

Bonjour, nous savons que la matière existe sous plusieurs phases, l'une d'elle est un état compact et le plus serrant ordonné: c'est l'état solide

→ montrer image sucre et cristaux

Ces substances, à l'état solide forme une ou plusieurs phase dites cristallisées dans lesquelles l'empilement d'entités chimique se répète régulièrement.

Notre objectif est alors de comprendre comment les cristaux forment ces structures et comment leurs propriétés macroscopiques en dépendent.

Dans un premier temps, nous allons voir définir la structure cristalline et voir si l'on peut distinguer différents solides

## 1- Structure cristalline

1-1- Différents états solides

1-2- Modèle du cristal parfait

1-3- Caractéristique d'une maille

## 2- Cristaux métalliques

2-1- Modèle des sphères dures

2-2- la maille FCC

2-3- Sites intersticiels

## 3- Cristaux ioniques

3-1- Rayon ionique

3-2- Structure de NaCl

Nous avons étudier deux cristaux, un métallique et un ionique. Dans la première partie nous avons vu qu'il existait d'autre type de liaison et donc de cristaux. Le diamant par exemple est un cristal covalent et possède une forte compacité et l'exemple le plus important des cristaux moléculaires est la glace qui forme des liaisons hydrogène.

Dans toute notre étude nous nous sommes reposé sur le modèle du cristal parfait. On peut naturellement se poser la question des limites de ce modèle.

Tout comme le modèle du gaz parfait est le modèle des gaz réel aux faibles pressions, le modèle du cristal parfait est le modèle des cristal réel aux faibles températures.

En réalité on voit l'apparition de défauts, par exemple une entité manque, ou en plus présente dans un site au même des impuretés dans le cristal, ces défauts sont pris en compte, certaines propriétés en dépendent.

Il  
Par  
liaison ionique  
l'atome  
NaCl, Cognac  
La cristallisation

LC 17

## SOLIDES CRISTALLINS (CPGE)

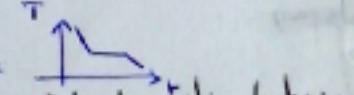
(2)

### 1- Structure cristalline:

#### 1-1- Différents états solides:

On peut distinguer différents types de solide ayant des propriétés différentes.  
Tout d'abord il y a les solides cristallins : ils correspondent à un assemblage régulier sur de large domaines à l'échelle microscopique (on parle de microcristaux)  
→ afficher définition et schéma.

Ils se caractérisent par :

- température de fusion "nette" (à P<sub>ctc</sub>) , i.e. 
- Si on trace la courbe de refroidissement on a un point à la transition de phase
- propriétés anisotropes (ex conductivité) liées à leur structure

C'est sur ce type de solides que porte le sujet de la leçon, on peut tout de même citer les solides amorphes, c'est le cas du verre par exemple, on a une distribution au hasard et on parle parfois d'état liquide figé → projeter schéma et donc ils n'ont pas de température de fusion nette et possèdent des propriétés isotropiques Ces solides sont dans un état métastable, le verre par exemple "cool" c'est pourquoi sur des échelles de temps assez longues on peut observer par exemple sur des vitraux que la base est plus épaisse que le haut.

Revenons sur les solides cristallins.

Une première approche de leurs études peut être l'approche expérimentale et plus particulièrement la détermination de grandeurs macroscopiques.

On utilise par exemple le cuivre dans les fils électriques on peut alors s'intéresser à la conductivité électrique :

on sait que les métaux conduisent le courant, on a ici un tableau des valeurs de la conductivité à 25°C

projeter tableau

on peut remarquer que sur une ligne du tableau périodique la conductivité augmente avec Z, il en est de même sur une colonne

Qu'en est-il des cristaux qui ne sont pas des métaux ? En fait, à l'exception du graphite les autres cristaux sont des isolants.

On peut interpréter ce phénomène de part les liaisons chimiques qui assurent la cohésion des cristaux.

