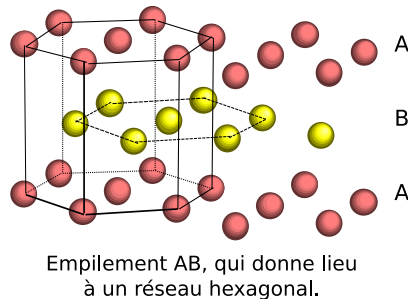


Quelles mailles décrivent ces empilement ?

Empilement ABC : il correspond à une maille cubique faces centrées (CFC)



Empilement ABA : il correspond à une maille hexagonale compacte (hc) qui n'est pas à connaître.



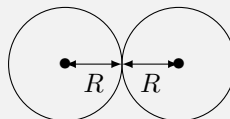
Les empilements ABA et ABC sont les empilements de sphères dures identiques de compacité maximale

$$C_{\max} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74$$

- C'est ainsi que sont empilées les oranges (fruit relativement sphérique) au marché.
- Le calcul de la valeur de C_{\max} est fait pour l'empilement ABC (maille CFC) dans la partie 3.3 du cours.

3.3 Conditions de contact (ou de tangence)

Dans une maille, les sphères dures **LES PLUS PROCHES** sont en contact (tangentes).



Cas de la maille cubique simple (CS) :

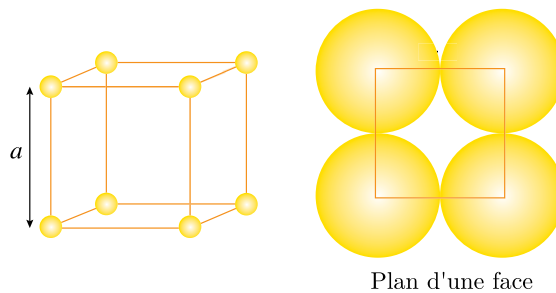
1. Déterminer la relation entr a et R .

.....

2. Déterminer la compacité.

.....

.....



Cas de la maille cubique centrée (CC) :

1. Déterminer la relation entr a et R .

.....

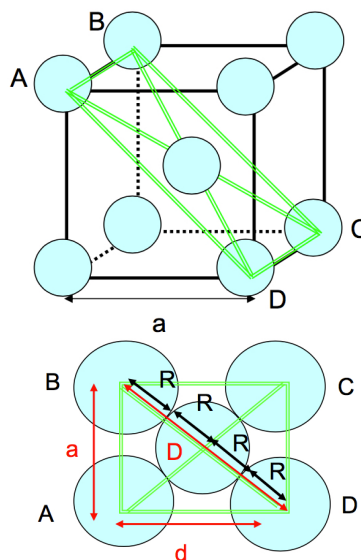
2. Déterminer la compacité.

.....

.....

.....

.....



Cas de la maille cubique faces centrées (CFC) :

1. Déterminer la relation entr a et R .

.....

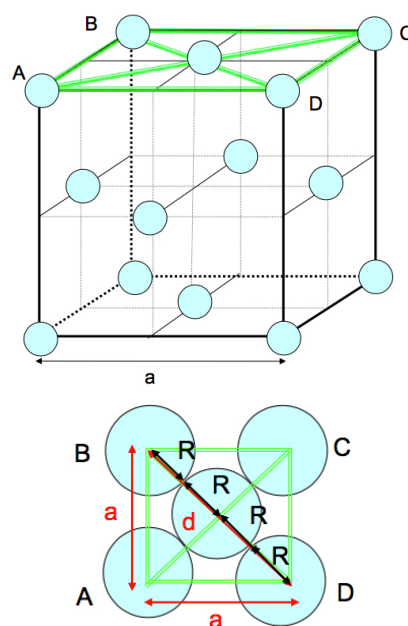
2. Déterminer la compacité.

.....

.....

.....

.....



