

LC21 : Solides cristallins (CP)

Prérequis : Modèle du cristal parfait

Liaison de Van der Waals

Bases de thermochimie (énergie de réticulation)

Notions de cristallographie : réseau, maille, motif, systèmes cristallins,

Références :

-1- Ted et Doc PC

-2- H Prépa : PC

-3- Chimie Tout en un PC Dunod

Introduction :

Intro sur les différents états de la matière, solides amorphes, variétés allotropiques

Petit historique sur la mise en évidence de structures géométriques de la matière à l'état solide, diffraction, Bravais, Bragg.(voir ref-3-)

I) Les cristaux métalliques

1. Nature de la liaison

2. Assemblages compacts

=> Balles de tennis + balles de ping pong

3. Les mailles métalliques

=> modèles moléculaires

a. cfc

=> transparent sites tetra et octa

=> parametre de maille du plomb en mesurant sa masse volumique

b. autres structures (hc, cc)

=> transparents classifications périodique (Dunod PC p822) + transparent hc et cc

4. Propriétés et alliages

=> recalescence du Fer

II) Les cristaux ioniques

1. Nature de la liaison

2. Les mailles ioniques

=> transparent cfc NaCl

3. Cohésion du cristal

=> transparent Born Habber

4. Propriétés

Conclusion : Tableau récapitulatif des 4 parties (propriétés, T fusion, mécanique, conductivité + quasi cristaux

Question du correcteur :

Remonter les différents assemblages compacts car pas très clair durant l'exposé

Refaire le calcul de la coordinence du cfc

Montrer ou sont les sites tetra et octa et faire le calcul du nombre par maille

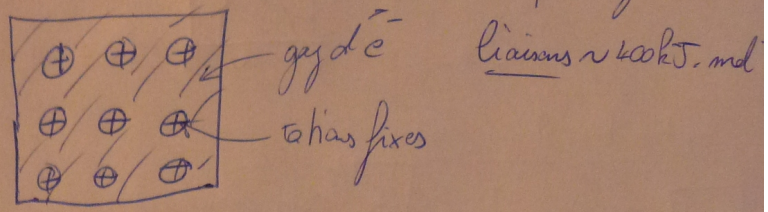
Remarques personnelles : Cette leçon n'a rien d'amusant, faire visualiser les choses avec les modèles moléculaires et balles de ping pong n'est pas facile et ça paraît bête mais ça demande un peu d'entraînement. Cette leçon est assez longue (l'année précédente ils en avaient 2 sur la cristallo), je pense qu'il faut mettre un peu plus de choses en prérequis (la partie sur les sites cristallo je pense) et gagner quelques minutes. En tout cas, il faut faire quelques calculs de cristallo : compacité, coordinence... et je pense qu'il faut faire la partie sur la cohésion des cristaux ioniques également, ça rend la leçon plus intéressante.

I) Les cristaux métalliques

1. Nature de la liaison

Le cristal métallique peut être vu comme une structure constituée d'un empilement de cations au sein d'un gaz d'é⁻. La cohésion de la structure est assurée par des liaisons fortes qui ne présentent aucune orientation privilégiée et qui ne sont pas localisées.

Modèle de Drude Lorentz:



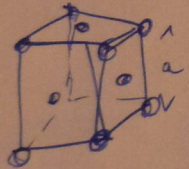
2. Assemblages compactés

- On considère les atomes comme des sphères en contact
- il n'y a que 2 manières : ABCABC → balles de ping pong
 ABABBB
- on peut créer les structures hc et cf

3. Les mailles métalliques

cf → modèles moléculaires

ex Fe γ

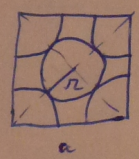


a: paramètre de maille

• Cordination: nombre de plus proches voisins: 12 (les centres)

• population: $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$
sommets 8 centres 2

• rayon métallique:



$\frac{a\sqrt{2}}{2} = 2r$
 $\rightarrow r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$

• compacté: fraction de volume occupée par la matière en considérant les atomes comme des sphères dures

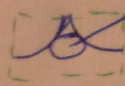
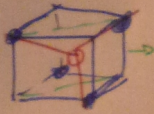
$C = \frac{N \times \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{maille}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74 \rightarrow$ compacté max

• masse volumique: $\rho = \frac{m}{V} = \frac{mM}{V_{maille}}$ → $\rho = \frac{4 \times M}{a^3}$ pour cf

→ mesure ρ pour Pb ⇒ a

• site cristallographique: portion de l'espace non occupée par une maille

⊗ tetra:

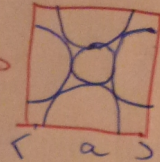


$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2r + 2r_T \quad r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r \quad r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right)r \approx 0,225r$$

→ 8 sites T dans la cfc

→ transparent sites Tet O

⊗ octa:



$$a = 2r + 2r_O$$

$$r_O = \frac{a}{2} - r$$

$$a\sqrt{2} = 4r \rightarrow r_O = \left(\frac{\sqrt{2}}{2} - 1\right)r = 0,414r$$

→ 4 sites O dans la cfc

⑥ autres structures

hc compacté $2a\sqrt{\frac{2}{3}}$ ^{74%} car compact
coordination: 12 (compact)
population: 2
 → sites octa et tetra

cc compacté: 68%
population: 2 → pas de sites tetra ou octa
coordination: 8

→ transparent classification périodique

4. Propriétés

- conductivité: élevée car é. mobile (thermique et élec) → valeurs numériques
- mécanique: malléables, tenaces
- T fusion élevée
- masse volumique élevée

→ on peut combiner des métaux pour avoir de "bonnes" propriétés: alliages
 laiton (Cu+Zn), bronze (Cu+Sn), acier (Fe+Cr...) ...

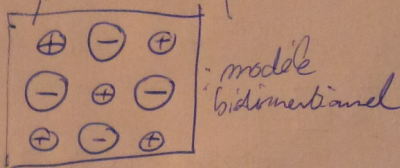
• substitution: il faut que r et X proches (r 15%)
 ex: CuAu

• insertion: dans les sites cristallo.
 ex: carbure de Tungstène

II) Les cristaux ioniques

1. La liaison ionique

Un cristal ionique est un assemblage électriquement neutre de cations et anions. Quand $\Delta\chi \gg 2$: on considère que les e^- de la liaison sont entièrement localisés sur l'atome le plus χ , la liaison n'est plus covalente mais ionique. On assimile les cations et anions à des sphères dures possédant un volume propre et une charge définie:



2. Les mailles ioniques

NaCl → transparent NaCl

• paramètre cristallin: $a = \frac{r_-}{r_+} \quad r_- \rightarrow r_+$

• maille: → cf pour Cl^- , Na^+ dans site 0
→ 2 cf décalées de $\frac{a}{2}$ suivant un côté

• population: $N_- = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad N_+ = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$

• coordination: Na^+ : 6 car sites 0

Cl^- : 6 car sites 0 pour le cf de Na^+ → $[6,6]$

anion/cation

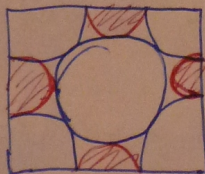
cation/anion

• contact anion-cation: toujours!

$$r_- + 2r_+ + r_- = a$$

$$r_+ + r_- = \frac{a}{2}$$

• contact limite anion-anion:



$$4r_- \leq a\sqrt{2} \rightarrow r_+ + r_- \geq \sqrt{2}r_-$$

$$r_+ \leq \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$r_+ \geq \sqrt{2}r_-$$

$$r_+ \geq 0,414r_-$$

• compacité:

$$C = \frac{N_+ \frac{4}{3}\pi r_+^3 + N_- \frac{4}{3}\pi r_-^3}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi (r_+^3 + r_-^3)}{a^3}$$

$$C_{\text{lim}} = 0,79$$

$$> 0,74!$$

réalité : $r_+ = 95 \text{ pm}$
 $r_- = 187 \text{ pm}$ $\rightarrow x = 0,52 \rightarrow c = 0,69$: pas de contact anionique

CaCl : maille : 2 cf décalées de $\frac{1}{2}$ selon les 3 directions
 coordinence : $[8,8]$

condition sur x (non contact anion/anion) : $1/2 > x > 0,732$

ZnS maille : cf pour S^{2-} + la moitié des sites T pour Zn^{2+}

\rightarrow CuF
 \rightarrow AgI
 coordinence : $[4,4]$

condition sur x : ~~0,414~~ $0,414 > x > 0,225$

x	1	0,732	0,414	0,225
coordinence	$[8,8]$	$[6,6]$	$[4,4]$	

corrélation entre coordinence et taille des anions/cations

3. Cohésion du cristal ionique

Pour NaCl : $U = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$: énergie d'interaction entre anion et cation espacés de d