En effet, lorsque les atomes sont des métaux, d'électronegativité voisines en a :

projeter : mis en commun d'électrons sur un nombre illimité d'atomes, les électrons sont libres  
→ délocalisation des électrons dans l'échantillon → schéma

c'est ce qu'on appelle une liaison métallique et on a des cristaux dit cristaux métalliques

On a commencé à classifier nos cristaux, on peut aller plus loin en regardant les températures de fusion

si on regarde un tableau des températures de fusion pour plusieurs cristaux  
→ projeter tableau

on s'aperçoit que les valeurs sont très différentes et varient sur plusieurs ordre de grandeurs, on a notamment de faibles valeurs pour le dioxyde et l'eau.  
Là encore on peut l'expliquer de part la nature des liaisons chimiques entre atomes.

On a parlé des liaisons métalliques, ce sont des liaisons fortes en effet pour passer de l'état solide à l'état liquide il faut recevoir à casser ces liaisons

Il existe deux autres types de liaisons fortes.

Pour des atomes ayant une forte différence d'électronegativité on peut former une liaison ionique :

l'atome le plus électronegatif va capter un électron à l'autre atome → schéma

NaCl, CaF2

Les cristaux ioniques

et les liaisons covalentes les atomes sont non métalliques et on a  
 → mis en commun d'électrons de la couche de valence la plus externe  
 ↗ valence  
 C'est, bien cristaux covalents

Pour expliquer les faibles valeurs des températures de fusion pour le diiode et l'eau on a en fait des

- liaison faible:

- liaisons moléculaires: entités = molécules

- cohésion assurée par les forces de Van der Waals ou liaisons hydrogène

Pour finir la caractérisation de nos différents types de métal on peut regarder ce qu'il se passe lorsque l'on refroidit à des vitesses différentes le soufre

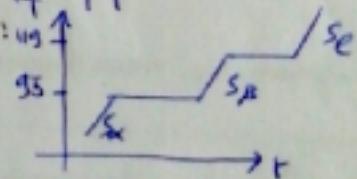
Manipulation variétés allotropiques du soufre.

on a donc observé que le soufre solide pouvait exister sous plusieurs variétés cristalline

les variétés  $\alpha$  et  $\beta$  du soufre sont dites variétés allotropiques

et on a une courbe d'échauffement de la forme:

l'exemple le plus courant est celui de la glace qui possède de nombreuses variétés allotropiques



Nous avons caractérisé nos cristaux, maintenant ce que l'on souhaite faire c'est interpréter et prédire nos phénomènes, pour cela nous avons besoin d'un modèle, nous allons étudier le modèle du cristal parfait

### 3-2-Modèle du cristal parfait:

Ce modèle consiste à considérer un cristal parfaitement régulier, on a un état d'ordre absolu. Cela vient des observations, les cristaux d'une même substance peuvent présenter des formes variables. schéma

Néanmoins, l'angle entre les faces est toujours identiques.

En 1784, l'abbé Haüy en 1784 que l'aspect régulier des cristaux était la conséquence d'une organisation interne de leur éléments.

On peut écrire l'équation de la cristallographie sous la forme:

$$\text{structure cristalline} = \text{réseau} + \text{motif}$$

On va donc dans cette partie s'attarder à définir ces nouvelles notions qui vont nous permettre de définir et comparer les milliers de structures connues.

Pour fixer les idées regardons un cristal unidimensionnel:

→ modèle "ligne et nœuds"

On a des atomes identiques espacés d'une distance  $a$ .

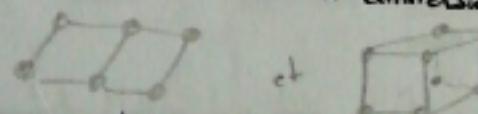
Si on enlève les atomes mais on laisse des points, ici en leurs centres on a une ligne de points également espacés. → modèle schéma somart & moore p. 13  
Cette ligne de point est le réseau et chaque nœud de réseau (points) doivent avoir un environnement identique.

