

LC17 : Solides cristallins

Niveau : CPGE, 2^{ème} année

Pré-requis : transitions de phase

Biblio : « H-prépa 2^{ème} année »

Plan :

I. Modèle du cristal parfait

- 1. Structure cristalline et motif**
- 2. Réseau cristallin et maille**
- 3. Le cristal parfait, un modèle idéal**

II. La maille CFC

- 1. Structure et caractéristique**
- 2. Sites interstitiels**

III. Cristaux métalliques

- 1. Structure et caractéristique**
- 2. Détermination du paramètre de maille d'une espèce cristalline**
- 3. Les alliages**

Introduction :

Un élément de nature solide peut se présenter sous plusieurs formes de structure différentes, allant d'une structure amorphe, à l'image du verre, caractérisée par un désordre des atomes composant le solide, à moyenne et grande distance, jusqu'au solide de type cristallin, caractérisé par une ordination des atomes. Ils furent mis en évidence pour la première fois en 1912 par le physicien allemand Max Von Laue par diffraction des rayons X, ce qui lui valut de remporter le Prix Nobel 2 ans plus tard. L'étude des solides cristallins nous a permis de comprendre les propriétés macroscopiques de certains matériaux et est aujourd'hui encore un sujet d'étude important de la science moderne.

Au cours de cette leçon nous allons nous intéresser à l'étude des solides cristallins, à leurs caractéristiques et aux différentes natures qu'ils peuvent prendre. Nous allons commencer par étudier la structure microscopique des solides cristallins et en étudier les conséquences du point de vue microscopique.

I. Modèle du cristal parfait

1. Structure cristalline et motif

De façon générale, un **cristal** est un solide dont les constituants (atomes, molécules ou ions) sont assemblés de manière régulière, par opposition au solide amorphe. C'est cette organisation que nous allons retrouver à l'échelle microscopique et qui va constituer la **structure cristalline** du cristal, l'arrangement des atomes dans le cristal va se répéter de façon périodique.

Si l'on a une répétition, cela signifie que l'on a obligatoirement une pièce élémentaire, un **motif**.

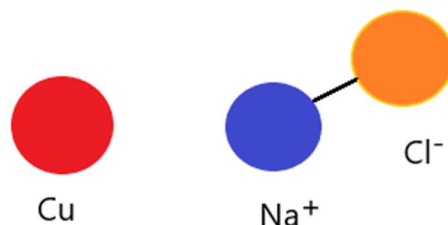
Le motif est constitué de la plus petite entité chimique discernable qui se reproduit à l'intérieur du cristal en se répétant périodiquement dans les trois directions de l'espace par translation. **Il correspond à la formule chimique du composé.**

Dans notre cas, le motif sera constitué soit d'atomes, soit d'ions, voir dans certains cas d'édifices polyatomiques

Exemple : Dans le cas du cuivre pur, le motif sera composé d'un seul atome de cuivre. Si on a du chlorure de sodium, le motif sera constitué d'un cation Na^+ relié à un anion Cl^- .

Enfin dans le cas du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, un ion sulfate SO_4^{2-} sera relié à 2 ions ammonium NH_4^+ .

Dessiner au tableau les différents motifs dans chacun des cas.



2. Réseau cristallin et maille

Maintenant que l'on a notre pièce élémentaire, il faut définir de quelle façon ce motif va se répéter pour former le cristal, on définit alors un **réseau cristallin**.

Le réseau cristallin est un outil géométrique permettant de décrire la périodicité d'une structure cristalline. Il va nous renseigner sur la localisation des différents motifs, à partir d'un motif choisi comme origine que je translaterai pour constituer le cristal.

