

LC17 : Solides cristallins (CP)

Antoine Allard / Pascal Neveu

Remarques des années précédentes dans les rapports internes :

- [2013](#) 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.
- Avant 2013, il y avait deux leçons de cristallo : Métaux et alliage & Cristaux ioniques.

Bilan de la session 2014 : personne

Bilan de la session 2013 :

- leçon métaux et alliages:

I) Les cristaux réels

1) Les assemblages compacts

a) cfc

b) hc

2) Les assemblages non compacts

Recalescence du fer

II) Les alliages

1) Les sites interstitiels

2) Les alliages de substitution

3) Les alliages d'insertion

Questions du jury

- Sites tétra et octa d'un cc ?
- Quel alliage, d'enjeu économique majeur, caractérise le développement d'un pays ?
- On peut lire dans une caisse à outil que les outils contiennent du chrome, pourquoi ?
- Quelle différence entre une liaison métallique/covalente ?
- Structure du diamant ?
- Quelles autres variétés du carbone ?
- Où s'illustrent les propriétés du graphite ?
- Situer un semi-conducteur par rapport à un métal conducteur ?
- Peut-on, avec le modèle cristallographique, expliquer la conduction des métaux ?
- Situer les métaux dans la classification périodique ?
- Couches OA du fer ? Quelle règle suit-on pour les déterminer ?

Commentaires du jury

Bonne leçon, bien équilibrée. Il manquait surtout de la rattacher à des cas concrets. Le jeu de transparents pour illustrer les empilements a été apprécié ainsi que l'utilisation du logiciel (cristal). Il aurait été bien de l'utiliser pour situer les sites octaédriques.

Les erreurs faites pendant la leçon ont été tout de suite corrigés, ce qui est bien. La recalescence du fer aurait pu être encore plus nette (ndlr : le fil de fer ne redescendait pas franchement, mais s'arrêtait nettement). L'examineur pense qu'il faudrait utiliser un fil plus long.

A ma question : « comment jugez-vous de l'habileté expérimentale d'un candidat sur une leçon comme celle-ci où il n'y a aucune manipe ? », l'examineur réponds : « l'aisance avec les modèles sera regardé, par exemple les balles de ping-pong (7 balles collées, ou seulement trois) permettent une meilleure visualisation que les empilements de « balles vertes » (un modèle où les balles sont de la taille d'une boule de billard, une vingtaine sont collées sur un plan, c'est gros et effectivement on voit mal les choses).

(Note = 10/15)

Notre leçon

On s'est clairement inspiré de la leçon donnée l'an dernier. Le plan nous paraissait cohérent et illustrant les idées essentielles. Le gros de la leçon, c'est d'insister sur la simulation sous Chimgéné pour bien visualiser les structures, sites etc...

Biblio : N'importe quel bouquin de prépa digne de ce nom saura vous donner les infos nécessaires. On a notamment utilisé :

L'indispensable en état solide de Dumas.

Grécias - Tec&Doc PC. Pour les OdG, le cycle de Born-haber pour la cohésion du NaCl, un tableau périodique avec les structures cristalline à T ambiant.

Duruphty - PCSI. Pour les jolis dessins, et quelques infos sur les alliages...

Desanges-Levecque - Chimie PCSI

Niveau : Classe préparatoire

Prérequis :

- Bases de cristallographie (motif, maille, réseau, cristal parfait)
- Tableau périodique des éléments
- Thermochimie

I) Les cristaux métalliques

1. Nature de la liaison
2. Les mailles métalliques
 - a. CFC
 - b. Autres structures (HC, CC)
3. Alliages
 - a. Sites cristallographiques
 - b. Différents alliages

II) Les cristaux ioniques

1. Nature de la liaison
2. Les mailles ioniques
3. Cohésion du cristal

Conclusion : Tableau récapitulatif des différents cristaux (Métallique, ionique, covalent, moléculaire)