Effectivement, ici on a pris un atome unique mais on pourrait avoir par exemple deux atomes différents: → modèle "ligne et nœuds"

et ici les nœuds du réseau seraient le centre de la liaison entre atomes "noir et rouge". En fait ici on a ce qu'on appelle le motif: la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation.  
c'est en fait la formule chimique des composés.

Bien évidemment, on peut avoir des réseaux bi et tri-dimensionnels.

→ modèle "ligne et nœuds".



par les décrire; à deux dimension on aura besoin de deux vecteurs et de l'angle entre eux et à trois dimensions de trois vecteurs et de trois angles.

Pour construire notre cristal on va alors utiliser la périodicité de son réseau.

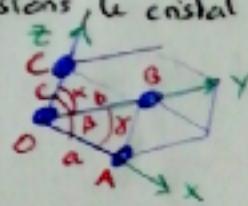
Pour cela on définit la maille:

maille: unité de pavage de l'espace permettant d'engendrer toute la structure.

renvoie à une dimension schéma somart & moore p. 14

ici on a la maille et si on la répète on reproduit l'arrangement original  
on peut déplacer les nœuds et la maille, la répétition de la maille reproduit toujours le même arrangement, il n'y a donc pas un choix unique de maille

Il en est de même à deux dimensions  $\rightarrow$  voir schéma sommaire à moitié p.11,  
à 3 dimensions le cristal peut être décrit par translation d'un parallélépipède  
maille:



Dans un repère  $O, x, y, z$   
on a trois longueurs:  $OA = a, OB = b, OC = c$   
et trois angles:  $\alpha = (\vec{OB}, \vec{OC}), \beta = (\vec{OA}, \vec{OC}), \gamma = (\vec{OA}, \vec{OB})$

Il est en général difficile de trouver une maille simple possédant toutes les symétries du réseau.

On utilise alors une maille conventionnelle d'ordre N (possédant N noeuds du réseau).

Pour décrire un cristal il nous faut donc:

- la maille conventionnelle

- la nature du motif et les positions correspondantes dans la maille.

Des études de symétrie amène à définir 7 types de réseaux primaires  
 $\rightarrow$  afficher la table

dans le cadre du programme on se limite au réseau cubique

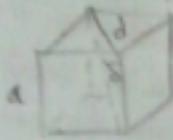
$\rightarrow$  montrer schéma et "biguet ronds"

ainsi qu'à ses dérivés, le cubique centré et cubique à faces centrées.

↓ On a défini et classifié nos cristaux, on peut alors définir des propriétés  
les caractérisant

## 1-3 - Propriétés d'une maille:

→ propeler les définitions, faire exemple sur l'affleurage tout d'abord, pour un cube d'arrête "a" on a:



$$V = a^3$$

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

$$\delta = a\sqrt{3}$$

on a dit que dans une maille il pouvait y avoir plusieurs motifs, on définit donc la population population N : nb de motifs appartenant à la maille

par exemple: cubique centré:



$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2 \text{ maille d'ordre 2.}$$

on peut, en fait une fois un motif choisi, regarder ses plus proches voisines, c'est la coordination coordination nb de plus proches voisins d'un motif fixe!

par exemple: → montrer avec "bigne et rond" cubique centré:  $c_c = 8$

On peut ensuite définir des propriétés physiques

la compacité: rapport du volume réellement occupé au volume total de la maille.

si on suppose que l'on a des entités sphériques de rayon r, on a:

$$C = \frac{N \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right)}{V_{\text{maille}}} \quad \text{si le motif est une entité}$$

on peut montrer que: (cubique) = 52%

$$C(\text{cubique centré}) = 68\%$$

et finalement, la masse volumique:

comme on a un arrangement régulier on peut se ramener à une maille

$$\rho = \frac{(m)}{V_{\text{maille}}} = N \frac{M/N_A}{V_{\text{maille}}} = N \frac{M}{N_A V_{\text{maille}}} \quad \text{égale à la masse de l'entité du motif, fois le nombre de motif par maille, sur son volume}$$