\rightarrow pour tout le cristal : $U = \frac{1}{2} \sum_i q_i V_i$

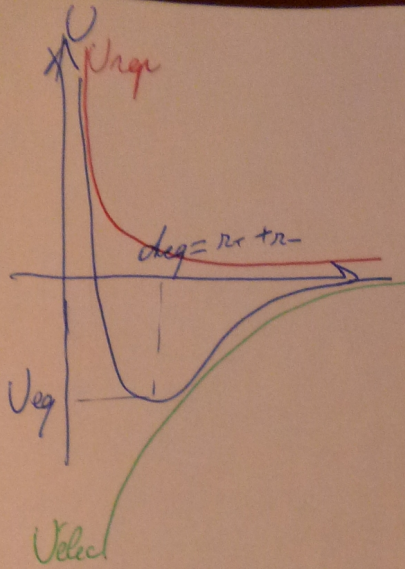
\rightarrow on place Na^+ au centre de la maille : $V_i = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{-6}{d} + \frac{12}{\sqrt{2}d} + \frac{8}{\sqrt{3}d} + \dots \right)$

\uparrow 6 Cl^- au centres des faces
 \uparrow 12 Na^+ au milieu des arêtes
 \uparrow 8 Cl^- aux sommets

$\rightarrow V_i = \frac{-eM}{4\pi\epsilon_0 d}$ M : constante de Madelung, dépend du cristal

Pour 1 mole de cristal, 2 ions chargés $q_+ q_-$: $U_{elec} = \frac{-eMq_+q_- N_A}{4\pi\epsilon_0 d}$

énergie répulsive : $U_{rep} = \frac{A}{d^m}$; $m \approx 10, 12$: Pauli



$$\rightarrow U_{eq} = \frac{-eN_A e^2 \mathcal{M}}{4\pi \epsilon_0 d_{eq}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

AN: Pour NaCl: $r_+ = 95 \text{ pm}$

$r_- = 181 \text{ pm}$

$\mathcal{M} = 1,748$

$n = 10 \rightarrow U_{eq} = -789 \text{ kJ.mol}^{-1}$
élevé!

→ énergie de recatation: cycle de Born Haber → transparent

AN: $\Delta_{sub} H^\circ (0K) = 787 \text{ kJ.mol}^{-1}$

4. Propriétés

Conductivité: mauvaise ^{à l'état solide} mais très bonne en solution

mécanique: • fragile
• ductiles variables

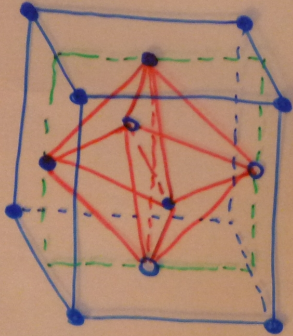
chimique: solubilité dans des liquides polaires

thermiques: dilatation faible → AN
 T° fusion élevée

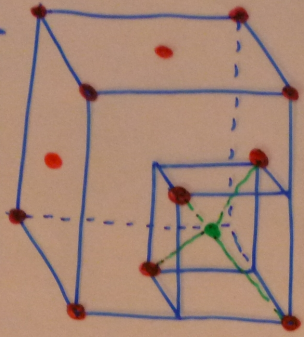
Conclusion: → tableau métallurgiques, covalents, moléculaires

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Li <u>cc</u>	Be <u>hc</u>											B
Na <u>cc</u>	Mg <u>hc</u>											Al <u>gfc</u>
K <u>cc</u>	Ca <u>gfc</u>	Sc <u>hc</u>	Ti <u>hc</u>	V <u>cc</u>	Cr <u>cc</u>	Mn -	Fe <u>cc</u>	Co <u>hc</u>	Ni <u>gfc</u>	Cu <u>gfc</u>	Zn <u>hc</u>	Cd -
Rb <u>cc</u>	Sr <u>gfc</u>	Y <u>hc</u>	Zr <u>hc</u>	Mo <u>cc</u>	Ru <u>cc</u>	Tc <u>hc</u>	Rh <u>hc</u>	Pd <u>gfc</u>	Ag <u>gfc</u>	Cd <u>hc</u>	In -	
Cs <u>cc</u>	Ba <u>cc</u>	La	Hf <u>hc</u>	Ta <u>cc</u>	W <u>cc</u>	Re <u>hc</u>	Cs <u>hc</u>	Ir <u>gfc</u>	Pt <u>gfc</u>	Au <u>gfc</u>	Hg	Tl <u>hc</u>