Tous les solides n'ont pas les mêmes propriétés, il faut distinguer les solides cristallins (assemblage régulier sur de larges domaines à l'échelle microscopique) et les solides amorphes ou vitreux (pas d'ordre mais une distribution au hasard, par exemple le verre). On se limitera aux solides cristallins d'organisation parfaitement régulière sous la forme de répétition périodique d'une maille : modèle du cristal parfait. De plus on supposera le modèle des sphères dures valable (atomes = sphères dures de rayon R, les forces de cohésion s'exercent dans toutes les directions (structure fortement compact)).
Cohésion = interaction

I) Les cristaux métalliques

Sur les 90 éléments naturels environ 70 sont des métaux. Ils sont solides et cristallisés à 298K à l'exception du mercure (Hg). Le gallium (Ga) et le césium (Cs) fondent à 303K et 302K. Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité, plus ou moins ductiles et malléables.

Etats physiques

Period	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac†	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	**	**	**						

*Lanthanide series	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
†Actinide series	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

*** Not yet named

Agrégation de Physique

Réf : 12-09

Ouvrage : Chimie générale
Auteur(s) ou collection : Hill et Petrucci, Pearson education

1. Nature de la liaison

La cohésion des éléments métalliques à l'état solide peut être expliquée à partir du concept de gaz d'électrons libres (Drude) : les électrons de valence des métaux sont relativement libres et forment un nuage d'électrons délocalisés (électrons de conduction)

dans lequel baigne un empilement régulier d'ions positifs situés aux noeuds d'un réseau cristallin, le plus souvent compact.

La conductivité thermique et électrique résulte de la mobilité de ce nuage d'électrons délocalisés. La théorie des bandes donne également une explication satisfaisante des propriétés de conduction des métaux.

L'énergie moyenne de cette "liaison" est du même ordre de grandeur que l'énergie de la liaison covalente. Elle est relativement faible (100 kJ/mol) pour les métaux alcalins et alcalino-terreux et atteint 800 kJ/mol pour les métaux du groupe 5d.

Interaction entre cations et électrons délocalisés électrostatique. Interaction isotrope : maléabilité et résistance mécanique isotrope.

=> on pourrait montrer la conduction des plaques de différents métaux

2. Les mailles métalliques

Atome métallique modélisé par une sphère rigide. Cherchons la manière d'arranger un ensemble de sphère dans un plan de façon à ce qu'elles soient tangentes. Deux arrangements sont possibles : carré ou hexagonal.

L'arrangement carré laisse plus de "vide" que l'arrangement hexagonal, il est moins compact.

Notion d'assemblage compact avec balles de tennis + modèles moléculaires + simulation sur SimGéné

a. cfc

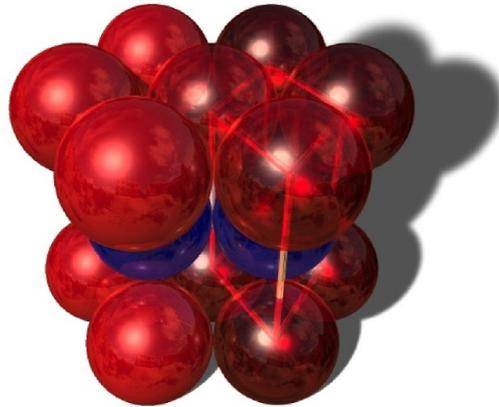
Arrangement hexagonal du type A/B/C/A/B/C..., $a = 2R\sqrt{2}$, 4 atomes par maille, coordinence 12 (valeur maximale pour un réseau métallique), compacité $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$ valeur maximale pour un réseau métallique dans le modèle des sphères dures et du cristal parfait. Calcul de la masse volumique $\rho = \frac{M}{4N_A R^3 \sqrt{2}}$ ce qui fonctionne bien pour le cuivre. Exemple : Ni, Cu, Ag, Fe γ , Au, Al.

simulation SimGéné

b. autre structure (hc,cc)

- Hexagonal compact : Arrangement hexagonal du type A/B/A/B..., $a = 2R$, $c = 4R \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$, $\frac{c}{a} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 1,63$, 6 atomes par maille, coordinence 12, compacité $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$. Calcul de la masse volumique ($\rho = \frac{M}{4N_A R^3 \sqrt{2}}$) qui fonctionne bien pour le magnésium. Ce n'est pas le cas pour tous : pour le Zn $\frac{c}{a} = 1,86 > 1,63$ l'atome n'est pas rigoureusement une sphère mais un ellipsoïde allongé selon la direction c. Pour le Be, $\frac{c}{a} = 1,56 < 1,63$ on a un ellipsoïde aplati selon la direction c. Exemple : Be, Mg, Zn, Cd.