La périodicité de la structure d'un cristal est donc représentée par un ensemble de points régulièrement disposés appelés **les nœuds du réseau**, ces points pouvant être reliés par une

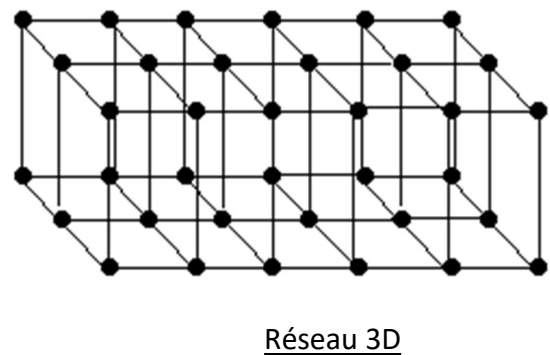
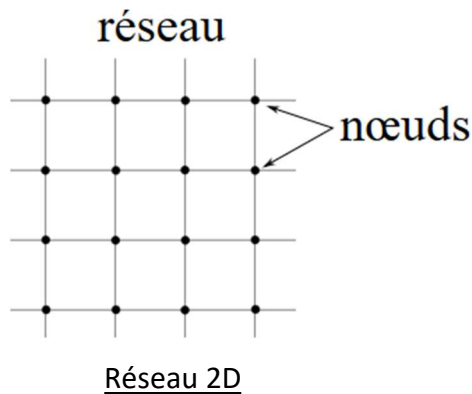
droite. Les droites qui portent une infinité de nœud sont des rangées et les plans qui contiennent des familles de rangées sont les **plans réticulaires**.

Dans les cristaux, les réseaux sont en 3 dimensions et la périodicité de répétition d'un motif se définit à partir de 3 vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} non coplanaires.

On peut donc définir un vecteur translation \vec{t} tel que l'on ait :

$$\vec{t} = l \cdot \vec{a} + m \cdot \vec{b} + n \cdot \vec{c}$$

avec l, m et n des nombres entiers relatifs. Toute translation de vecteur \vec{t} amène la structure périodique tridimensionnelle en coïncidence avec elle-même.



A partir d'une origine O arbitraire, on est donc capable de reconstituer un réseau tridimensionnel. Cela nous amène à la notion de **maille élémentaire** du réseau.

La maille va correspondre à la portion volumique minimale permettant, par l'application du vecteur translation \vec{t} , de reconstituer l'ensemble du cristal.

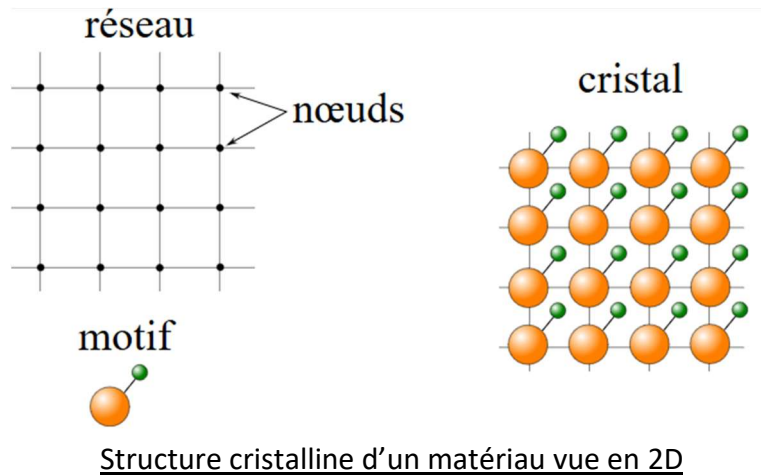
Pour définir complètement un réseau, nous aurons donc besoin des 3 longueurs a, b et c mais également de 3 angles : $\alpha = (\vec{a}, \vec{b})$; $\beta = (\vec{b}, \vec{c})$ et $\gamma = (\vec{a}, \vec{c})$.

Il existe en tout 7 formes différentes de maille et un total de 14 configurations de mailles différentes que nous ne détaillerons pas.

Montrer une maille primitive carrée avec les modèles moléculaires.

Si instinctivement, on aurait envie de dire qu'il y a 8 nœuds représentés dans cette maille primitive, il n'y en a pourtant qu'un seul ($8 \times \frac{1}{8}$ de nœud)

Chacun des nœuds de la maille va correspondre à un emplacement sur lequel nous allons placer un motif, de façon identique sur chaque nœud du réseau. L'ensemble maille + motif définit la structure cristalline de l'élément. Si la plupart du temps un atome est posé au niveau d'un nœud, ce n'est pas toujours le cas, ils sont parfois décalés (hexagonal compact)



Rajouter une boule d'une autre couleur en la liant à une des boules représentant un nœud de la maille. On a donc le motif de la maille. Refaire un motif sur une autre boule et montrer que cet atome sera en dehors de la maille.

