

LC-17.Solide Cristallin

Notions et contenus	Capacités exigibles
Modèle du cristal parfait	
Description du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique.	Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la population, la coordinence 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.
Limites du modèle du cristal parfait.	Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques. 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

© 2014-2015, Université de Bordeaux, Licence CC BY-NC-SA

	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.

Prérequis :

Tableau périodique
Polarité
Liaison hydrogène
Interactions de Van der Waals
Géométrie de base Pythagore

Introduction

Stimulus : Grotte de Naïca dans l'état de Chihuahua du Mexique. Découverte par les frères Delgado en 1999. Les conditions de température (autour de 45 °C) et d'humidité (près de 100 % d'humidité) sont très particulières. La mine de Naica est située sur une ancienne faille, et une chambre de magma chauffe la grotte. Les eaux chaudes souterraines sont saturées en éléments chimiques rendant propice la croissance minérale. On estime que la formation des cristaux de gypse a commencé il y a environ 600 000 ans (récent !!), et s'est interrompue il y a environ 30 ans, quand l'eau a été pompée (on pompe 1 000 litres d'eau à 56 °C à la seconde à Naica) pour exploiter la mine.

Définition d'un cristal : Dans un solide cristallin, les molécules, atomes ou ions (on dira « les composés ») constitutifs se rangent les uns par rapport aux autres selon une position géométrique **régulière**. Cela permet d'expliquer pourquoi les mono-cristaux nous apparaissent avec une structure polyédrique.

Différents types de cristaux : Selon la nature des liaisons qui permettent la cohésion du cristal (covalent, moléculaire, ionique (NaCl sel), métallique)

Objectif : Présenter un *modèle* (cristal parfait) permettant de comprendre la structure des cristaux. Mettre en lien le modèle microscopique avec les propriétés macroscopiques.

I- Modèle du cristal parfait

A- Notion de réseau, mailles et Motif

Ces notions sont introduites à partir du graphène. (Réseau bidimensionnel cf slides)

B- Limites du cristal parfait

- Bien que contenant un très grand nombre d'entités chimiques (10^{23}), un cristal réel n'en contient qu'un nombre fini. L'existence de bords influe sur les propriétés du cristal.
- Un cristal réel présente des *défauts* comparativement au modèle théorique du cristal parfait qui sont autant de ruptures dans la périodicité de l'arrangement des entités chimiques constituant le cristal : dislocations¹, impuretés, lacunes

Ces modifications de l'arrangement spatial modifient les propriétés du cristal et sont parfois recherchées (dopage des semi-conducteurs).

Transition : Nous venons d'introduire le modèle du cristal parfait qui permet de formaliser les structures périodiques. Comment ce modèle permet de décrire les différents types de cristaux. Commençons par l'étude des cristaux métalliques

II- Cristaux métalliques

A- Liaison métallique

- On cite rapidement les propriétés des métaux : (p655 Fosset PCSI §3.2)
- **Modèle structural de la liaison métallique** : Comme dit précédemment, les électrons de la couche externe des métaux sont assez peu liés aux noyaux. Cette caractéristique a conduit à un premier modèle de la liaison métallique : le modèle de Drude-Lorentz. (p655 Fosset). Empilement régulier de cations. Interaction sans aucune orientation privilégiée.
- **Explication des propriétés mécaniques** :

¹ En [science des matériaux](#), une **dislocation** est un défaut [linéaire](#) correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline. Une dislocation peut être vue simplement comme un "quantum" de déformation élémentaire au sein d'un cristal possédant un champ de contrainte à longue distance.



Propriétés macroscopiques des métaux

La force de la liaison métallique explique :

- la température de fusion élevée de la plupart des métaux : $T_{\text{fus}} \sim 500 \text{ K} - 1000 \text{ K}$,
- la dureté des métaux.

La non directionnalité de la liaison métallique explique :

- la malléabilité des métaux (aptitude à se déformer sans se rompre),
- la ductilité des métaux (aptitude au laminage et au filage).