STRUCTURE HEXAGONALE COMPACTE



Fichier : AA06CAR312

Titre : Structure hexagonale compacte

Sources : <http://www.uel-pcsm.education.fr/consultation/reference/chimie/strucmic/apprendre/ch013a/cours21.htm>

Cote : AR3

Non compact :

- cubique simple : $a = 2R$, 1 atome par maille, coordination de 6, compacité $C = \frac{\pi}{6} = 0,52$. Parmi les métaux, seul le Polonium (Po) cristallise dans le réseau.
- cubique centré : $a = \frac{4R\sqrt{3}}{3}$, 2 atomes par maille, coordination de 8, compacité $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$, exemple alcalins, Ba, Fe_{α}

Petit tableau à 3 colonnes, récapitulatif avec exemples

Lorsqu'un corps pur peut exister à l'état solide sous plusieurs variétés cristallines, on dit qu'il présente le phénomène d'allotropie. C'est le cas par exemple pour le soufre ou encore le fer :
=> **recalescence du Fer (vidéo) avec utilisation d'un autotransformateur (bleu)**

Transition : acier trempé = fer + C : plus dur

3. Alliages

L'empilement de sphères rigides selon les schémas précédents montre qu'il existe des "vides" ou sites interstitiels dans le réseau tridimensionnel. La compacité n'est pas égale à 1. Il est donc possible d'insérer des espèces atomiques ou chimiques à l'intérieur de ces sites pourvu que leur taille soit compatible avec la dimension des interstices.

a. sites o et sites t

Le site octaédrique (O) se trouve au centre d'un octaèdre formé par 6 atomes voisins.

$\frac{r_o}{R} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$ où $R = 2a$ le rayon entre les sphères en contact.

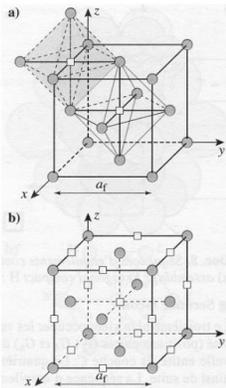
Dans un réseau cfc, ils sont au milieu des 12 arêtes et au centre de la maille élémentaire, donc 4 par maille. Dans un réseau hc, il y en a 6. Dans un réseau cc, il y en a 6.

Le site tétraédrique (T) se trouve au centre d'un tétraèdre régulier formé par 4 atomes métalliques tangents occupant 4 des 8 sommets d'un cube. $\frac{r_T}{R} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0,225$.

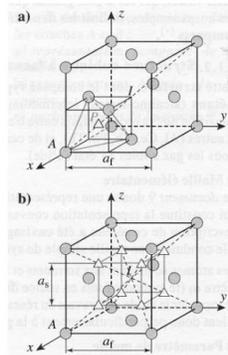
Dans un réseau cfc ils sont au centre des 8 petits cubes d'arête $a/2$, donc 8 par maille. Dans un réseau hc, il y en a 12. Dans un réseau cc, il y en a 12.

Le site cubique (C) se trouve au centre d'une maille cubique simple. $\frac{r_C}{R} = \sqrt{3} - 1 = 0,732$.

SITES INTERSTITIELS DU CFC



Doc. 10. Localisation des sites octaédriques O (□) dans une maille cfc :
a) repérage des divers sites ;
b) réseau des sites O.



Doc. 11. Localisation des sites tétraédriques T (△) dans une maille cfc :
a) position d'un site T ;
b) réseau des sites T.