3. Le cristal parfait, un modèle idéal

Le **cristal idéal** ou parfait est constitué d'une répartition régulière des atomes, des ions ou des molécules suivant les trois dimensions de l'espace et l'arrangement régulier des atomes s'étend pratiquement à l'infini. Ce modèle s'avère proche de la réalité dans certains cas, cela reste un modèle idéal, il y a en réalité de légère variation de longueur entre les centres des nœuds donc la périodicité n'est pas parfaite. On a également la présence d'impuretés.

Dès lors que le matériau est soumis à des contraintes extérieures pouvant endommager localement le matériau, c'est-à-dire créer des **défauts**, on s'écarte alors complètement de ce modèle. Il se peut parfois qu'il manque une entité, provoquant des dislocations.

Enfin, le cristal parfait est pratiquement toujours utilisé conjointement avec le **modèle des sphères dures**. Le modèle des sphères dure consiste à représenter les atomes de la maille par des sphères de rayon R considérées comme parfaitement impénétrable par un autre atome. Les interactions entre les atomes sont représentées par un simple contact entre les sphères. Cette hypothèse peut sembler exagérer les atomes n'étant pas des sphères impénétrables, le nuage électronique des atomes n'est pas délimité par une frontière stricte et on peut avoir recouvrement des orbitales atomiques des différents atomes pour former des liaisons. Elle est valable grâce à la relative immobilité des atomes dans les solides cristallins. Cette hypothèse nous permettra de déterminer facilement les différentes dimensions au sein de la maille.

II. La maille cubique faces centrées (CFC)

1. Structure et caractéristique

Une des nombreuses configurations de maille possible, celle-ci est très présente dans la nature. L'or, le cuivre, le platine et dans certains cas le fer entre autres, cristallisent dans cette configuration, ainsi que certaines molécules à base d'ions tel que le NaCl ou la blende (ZnS). Un cristal sera dit CFC si sa maille est caractérisée par une forme cubique avec des nœuds aux coins ainsi que au centre de chacune des faces. Il y a donc en tout $8 \times \frac{1}{8} = 1$ nœud dans les coins, ainsi que $6 \times \frac{1}{2} = 3$ nœuds sur les centres

Montrer une configuration CFC avec un modèle moléculaire et illustrer le calcul des nœuds avec le modèle.

Chacune des mailles peut-être décrite par différentes caractéristiques. Nous allons regarder les différentes caractéristiques d'une maille CFC de côté, ou **paramètre de maille**, a . Au sein de la maille les atomes sont en contact les uns avec les autres avec leurs plus proches voisins uniquement. Les atomes ont un rayon R . Nous nous plaçons dans le cas de la maille élémentaire, c'est-à-dire avec un motif d'un seul atome placé au niveau des nœuds de la maille.

La **coordinnence** indique le nombre de plus proches voisins autour de chaque atome. Les atomes étant en contact, la distance entre les centres de 2 atomes en contact est de $2R$.

Pour la maille CFC, ce nombre est de 12. *Montrer sur le modèle les 3 atomes les plus proches pour un atome dans un coin, et extrapoler sur l'ensemble du réseau pour monter à 12 voisins.*

La **multiplicité** m de la maille désigne le nombre de motif par maille et correspond au nombre de nœud dans la maille. Ici, $m = 4$

La **compacité** C du matériau est la proportion d'espace occupée par les atomes de la maille par rapport au volume total de la maille. Dans le cas d'une maille CFC simple (donc nombre d'atome/maille = $m = 4$), on a :

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \cdot m}{a^3}$$

Or pour une maille CFC, si l'on regarde sur une diagonale du cube on a : $a\sqrt{2} = 4R \Leftrightarrow R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$