Exercice : Le fer γ est une variété allotropique du fer, cristallisant dans une structure CFC. Sa masse volumique vaut $\rho = 8,21 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. Déterminer le paramètre de maille a et le rayon R des atomes de fer dans la structure. Données : $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$ et $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

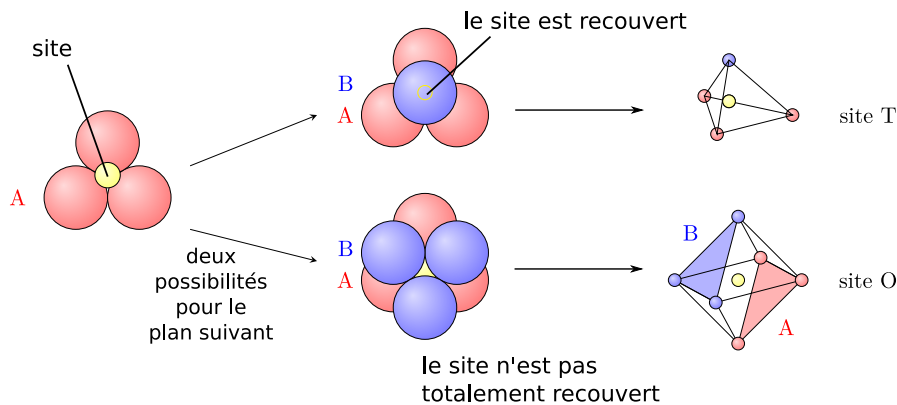
3.4 Sites cristallographiques (ou interstitiels)

3.4.1 Définition

La compacité de la plus compacte des structures ne dépasse pas 74%, ce qui signifie que 26% du volume de la maille est inoccupé.

Les **sites** (interstitiels ou cristallographiques) sont les **espaces vides** au sein d'une maille dans lesquels **d'autres entités peuvent s'insérer**.

Par exemples, les empilements compacts ABA ou ABC font apparaître deux types de sites :



L'**habitabilité** d'un site est le **rayon maximal** d'une sphère pouvant s'insérer dans l'interstice, **sans déformer la maille**.

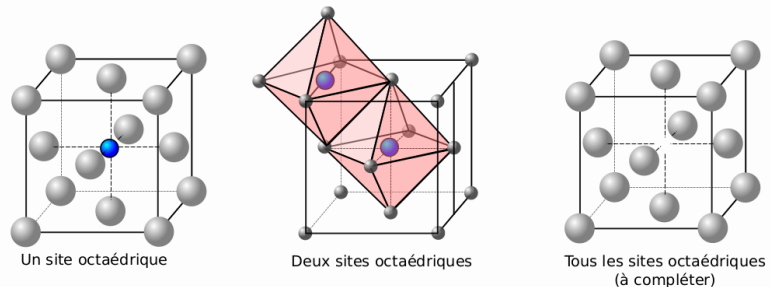
Elle se calcule en considérant la condition de contact entre la sphère se logeant dans l'interstice et les sphères du réseau hôte.

3.4.2 Sites octaédriques (O) de la mailles CFC

Sites octaédriques

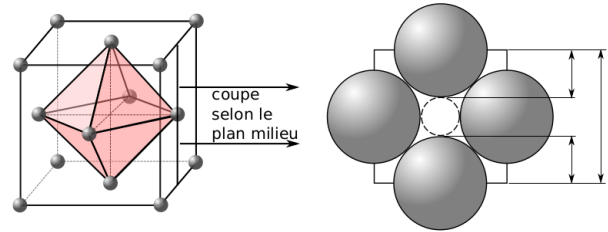
Un site octaédrique se situe au centre d'un octaèdre défini par six atomes de la maille.

Dans une maille CFC, il y en a un au centre de la maille, et un au centre de chaque arête. Ces derniers sont partagés chacun entre 4 mailles.



Nombre de sites O par maille :

Habitabilité : exprimer le rayon maximal r_O d'une sphère se logeant dans un site O en fonction de a et r (rayon des atomes de la maille CFC) puis en fonction de r seulement.

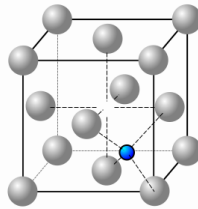


3.4.3 Sites tétraédriques (T) de la mailles CFC

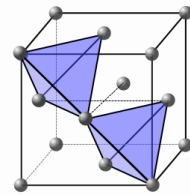
Sites tétraédriques

Un site tétraédrique se situe au centre d'un tétraèdre défini par quatre atomes de la maille.

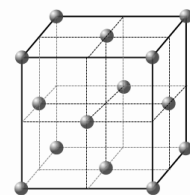
On peut découper une maille CFC en huit petits cube de côté $a/2$. Il y a un site tétraédrique au centre de chacun.