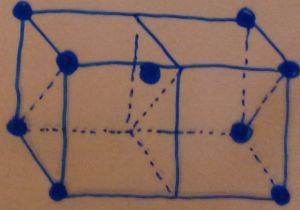
site octaédrique



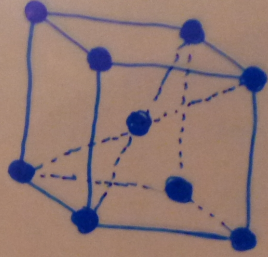
site tétraédrique



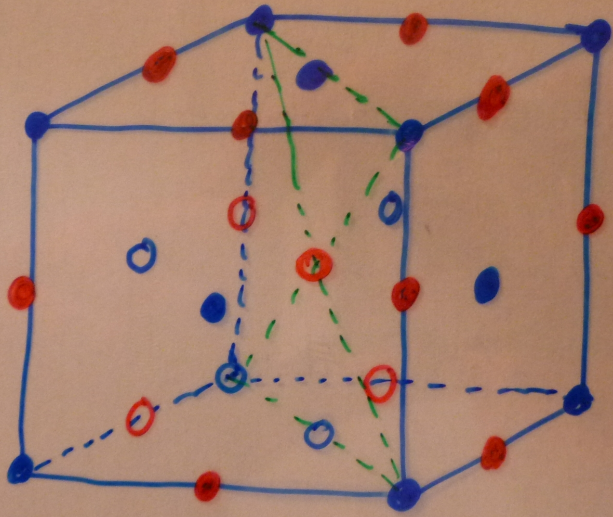
hexagonal compact



cubique centré

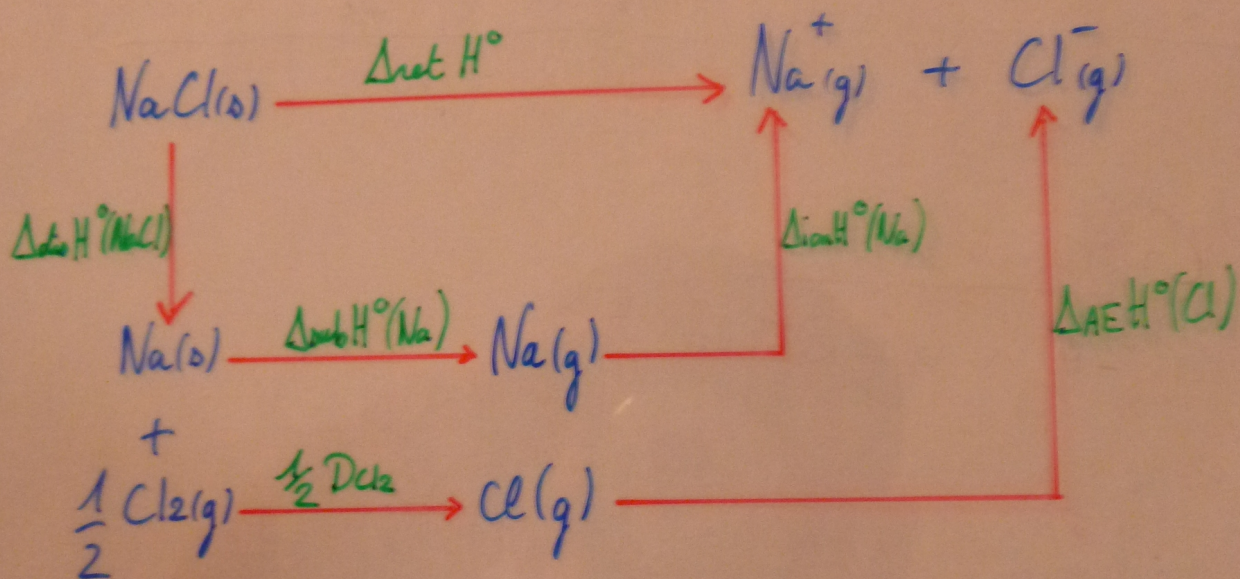


NaCl



● Na⁺
● Cl⁻

Cycle de Born Haber:



$$\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{NaCl}) = 413 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Na}) = 108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D_{\text{Cl}_2} = 238,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{ion}}(\text{Na}) = 496 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{AE}}(\text{Cl}) = -348,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cristal	métallique	ionique	covalent	moléculaire
Liaison(s)	métallique	ionique	covalent	Van der Waals H
Energie (kJ.mol ⁻¹)	100-800	100-600	200-800	~20
T fusion	Variable	Amey élevée	Elevée	Faible
Propriétés mécaniques	Ductile Malléable Tenace	Fragile	Dur Faible résistance à la déformation	Fragile Faible dureté
Conductivité électrique	Elevée	Médiocre	Faible	Nulle