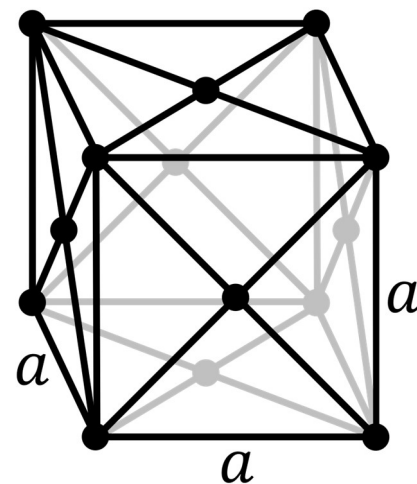
On en déduit $C = \frac{\frac{4}{3}\pi(\frac{a\sqrt{2}}{4})^3 \cdot 4}{a^3} = \pi \cdot \frac{\sqrt{2}}{6} \approx 0,74$

La maille CFC est une des mailles à la compacité la plus élevée, cela favorisera une masse volumique plus importante du matériau qu'avec une autre configuration.

A partir de la maille, on est capable de remonter jusqu'à la **masse volumique** ρ du matériau, celui-ci dépendant néanmoins de la masse molaire M (donc du nombre de masse N).

$$\rho = \frac{M \cdot m}{N_A \cdot a^3}$$

avec $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ le nombre d'Avogadro.



En connaissant la masse volumique et le système dans lequel cristallise le solide on peut remonter au paramètre de maille, ce que l'on fera plus loin.

4. Sites interstitiels

Dans un cristal, les espaces laissés vacants entre les motifs sont les sites interstitiels. Des atomes étrangers peuvent ainsi se glisser dans ces interstices et donc modifier la nature du matériau. On distingue 2 grands types de sites :

- les sites octaédriques : les 6 nœuds (atomes) entourant ce site forment un octaèdre ;
- les sites tétraédriques : les 4 nœuds (atomes) entourant ce site forment un tétraèdre.

Dans une maille CFC : *Dessiner les sites au tableau dans un premier temps.*

- Pour les sites octaédriques, la maille élémentaire CFC comporte un site octaédrique au centre de la maille, donc interne à la maille (compte pour 1). Elle comporte aussi un site au centre de chaque arête, partagé par 4 mailles, soit $12 \times 1/4 = 3$ sites en propre. La maille élémentaire CFC comporte donc au total 4 sites octaédriques par maille.

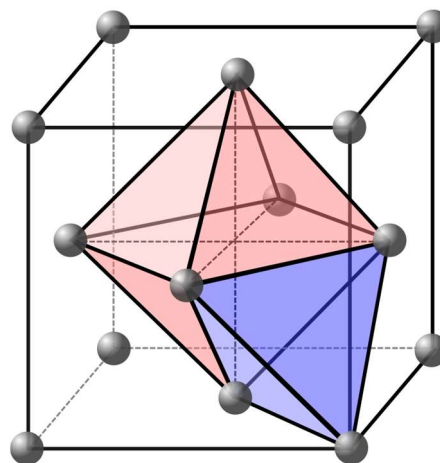
Sur une arête on a va donc avoir $2R + 2r = a = 2\sqrt{2}.R$, avec r le rayon de l'atome qui veut s'insérer dans un site. On a donc $r = (\sqrt{2} - 1).R \approx 0,42.R$

- Les sites tétraédriques sont situés dans le tétraèdre formé par un atome de coin et les 3 atomes centraux des faces se coupant à ce même coin. Chaque coin est lié à un site tétraédrique, qui sont tous entièrement dans la maille, ce qui fait 8 sites tétraédriques.

Le site se trouve au centre du cube d'arête $\frac{a}{2}$ ce qui fait que si l'on regarde la diagonale

de ce cube on a $2r + 2R = \frac{a}{2} \cdot \sqrt{3} = \sqrt{6}.R \Leftrightarrow r = \left(\frac{\sqrt{6}}{2} - 1\right)R \approx 0,22.R$

Montrer à chaque fois les sites sur les modèles moléculaires.



Sites interstitiels d'une maille CFC

III. Cristaux métalliques

Parmi les structures cristallines constituées d'un seul type d'atome, les cristaux métalliques concernent la majeure partie des éléments de la classification périodique.