Un site tétraédrique



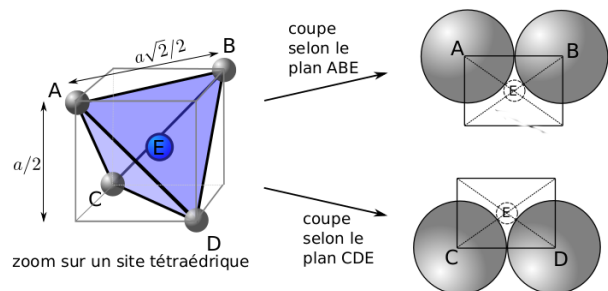
Deux sites tétraédriques



Tous les sites tétraédriques (à compléter)

Nombre de sites T par maille :

Habitabilité : exprimer le rayon maximal r_T d'une sphère se logeant dans un site T en fonction de a et r (rayon des atomes de la maille CFC) puis en fonction de r seulement.

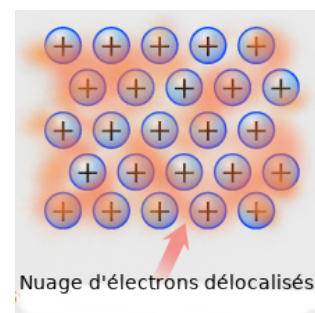


4 Différents types de cristaux

4.1 Cristaux métalliques

On peut décrire un cristal métallique comme une structure dans laquelle les noeuds du réseau sont occupés par des cations M^+ ou M^{2+} (chaque atome M a perdu 1 ou 2 électron de valence) et tous les électrons cédés sont délocalisés sur l'ensemble du cristal. Ce nuage d'électrons délocalisé assure la cohésion du cristal (phénomène quantique).

La liaison métallique est forte ($E \sim 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et isotrope



Conventionnellement, la limite entre métaux (rouge) et non-métaux (bleu) est définie comme sur la figure ci-contre. La frontière entre métaux et non- métaux est relativement floue : les éléments possédant des propriétés métalliques peu marquées (vert) sont appelés selon les contextes semi-métaux, métalloïdes ou semi-conducteurs.

Un métal est un élément peu électronégatif (perds facilement des électrons de valence)

Le diagramme périodique est coloré selon la classification suivante :

- Métaux** : Rouge (I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, et la majorité des autres éléments).
- Métalloïdes** : Vert (éléments situés le long de la frontière diagonale).
- Non-métaux** : Bleu (éléments situés en haut à droite, à l'exception des gaz rares).

À partir des propriétés microscopiques, on peut expliquer les propriétés macroscopiques des métaux.

Propriété microscopique	Propriété macroscopique
Les électrons de conduction se déplacent librement	
Les électrons de conduction peuvent facilement être arrachés	
La liaison métallique est forte	
La liaison métallique entre atomes est isotrope (même intensité dans toutes les directions), donc les atomes peuvent glisser les uns par rapport aux autres	

4.2 Alliages métalliques

Un alliage est un cristal combinant un métal (dit élément de base) avec un ou plusieurs autres éléments (dits éléments d'alliages) métalliques ou non.

Un alliage est parfois appelé solution solide (l'élément de base étant le solvant, les autres les solutés). L'intérêt des alliages est qu'ils permettent de faire varier sur les propriétés du matériau, notamment mécaniques ou de résistance à la corrosion.

Nom de l'alliage	Élément principal	Éléments ajoutés	Propriétés et utilisations
Acier	Fer	Carbone 2 %	Plus dur que le fer. Très répandu, par exemple en construction ou dans l'industrie automobile.
Acier inoxydable	Fer	Carbone 2 %, chrome et nickel	Plus résistant à la corrosion que l'acier simple.
Alliages d'aluminium	Aluminium	Cobalt, Nickel, Tantale	Alliages durs mais légers, utilisés par exemple en aéronautique.
Bronze	Cuivre >60 %	Étain	Plus résistant que le cuivre à l'usure. Utilisé pour la décoration, la lutherie, la sculpture.
Laiton	Cuivre >60 %	Zinc	Plus dur et plus facile à usiner que le cuivre. Utilisé en horlogerie, serrurerie, robinetterie, lutherie.
Or rose	Or	Cuivre 20 %, Argent 5 %	Utilisé en joaillerie.
Or blanc	Or	Argent	Utilisé en joaillerie, où il est recouvert d'une couche de rhodium pour le rendre plus brillant.

