

LC17 : Solides cristallins

Louis Heitz et Vincent Brémaud

Sommaire

Rapport du jury	3
Bibliographie	3
Extrait du bulletin officiel	3
Introduction	5
I Cristaux ioniques	5
I.1 Conditions générales d'existence	5
I.2 Structures possibles	5
I.3 Interprétations des propriétés macroscopiques	6
II Cristaux métalliques	6
II.1 Interaction mise en jeu	6
II.2 Alliage de substitution	6
II.3 Alliage par insertion	7
Conclusion	7
A Correction	7
B Commentaires	7
C Manipulation	7
D Matériels	7
E Tableau présenté	7

Le code couleur utilisé dans ce document est le suivant :

- → Pour des éléments de correction / des questions posées par le correcteur
- Pour les renvois vers la bibliographie
- *Pour des remarques diverses des auteurs*
- ⚠ Pour des points particulièrement délicats, des erreurs à ne pas commettre
- Pour des liens cliquables
- ✂ Pour les manipulations

Rapports du jury

Bibliographie

[1] H prépa : chimie des matériaux inorganiques

[2] Tout-en-un chimie PCSI, Dunod

Extrait du bulletin officiel

8. Architecture de la matière condensée : solides cristallins

L'existence des états cristallins et amorphes ainsi que la notion de transition allotropique, présentées au premier semestre dans la partie « Transformations de la matière », vont être réinvesties et approfondies dans cette partie.
 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.

© Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, 2013

<http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr>

39

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.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Modèle du cristal parfait Description du cristal parfait : population, coordinnence, compacité, masse volumique.	Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la population, la coordinnence 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

© Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, 2013

<http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr>

40

	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.

Pré requis

- Modèle du cristal parfait
- Notion de coordinence, compacité, calcul de masse volumique
- Sites tétraédriques et octaédriques

Introduction

Dans la nature, on peut trouver des solides ayant une organisation spatiale à grande échelle : les cristaux. On les distingue des solides amorphes, qui n'ont pas de symétrie particulière. On va s'intéresser aux propriétés macroscopiques de ces cristaux, en fonction de la nature des interactions mises en jeu, qu'on peut quantifier avec le triangle de Ketelaar.

I Cristaux ioniques

I.1 Conditions générales d'existence

Definition : un cristal ionique est un cristal où l'interaction mise en jeu est de nature électrostatique entre cations et anions fixes. A quelle condition un tel cristal peut-il exister ? Il faut qu'il vérifie l'électroneutralité. De plus, du fait de l'interaction coulombienne mise en jeu, les ions de signe opposé sont en contact ; ceux de même signe ne le sont pas. Cela donne une contrainte sur la maille que l'on peut former : les ions les plus petits occupent les sites interstitiels du réseau formé par les ions les plus gros, afin d'être en contact avec ceux-ci.

I.2 Structures possibles

Prenons un exemple pour fixer les idées. *Exemple* : NaCl, maille CFC pour Cl^- , quels sites peuvent occuper Na^+ ?

Pour cela on cherche dans une table la valeur du rayon de Na^+ : on trouve $r = 97\text{pm}$ et celui de Cl^- : $R = 181\text{pm}$, soit $r/R = 0.53$

Pour un site octaédrique on a tangence si $a\sqrt{2} = 2(R + r)$ et non tangence si $a \geq 2R$, d'où

$$r/R \geq \sqrt{2} - 1 \simeq 0.41$$

De même pour un site tétraédrique, on a tangence si $a\sqrt{3} = 2(R + r)$ et non tangence si $a\sqrt{2} \geq 2R$, d'où

$$r/R \geq \sqrt{3/2} - 1 \simeq 0.23$$

On préférera les sites les plus petits, permettant une meilleure interaction coulombienne entre ions. On conclut alors que les ions Na^+ occupent les sites octaédriques.

Quelle est la population de ces ions ? On a 4 ions Cl^- par maille pour une structure CFC, il en faut 4 Na^+ par maille : ils occupent tous les sites octaédriques.

✂ Animation chim génée pour montrer la maille obtenue

Comment vérifier cela ? On peut faire un calcul de masse volumique et comparer au résultat expérimental. On a par tangence $a = 2(R + r) = 556\text{pm}$, soit :

$$\rho = \frac{4(M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}})}{\mathcal{N}_A a^3} = 2259\text{kg/m}^3$$

✂ masse volumique NaCl pour vérifier paramètre de maille

→ slide avec rapport des rayons et structure possible

I.3 Interprétations des propriétés macroscopiques

Partie tampon / transition

→ slide avec propriétés macro et lien avec le micro.

Les propriétés macroscopiques d'un cristal résultent de la nature des interactions entre ses constituants

Transition : Comment expliquer les propriétés des cristaux métalliques ?

II Cristaux métalliques

II.1 Interaction mise en jeu

Dans un cristal métallique, on a un réseau fixe de cation et une "mer" d'électrons de conduction. Interaction : interaction coulombienne gaz d'électron / réseau de cation.

Exemple de cristal métallique : Mg. p. 47 dans [1] et p.680 dans [2]

→ Calcul sur slide

→ Interpréter les propriétés des cristaux métalliques : forte conductivité électrique et thermique,

Ici il n'y a plus de contrainte de charge ou de tangence : serait-il possible d'ajouter des atomes/ d'en remplacer pour obtenir de nouvelles propriétés ? [2] p. 690 pour intérêt alliages

II.2 Alliage de substitution

Il existe deux types d'alliage : par substitution et par insertion. Insertion : dans un site interstitiel, substitution : remplace un atome.

Pour le premier : condition sur rayon dans site interstitiel et électronégativité proche

exemple : alliage

✂ Teneur en cuivre d'une pièce de monnaie

II.3 Alliage par insertion

Exemple stockage hydrogène dans le palladium. Calcul des rayons max dans les sites octaédriques / tétraédriques.

Composition agrégation physique chimie 2016

Conclusion

On a réussi dans cette leçon à remonter aux propriétés macroscopiques des solides cristallins à partir de leur description microscopique. Tout cela se base sur des considérations géométriques et qualitatives. Pour aller plus loin, il faudrait savoir pourquoi certains solides sont conducteurs d'autres non : il faut la théorie des bandes !

A Correction

B Commentaires

Questions du jury :

•

C Manipulation

✂ Manips :

D Matériels

- Laiton : cf protocole à côté
- masse volumique NaCl : pycnomètre, NaCl solide, cyclohexane

E Tableau présenté