↓ On a développé notre modèle, et avant d'aller plus loin on aimeraient faire des prédictions ↓ et les confrontés à l'expérience pour valider notre approche

Manipulation masse volumique du fer

(on a  $\rho$ , on en déduit distance interatomique, on confronte avec rayon X → ok)

↓ Nous venons de voir le fer, c'est un cristal métallique, la validité de notre modèle

↓ nous pouvons à développer notre approche pour ces cristaux

## 2-Cristaux métalliques:

Pour établir la relation on a supposé que notre unité était une sphère de rayon  $r$ , c'est ce fait le modèle des sphères dures!

### 2-1-Modèles des sphères dures:

Donc ce modèle consiste à supposer que

les atomes métalliques sont assimilables à des sphères dures de rayon  $r$ .

les forces de cohésion s'exercent uniformément dans toute les directions

lorsque les sphères ~~s'assemblent~~ s'assemblent de manière à minimiser le volume occupé, et donc à réaliser un maximum de contact, on forme des structures de forte compacité.

On a vu dans la partie précédente que des cristaux pouvaient cristaliser dans des structures de compacité différentes

Nous allons nous intéresser à

assemblage compact de sphères identiques

on veut donc former un cristal compact par empilement

→ faire avec "bâtons et ronds":

tout d'abord dans un plan, si on prend 7 sphères, on peut se convaincre que l'on va occuper un espace minimum si chaque sphère est entourée par 6 autres, comme ceci → projeter schéma en même temps.  
c'est le plan A.

On veut compléter un deuxième plan.

Là c'est comme sur les échelles de marche, on va placer nos sphères dans les cavités, il y en a 6 mais vu la taille des sphères on peut en mettre que dans trois → le faire c'est le plan B

On voit que pour le troisième plan on va reproduire le plan A)

N'ont ensuite le 4<sup>me</sup> plan, comme on a fait un choix que plus/peut-être pas pour le deuxième plan, et va

Pour le 3<sup>me</sup> plan on a deux choix:

soit on le place de cette manière le faire et on retrouve le plan A

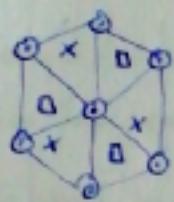
soit de cette manière le faire et on a un nouveau plan, c'est le 4<sup>me</sup> plan qui sera à nouveau le plan A. → montrer schéma

On a donc 2 arrangements: AB et ABC

l'arrangement AB correspond à la structure h.c.p mais regardons de plus près l'arrangement ABC

Si on projette tous le centre dans le même plan on a:

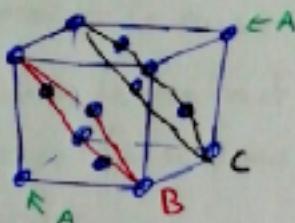
→ projeter:



○	lan A
○	lan A
X	lan B
○	lan C

et si on regarde sous un autre angle on a:

→ projeter



on retrouve la structure cubique face centrée que l'on a vu avec le fer

↓ On va étudier en détail cette maille compacte:

C-2: La maille FCC:

c'est dans l'exemple du fer dit y.

on va déterminer les caractéristiques que l'on a définis dans la partie 1-3.