Alliages de substitution : un atome se substitue à un autre en certains nœuds du réseau.

Alliages d'insertion : des atomes s'insèrent dans les sites cristallographiques du réseau métallique.

4.3 Cristaux ioniques

Neutralité d'un cristal ionique

Un cristal ionique est un assemblage **électriquement neutre** d'ions positifs (cations) et négatifs (anions).

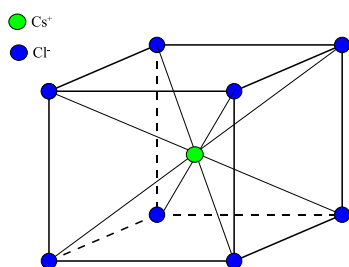
Exercice : Déterminer la formule brute d'un cristal contenant les cations Fe^{3+} et O^{2-} .

.....

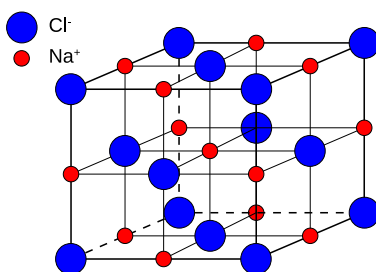
.....

- La cohésion est assurée par l'attraction coulombienne attractive cation(+)/anion(-). La liaison résultante, dite ionique, est forte ($E \sim 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$).
- Les ions sont modélisés par des sphères dures, dont le rayon est appelé rayon ionique. Généralement les anions sont plus gros ($r_- > r_+$).
- Un cristal ionique est souvent décrit comme un réseau d'anions où les cations occupent les sites cristallographiques. Le point de vue inverse est possible également.

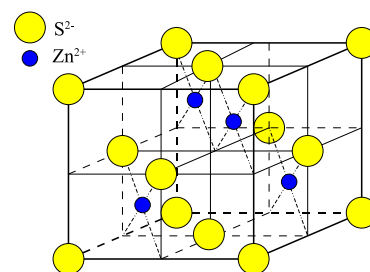
L'expérience montre que les cristaux ioniques sont susceptibles d'adopter diverses structures.



(a) Structure (8, 8)



(b) Structure (6, 6)



(c) Structure (4, 4)

La stabilité d'un cristal ionique résulte de l'interaction entre les différents ions qui le constituent. En général, il est favorable qu'un maximum d'anions entoure de manière compacte chaque cation (contact anion-cation). Les structures de coordinence anion/cation les plus élevées sont donc a priori plus stables. . . à condition que cela n'implique pas une interpénétration des anions !

Stabilité d'un cristal ionique de sphères dures

Dans un cristal ionique, il y a contact cation/anion (attraction) mais pas anion/anion ni cation/cation (répulsion).

Exercice : Un cristal de chlorure de sodium est formé d'un réseau CFC d'anions Cl^- où les cations Na^+ occupent tous les sites octaédriques.

Données : $a = 552 \text{ pm}$; $R_+ = 95 \text{ pm}$ et $R_- = 181 \text{ pm}$.

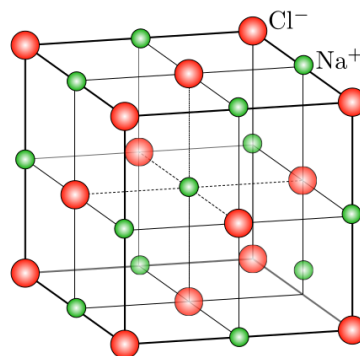
1. Dénombrer les anions et cations dans la maille. En déduire la formule brute du cristal
2. Déterminer la coordinence anions-cations.
3. Montrer que la structure est stable : il y a contact entre ions de charges opposées mais pas entre ions de même charge.

.....

.....

.....

.....



À partir des propriétés microscopiques, on peut expliquer les propriétés macroscopiques des cristaux ioniques.