Tableau périodique des éléments classés par type :

- Métaux** (bleu) : Groupes I, II, et les éléments des groupes III à X qui ne sont pas des métaux de transition.
- Métaux de transition** (orange) : Groupes III à X.
- Non-métaux** (violet) : Groupes V à VIII.
- Lanthanides et Actinides** (gris) : Séries de 14 éléments placées en dessous du tableau principal.

Seul les non métaux et l'hydrogène ne sont pas des métaux.

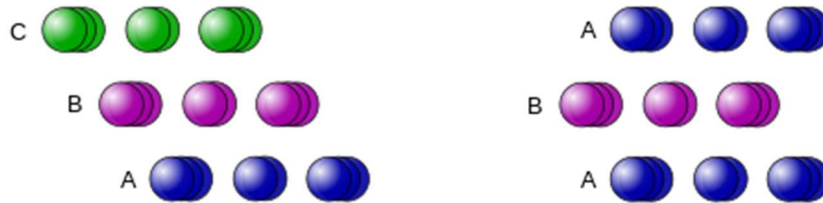
1. Structure cristalline des métaux

A de rares exceptions près, les métaux cristallisent selon trois modèles structuraux :

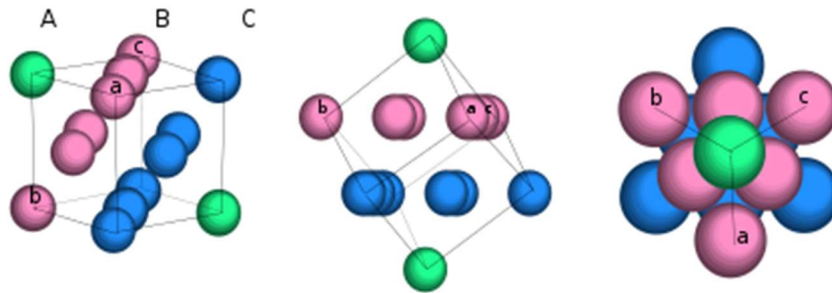
- Deux structures compactes d'empilement de sphère atomique, type cubique faces centrées et hexagonal compacte, avec une compacité $C \approx 0,74$

Considérons trois sphères de même diamètre en contact sur un plan (plan A). On peut placer une quatrième sphère, toujours du même diamètre, posée sur le creux entre les trois premières, les centres des sphères formant un tétraèdre régulier. En positionnant ainsi des sphères dans les creux du plan compact A, on obtient un deuxième plan compact (plan B). Lorsque l'on ajoute un troisième plan, on peut mettre les sphères soit en correspondance avec celles du premier plan (plan A), soit dans une troisième possibilité de placement définissant un nouveau plan compact (plan C).

Rappeler que l'empilement est compacte et que les sphères se touchent, ce qui n'apparaît pas dans le schéma ci-dessous

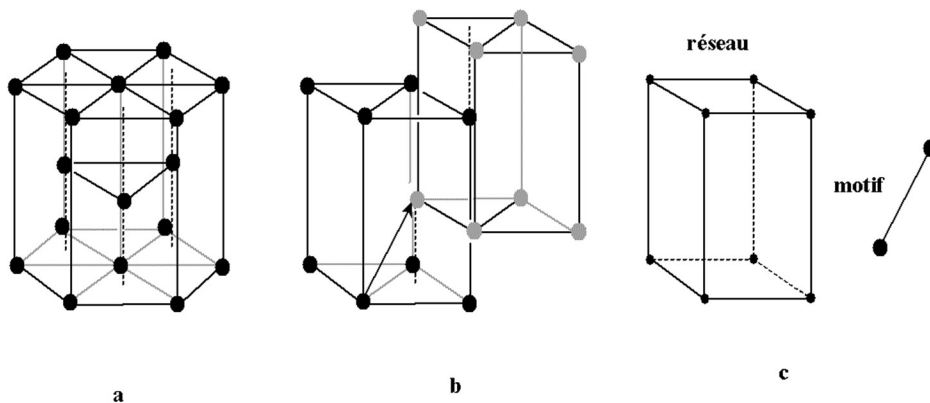


La configuration CFC correspond à un empilement ABC :