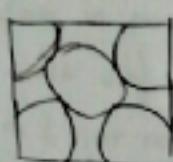
$$\text{on a une population: } N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 1 + 3 = 4$$

et la coordination est de: le montrer:  $i_c = 12$

on peut déterminer le rayon métallique, c'est à dire de nos sphères

Par construction le contact entre sphère se fait selon la diagonale d'une face du cube, on a le schéma suivant:

→ le montrer:



on a dit que la diagonale était égale à  $\sqrt{2}a$   
donc  $\sqrt{2}a = 4r \Rightarrow r = a \frac{\sqrt{2}}{4}$  pour le fer  $r = 126 \text{ pm}$

on peut alors calculer la compacité:

$$\begin{aligned} C &= 4 \times \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = 4 \times \frac{\frac{4}{3}\pi a^3 \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{16\pi(r)^3}{12 \cdot 3 \cdot 4^3} \\ &= \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \\ &= 0,74 \end{aligned}$$

↓ cela veut dire qu'il reste 26% d'espace non occupé, la question est de savoir si on peut utiliser cet espace

2-3-Sites intersticiels:

On a vu lors de notre complément qu'il restait des cavités il y en a de deux types.

Manipulation: Chimigene pour montrer tétraédrique et octaédrique

soit on a une cavité au centre de 4 autres atomes

ce sont les sites tétraédrique

ou bien au centre de 6 atomes

les sites octaédrique

où sont-ils dans la maille FCC?

pour les sites octaédrique il y a 8 sites aux centre des arêtes, = 4  
et on en a 1 par maille  $\frac{12}{4} + 1$  et au centre

on peut se demander quel est le rayon maximal d'une sphère que l'on pourrait mettre dans cette cavité.

Sur un arrête on va avoir:  $2r + 2r_0 = a \quad \text{or} \quad \sqrt{2}a = 4r$

$$\Leftrightarrow 2r + 2r_0 = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

$$\Leftrightarrow r_0 = \left(\frac{2}{\sqrt{2}} - 1\right)r = (\sqrt{2} - 1)r$$

$$\Leftrightarrow r_0 = 0,414r \quad \text{pour le fer } r_0 = 52,16 \text{ pm}$$

Le site tétraédrique sur ce trouve: au centre des cubes élémentaires d'arête  $\frac{a}{2}$   
on en a donc 8

on a vu que la longueur de la grande diagonale était de  $\sqrt{3}a$ , donc sur la diagonale du petit cube on a:

$$2r_T + 2r = \frac{a\sqrt{3}}{2} \Leftrightarrow r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right)r = 0,0225r \quad \text{pour le fer } r_T = 22,35 \text{ pm}$$

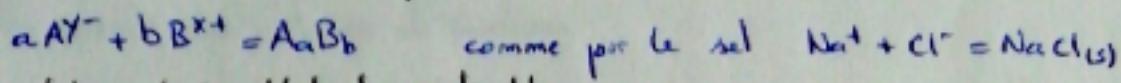
Il semblerait que l'on puisse mettre dans ces sites des atomes de rayons inférieurs à  $r_0$  ou  $r_T$

Dans ce cas on forme des alliages

alliages: comme par exemple, il semble que sur les valences, seul l'atome d'hydrogène peut se loger dans le site, mais en réalité, des atomes de carbone peuvent par exemple se loger dans le site octaédrique, ils déformeront le cristal.

### 3- Cristaux ioniques:

Un cristal ionique est un assemblage électriquement neutre d'ions positifs et négatifs  
On a la formule stoechiométrique:



et la condition électro d'électronegativité:

$$ay \neq bx$$

Pour notre étude, comme nous n'avons plus affaire à des métiers neutres, nous allons définir le rayon ionique

#### 3-1- Rayon ionique:

~~on va donc avoir un ray~~

On adopte à nouveau le modèle des sphères dures

Dans notre cas nous avons un rayon rayon anionique  $r_-$  et un rayon cationique  $r_+$

La taille d'un atome ou d'un ion dépend de la charge du noyau et du nombre d'électrons de l'entité

Pauling a développé un modèle basé sur l'idée que les rayons ioniques varient de manière inversement proportionnelle à l'attraction du noyau sur les électrons externes  
C'est à dire que l'on a toujours:  $r_+ < r < r_-$  par exemple  $r_{F3+} < r_{Fe2+}$

De part l'attraction électrostatique on va avoir une condition de remplissage:

- chaque ion s'entoure du nombre maximal d'ions de signe opposé  
→ coordination maximale.