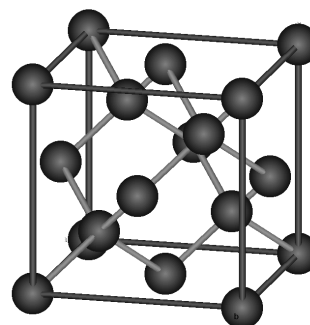
Propriété microscopique	Propriété macroscopique
Les électrons sont localisés dans les ions	
La liaison ionique est forte	
La liaison ionique est non directionnelle, mais un déplacement d'un ion entraîne un déséquilibre de charges	
Ions attirés par les solvants polaires	

4.4 Cristaux macrovalents

Dans un cristal macrovalent TOUT les atomes du cristal qui sont liés entre eux par des liaisons covalentes. On peut parler de molécule « infinie ».

La liaison covalente est forte ($E \sim 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et directionnelle

Exemple de carbone diamant : réseau CFC dont les nœuds et la moitié des sites tétraédriques en alternance sont occupés par des atomes de carbone.



À partir des propriétés microscopiques, on peut expliquer les propriétés macroscopiques des cristaux macrovalents.

Propriété microscopique	Propriété macroscopique
Les électrons sont localisés dans les liaisons	
La liaison covalente est forte	
La liaison covalente entre atomes est directionnelle (intensité importante dans une direction seulement), donc les atomes sont figés les uns par rapport aux autres	

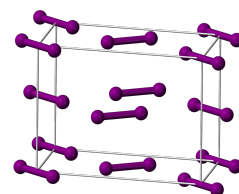
4.5 Cristaux moléculaires

Un cristal moléculaire est fait de molécules, liées entre elles par des liaisons de Van der Waals ou par des liaisons hydrogènes. Ces liaisons sont de faible énergie : 5 à 10 kJ/mol, un peu plus pour les liaisons H (30 kJ/mol).

Exemple du diiode $I_{2(s)}$ ci-contre.

La maille élémentaire est un parallélépipède, et les molécules I_2 en occupent les sommets et les centres des faces (comme pour une CFC).

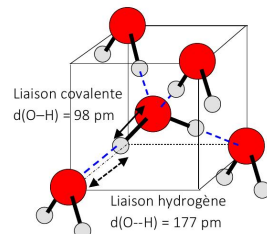
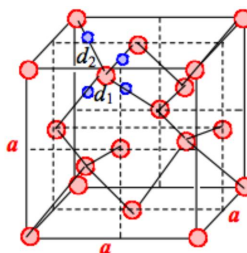
L'orientation des molécules est fixe, telle qu'elle maximise l'énergie de liaison.



Exemple de $H_2O_{(s)}$ dans sa variété allotropique dite "glace Ic".

Les molécules H_2O forment un réseau CFC avec un site tétraédrique sur deux occupés (comme pour le diamant).

Elles sont liées par liaison hydrogène, l'orientation des molécules est donc contrainte.



À partir des propriétés microscopiques, on peut expliquer les propriétés macroscopiques.

Propriété microscopique	Propriété macroscopique
Les électrons sont localisés dans les molécules	
Les liaisons de VdW ou H sont faibles	
Les liaisons de VdW ou H sont directionnelles (orientations des molécules importantes)	

4.6 Bilan

	Cristaux métalliques	Cristaux ioniques	Cristaux macrocovalents	Cristaux moléculaires
Exemples	$Fe_{(s)}$, $Ca_{(s)}$, $Zn_{(s)}$	$NaCl_{(s)}$, $KOH_{(s)}$	Diamant, $Si_{(s)}$, $Ge_{(s)}$	$H_2O_{(s)}$, $I_{2(s)}$, $CO_{2(s)}$
Type de liaisons	Métallique (électrons délocalisés)	Ionique (entre anion et cation)	Covalente	De Van der Waals, plus forte si liaison H
Température de fusion	Élevée ($\sim 10^3$ °C)	Assez élevée ($\sim 10^2 - 10^3$ °C)	Élevée ($\sim 10^3$ °C)	Faible ($\lesssim 100$ °C)
Propriétés mécaniques	Dur, malléable, ductile	Dur mais cassant	Dur et peu malléable	Fragile
Propriétés électriques	Conducteur	Isolant	Le plus souvent isolant	Isolant
Propriétés de solubilisation	Insoluble	Très soluble dans les solvants polaires	Insoluble	Très soluble dans un solvant adéquat