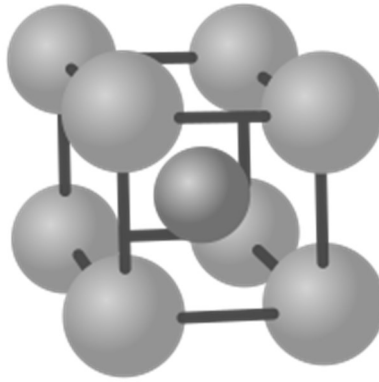
Empilement de sphère en plans ABC

Alors que la forme hexagonale compacte, dont la maille élémentaire possède des faces en forme de losange mais dont la juxtaposition forme un hexagone, est un empilement type ABA



Maille hexagonale

Le troisième type de configuration est une forme pseudo-compacte, type cubique centrée correspondant à une maille cubique dont le centre du cube possède un nœud et possédant une compacité $C \approx 0,68$.



Cubique centrée

Certains solides peuvent adopter une configuration cristalline dans certaines conditions de pression et de température, et une, ou d'autres configurations lorsque l'on fait varier ces conditions. C'est le cas notamment de l'eau et de certains métaux. Dans le cas d'un corps simple, on parle des **formes allotropiques** de l'élément chimique et une **transition allotropique** est effectuée pour passer d'une forme à l'autre.

C'est le cas du fer. En dessous 906°C il va adopter une configuration type cubique centrée (ou forme α) alors qu'au-dessus la forme stable est la forme cubique faces centrées (ou forme γ). L'arrangement des atomes devient donc plus compact au passage de la forme α à la forme γ . Une telle transition de phase est caractérisée par une discontinuité du volume massique, elle correspond donc à une transition du premier ordre.

Expérience : Recalescence du fer, voir document en annexe

Faire l'expérience en direct ou montrer cette vidéo via Youtube:

<https://www.youtube.com/watch?v=UBIQUxOGE0U>

Attention si on fait l'expérience en direct il faut faire attention de chauffer le fil qu'un bref instant, la température monte extrêmement vite et le fil de fer peut rompre facilement, la recalescence est plus visible lors du refroidissement.

La vidéo met plus en valeur le bruit qui se produit durant le phénomène.

Lors du refroidissement, le fil se contracte puis, lors de la transition, stop sa contraction se dilatant même légèrement (du fait que la température n'est pas homogène sur tout le fil) avant de se recontracter de nouveau. Le fait de passer à une structure moins dense est à l'origine de ce phénomène. La transition est marquée par un palier en température par rapport au temps.

2. Détermination du paramètre de maille d'une espèce cristalline

Expérience : Détermination de la masse volumique d'une espèce, voir annexe 2

Si avec le fer, on aura une forme cubique centré, donc la multiplicité $m = 2$, $M_{\text{Fe}} = 55,84$ g/mol = $55,84 \cdot 10^{-3}$ kg/mol,

Si l'on prend le chlorure de sodium, il cristallise en une maille CFC donc $m = 4$ et $M_{\text{NaCl}} = 58,44$ g/mol = $58,44 \cdot 10^{-3}$ kg/mol.

On pose :

$$\rho = \frac{M \cdot m}{N_A \cdot a^3} \Leftrightarrow a = \sqrt[3]{\frac{M \cdot m}{N_A \cdot \rho}}$$

3. Les alliages

Un alliage est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs métaux par fusion. Les caractéristiques mécaniques des métaux purs sont la plupart du temps relativement faibles. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet de « durcir » le métal en augmentant ses caractéristiques mécaniques.

En fonction de leur taille, des atomes étrangers peuvent pénétrer au sein de la structure cristalline d'un métal initialement pur.

Ils forment, soit une solution solide d'insertion (SSI), soit une solution solide de substitution (SSS).