La nature de la liaison métallique explique :

- l'éclat métallique des métaux (réflexion de la lumière),
- la bonne conductivité thermique et électrique des métaux.

- La majorité des cristaux métalliques forme des structures de **compacité maximale**. Deux réseaux possèdent cette propriété de compacité maximale : le **réseau cubique faces centrées (c.f.c)** traité dans ce paragraphe sur l'exemple du cuivre (aussi Fe, Ni, Cu, Pt, Ag, Au), la **structure hexagonale compact (h.c)** (Be [Beryllium], Mg, Ca, Zn, Cd, Ti). Nous allons obtenir ces mailles à partir d'une modélisation très *intuitive* d'empilement de sphères dures.

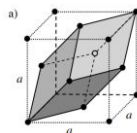
B- Obtention des modèles compacts : Empilement de sphères dures

- **Comment empiler des sphères en perdant le moins d'espace** : Parler des interstices verts et rouges (slides). On a le choix soit je place la deuxième couche sur les sites rouges, soit sur les verts. Dans l'exemple, on a choisi de placer la 2^e couche sur les sites rouges. A présent, j'ai de nouveau le choix. Soit je place la troisième couche sur les sites verts toujours libres, soit sur les sites gris. Pour obtenir la structure cubique FC, on choisit de placer sur les sites verts. (Si on place la couche sur les sites gris on obtient la structure hexagonale compacte)
- **On obtient ainsi la structure Cubique Face centrée** : On montre la maille conventionnelle² « dégrossie ». On précise que pour mieux voir on a réduit la taille des sphères qui normalement se touchent. Si on représente les sphères qui se touchent, on obtient la figure suivante : cf chimGéné et l'on se pose la question : Où sont les 3 couches ? On utilise chimGéné : On ouvre la maille cubique face centrée de l'or par exemple. On réduit la taille des atomes de 50% pour montrer que c'est la même chose que la figure sur la slide. Ensuite, on change de fenêtre et on montre la même maille mais on aura pris le soin de colorier chaque face d'une couleur différente pour bien visualiser les 3 couches.
- **Quels sont les atomes qui se touchent dans la maille ?** Avec chim généré on repère les atomes qui se touchent.

C- Propriétés de la maille cubique face centrée

- **Population (ou multiplicité) de la maille** : C'est le nombre de motif appartenant en propre à la maille. En propre ça veut dire qui lui appartient vraiment sans être partagé avec les autres (bof). Les sommets sont partagés avec 8 mailles voisines et les nœuds centraux avec 2 mailles. Donc la multiplicité de la maille est 4. Ce n'est donc pas une maille primitive du réseau (cf note en bas de page).
- **Coordinance** : Une entité est entourée d'une infinité (cristal parfait) de voisins. Mais comme nous venons de le voir avec les empilements, il y a des voisins qui touchent chaque entité. On appelle coordinance le nombre de voisins qui touchent une entité ou plutôt le nombre de plus proches voisins. Cf slide pour voir que la coordinance est de 12 pour la CFC
- **Compacité** : On a essayé de fabriquer la structure la plus compact en positionnant les atomes non pas les uns par-dessus les autres strictement mais en quinconce. Cependant, il reste des zones de vide, des interstices. Une métrique permet de calculer le « caractère compacte » d'un cristal, il

² Il ne s'agit pas de la maille primaire. La maille primaire est observable dans la maille conventionnelle. Il s'agit d'un rhomboèdre (« sorte de cube de travers ») constitué de 2 sommets opposés et de leurs



plus proches voisins.

s'agit de la **Compacité** : $C = \frac{\text{Volume des atomes de la mailles}}{\text{Volume de la maille}}$. Pour cette partie on dessine la maille cubique face centrée au tableau en direct et on relie a et r . $a\sqrt{2} = 4r$. On trouve $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74\%$.

D-