~~pour chaque type de molécule~~

On peut définir un paramètre:  $x = \frac{r_+}{r_-}$  sur lequel nous allons revenir pendant l'étude de la structure du chlorure de sodium!

## 3-2- Structure de NaCl:

**Manipulation** faire maille NaCl sur chrysogene

voici la maille du chlorure de sodium

Si on regarde que les ions chlorure on peut s'apercevoir qu'ils forme une structure cubique à face centré et les ions sodium se trouve sur les demi arêtes et au centre

~~De part~~ Grâce à notre étude précédente on peut comprendre la structure

on a  $r_{\text{Cl}^-} > r_{\text{Na}^+}$  donc les ions chlorure forme un maille FCC et les ions sodium occupent les sites octaédrique.

On a vu que pour une structure FCC on avait la population

$$N_{\text{Cl}^-} = 4 \quad \text{par électronégativité on a } N_{\text{Na}^+} = 4$$

la coordination de chaque ions est de 6 coordination (6,6) ce qui est le propre des sites octaédriques

on peut s'intéresser à la stabilité de la structure:

sur la diagonale d'une face on a les anions, qui chargé électiquement, ne sont pas en contact, contrairement aux cristaux métallique

on va donc avoir une inégalité et non pas une égalité:

$$\bullet \quad 4r_{\text{Cl}^-} \leq a\sqrt{2} \quad \text{contact anionique limité.}$$

et sur une arête on a:  $2r_- + 2r_+ = a$

on a alors:  $4r_{\text{Cl}^-} \leq 2\sqrt{2}(r_{\text{Cl}^-} + r_{\text{Na}^+})$

$$\Leftrightarrow 4 \leq 2\sqrt{2}(1+x) \quad \text{où } x = \frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}}$$

$$\Leftrightarrow x \geq \sqrt{2} - 1$$

$$\Leftrightarrow x \geq 0,414 \quad \text{pour NaCl } x = 0,52$$

c'est la condition de stabilité de notre structure, la bane supérieur est donc lorsque l'on étudie d'autre type de structure

mais on peut montrer que:

→ afficher tableau

le paramètre  $x$  permet de prédire la structure du cristal

on a coordination (8,8) lorsque les anions forment une structure cubique et les cations occupent les centres des cubes

et coordination (4,4) lorsque on a les anions qui forment une maille FCC et les cations se trouvent la moitié des sites tétraédrique.

Finallement on peut calculer la compacité

$$C = \frac{N}{a^3} \left( \frac{4}{3} \pi (r_{\text{anion}}^3 + r_{\text{cation}}^3) \right)$$

on montre que  $C(\text{NaCl}) = 0,68$

et si  $x = 0,415$   $C_{\text{limite}} = 0,79$

### - liaisons fortes:

- liaison métallique: mis en commun d'électrons sur un nombre illimité d'atomes
  - délocalisation des électrons dans l'échantillon
  - ↳ cristaux métalliques (ex:  $\text{Na}(s)$ ,  $\text{Fe}(s)$ )
- liaison ionique: atome le plus électronegatif capte un électron à l'autre atome
  - ↳ cristaux ioniques (ex:  $\text{NaCl}(s)$ ,  $\text{CaF}_2(s)$ )
- liaison covalente: mis en commun d'électrons de la couche de valence la plus externe
  - ↳ cristaux covalents (ex  $\text{Cs}(s)$ ,  $\text{Si}(s)$ )

### - liaison faible:

- liaison moléculaire: entités = molécules
  - cohésion assurée par les forces de Van der Waals ou liaisons hydrogène
  - ↳ cristaux moléculaires (ex  $\text{H}_2\text{O}(s)$ ,  $\text{I}_2(s)$ )