- La SSS se produit lorsque deux métaux, chimiquement proches, cristallisent dans le même type de structure et possèdent des rayons métalliques voisins. Les atomes d'un métal vont se substituer aux atomes d'un autre métal. Dans ce cas les différents métaux sont miscibles en une large gamme de proportions. On peut citer comme alliage l'électrum (or-argent), le laiton (cuivre-zinc) ou le bronze (cuivre-étain).
- La SSI consiste en une insertion d'un atome dans un site interstitiel de la maille. En effet certains atomes non métalliques sont suffisamment petits pour s'insérer dans les interstices de la structure hôte métallique. Parfois l'atome que l'on souhaite insérer est plus grand que le site interstitiel, il pourra tout de même réussir à s'insérer en « forçant » le passage, c'est-à-dire en poussant les atomes de la maille hôte. Ceux-ci ne sont donc plus en contact. C'est le cas notamment de l'insertion de carbone dans le fer, afin de former de la fonte ou de l'acier. Le rayon de l'atome de carbone (70 pm) est trop grand pour entrer dans un site interstitiel du fer (sachant que pour le fer $R = 120$ pm). Cela peut dans certains cas entraîner des défauts cristallins.
Les teneurs en atomes ajoutés sont faibles pour ce type de solution (on ne dépasse jamais des fontes au-delà de 6,7% de carbone).
L'augmentation de la teneur en carbone a tendance à améliorer la dureté de l'alliage et à diminuer son allongement à la rupture.

Conclusion :

Afin de modéliser la structure cristalline des matériaux, nous avons utilisé différentes hypothèses, telles que celles du cristal parfait ou des sphères dures, nous avons regardé les différentes caractéristiques d'une maille à travers l'exemple du cristal parfait et étudié la structure métallique des métaux

D'autres types de solides cristallins restent à étudier, tels que les solides ioniques ou les cristaux covalents comme le graphite ou le graphène. Ces derniers sont d'ailleurs l'objet d'une forte recherche scientifique grâce à leurs propriétés physiques remarquables (en terme de conductivité électrique, de légèreté,...). L'étude des techniques de cristallographie pourrait être l'objet d'un prochain cours et TP.

Pour les TP regarder la manip de la chambre de Debye-Scherrer

Annexe 1 :

Polymorphisme : transition allotropique du fer

Préparation à l'agrégation de physique – ENS Cachan

April 25, 2003

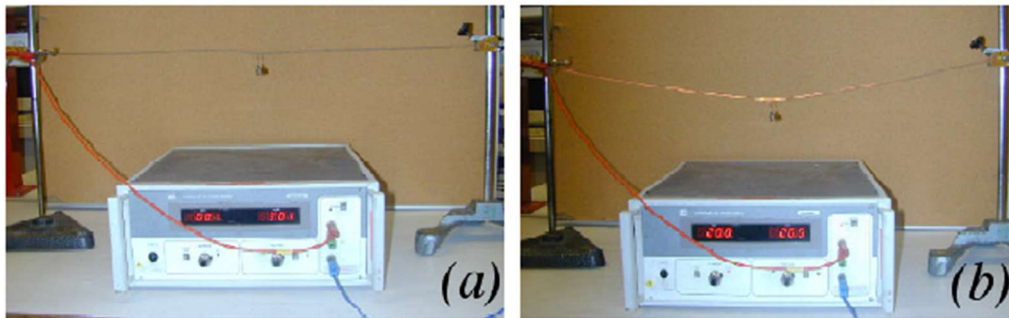


Figure 1: Expérience de recalcification du fer. L'intensité du courant utilisé pour chauffer le fil doit être de l'ordre de 20 A, correspondant à une tension autour de 20 V en fonction de la variation de résistance avec la température.

Certaines espèces chimiques peuvent donner des cristaux appartenant à des systèmes ou des groupes différents en fonction des conditions de température et de pression. On dit que ces espèces sont *polymorphes* et qu'elles correspondent à des variétés *allotropiques*. Ainsi, le fer peut exister à l'état solide sous plusieurs formes cristallines (figure 2). Au-dessous de 906°C , il est sous la variété α qui correspond à un réseau cristallin cubique centré. Au-dessus de cette température, la variété stable correspond à la forme γ avec un réseau cubique à faces centrées. Dans la structure $\text{Fe}(\alpha)$, chaque atome de fer a huit voisins tandis qu'il en a douze dans la structure $\text{Fe}(\gamma)$. L'arrangement des atomes devient donc plus compact au passage de la forme α à la forme γ . Notons qu'une telle transition de phase est caractérisée par une discontinuité du volume massique ; elle correspond donc à une transformation de première espèce.

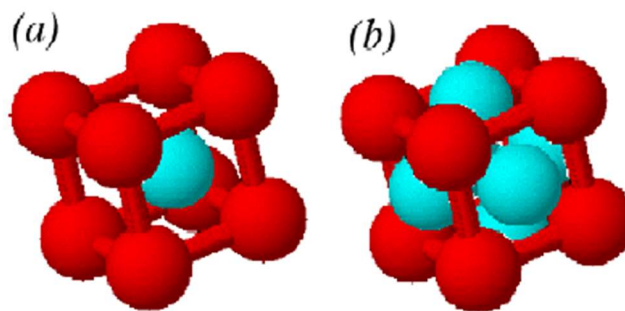


Figure 2: Variétés allotropiques du fer. La configuration $\text{Fe}(\alpha)$ correspond à une structure cristalline cubique centrée (a), où un atome est placé au centre du cube de sorte que la maille contient deux atomes. La configuration $\text{Fe}(\gamma)$ correspond à une structure cristalline cubique à faces centrées (b). Dans ce cas, un atome est placé sur chaque face du cube et la maille cristalline contient maintenant quatre atomes. Un bon exercice consiste à calculer la différence de masse volumique entre ces deux types de structure.

On peut montrer ce changement de variété allotropique par l'expérience suivante. Un fil de fer (corde de piano) est tendu entre deux potences. On lui suspend en son milieu une masselotte d'une dizaine de grammes. Les extrémités sont reliées par des connexions isolées électriquement à une alimentation stabilisée de puissance, ce qui permet de faire passer un courant de forte intensité dans le fil (figure 1a).

On fait passer le courant électrique à travers le fil de fer. Au fur et à mesure que la température s'élève par effet Joule, le fil se dilate. Sa section restant constante, la longueur du fil va augmenter et la masse va descendre. On poursuit le chauffage jusqu'à ce que le fil devienne rouge (figure 1b), afin d'atteindre une température finale supérieure à 906°C . On coupe ensuite le courant. Le fil commence à refroidir et se contracte. On voit la masse remonter jusqu'à la température de 906°C , où le fer change de forme allotropique pour passer de la variété γ à la variété α moins dense. Le fil va alors se dilater et la masse va redescendre brusquement. Ensuite, le fil recommence à se contracter régulièrement et la masse va à nouveau remonter.

Annexe 2 :

DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE D'UN SOLIDE AU LABORATOIRE

Produits

- Poudre de X dont on veut mesurer la masse volumique
- Liquide dans lequel $X_{(s)}$ n'est pas soluble et dont on connaît la masse volumique (si on ne la connaît pas, on la déterminera expérimentalement)

Exemple : poudre de fer/eau ; NaCl(s)/huile ou solvant organique

Matériel

- Fiole jaugée (son volume dépendra de la quantité de poudre dont on dispose)
- Balance de précision adaptée aux masses que l'on pèse.

Protocole

- Introduire une masse m_X de poudre de telle sorte que la fiole soit à peu près à moitié remplie.
- Compléter avec le liquide jusqu'au trait de jauge en veillant à éliminer les bulles d'air qui peuvent rester adsorbées sur la poudre. Soit $m_X + m_{liq}$ la masse totale.

Exploitation

$$V_{fiole} = V_X + V_{liq} = m_X/\rho_X + m_{liq}/\rho_{liq} \text{ d'où la valeur de } \rho_X$$

Connaissant la structure cristalline du solide (déterminée par rayons X), on peut déterminer la valeur du paramètre de maille et accéder à des informations connaissant la dimension des atomes ou ions constitutifs de X.

Sources d'erreur : si X est un métal, la poudre risque de s'être oxydée. Ce qui fausse la détermination.

De l'air peut également rester adsorbé sur les grains de solide.