Fichier : tc_file114

Titre : Sites interstitiels du cfc

Sources : Hprépa Chimie des matériaux inorganiques 2° année, Durupthy, Doc10 et 11 p 46, Hachette

Cote : 401 - AR3

b. différents alliages

Un alliage est un composé à caractère métallique résultant de l'incorporation à un métal d'un ou plusieurs éléments simples, métalliques ou non. Cette incorporation permet d'améliorer certaines propriétés du métal initial (dureté, rigidité, plasticité, résistance aux agents chimiques ou à la corrosion par exemple).

On distingue deux types de solutions solides :

- de substitution : substitution partielle d'atomes du métal A par des atomes d'un élément B qui occupent aléatoirement certains noeuds de la maille cristalline de A. Deux (ou plusieurs) éléments ne sont pas nécessairement "solubles" entre eux en toutes proportions (cela n'est possible que si les éléments ont le même réseau cristallin, des tailles voisines, des électronégativités peu différentes). exemple : laiton CuZn, Z proche donc rayon proche
- d'insertion : insertion d'atomes de petites tailles des les interstices de la maille cristalline. Cette insertion se fait toujours avec un accroissement du paramètre de

maille car l'atome inséré est généralement plus grand que la taille d'un interstice.
exemple : acier

II) Les cristaux ioniques

Un composé ionique solide est constitué d'un assemblage d'anions et de cations assimilables à des sphères dures incompressibles. Ces sphères sont disposées de telle sorte que les ions de même signe ne soient jamais en contact les uns aux autres. Plus la différence d'électronégativité entre les éléments associés est grande, plus le caractère ionique du cristal est renforcé. Il existe aussi des composés ioniques formés à partir d'ions polyatomiques (sulfate d'ammonium)

1. Nature de la liaison

La liaison ionique est d'origine électrostatique et donc non dirigées dans l'espace. Elle résulte des forces d'attraction entre les ions de signes opposés et les forces de répulsion entre les ions de même signe et de celles dues à la non pénétrabilité des nuages électroniques des ions.

Elle est de l'ordre de grandeur de celle d'une liaison covalente forte (quelques centaines à quelques milliers de kJ/mol).

Contrairement aux métaux, les composés ioniques solides n'ont pas d'électrons délocalisés : ils sont donc non-conducteurs de l'électricité.

2. Les mailles ioniques

En règle générale, les anions sont plus volumineux que les cations. La structure de nombreux édifices ioniques peut donc s'expliquer en considérant que les anions forment un premier réseau cristallin dont les sites interstitiels sont occupés entièrement ou partiellement par les cations de telle sorte que la neutralité électrique soit respectée.

Calcul des sites ici.

Si le rapport $\frac{R_+}{R_-}$ est :

- $> 0,732$ alors l'anion forme préférentiellement un réseau cs dans lequel le cation occupe le site C (exemple : CsCl, exception : RbCl dont le rapport vaut 0,828 et qui cristallise en réseau NaCl)
- entre 0,414 et 0,732 alors l'anion forme préférentiellement un réseau cfc dans lequel le cation occupe tous les sites O (ex : NaCl, RbCl, KCl, AgCl, CaS, PbS, FeO, CaO ...)
- entre 0,225 et 0,414 alors l'anion forme un réseau cfc ou hc et le cation se place dans tout ou partie des sites T (ex : blende ZnS, exception : Lil dont le rapport vaut 0,336 et qui cristallise en réseau NaCl).

Ces exceptions montrent que d'autres critères que géométriques interviennent dans la stabilité des cristaux ioniques (énergie réticulaire, taux de compacité, modèle de sphères dures non applicable)

Le chlorure de sodium NaCl est un sel, connu pour son utilisation dans l'alimentation, qui cristallise en gros cristaux cubiques. On l'obtient à partir de l'évaporation de l'eau de mer qui en renferme 20 à 30 grammes par litre sous nos latitudes.

Les rapport vaut $\frac{R_{Na^+}}{R_{Cl^-}} = \frac{0,097 \text{ nm}}{0,181 \text{ nm}} = 0,536$ donc les ions chlorure occupent les position d'une

maille cfc et les ions sodium occupent la totalité des sites O. Les contacts se font selon l'arête a du cube : $a = 2R_{Cl^-} + 2R_{Na^+} = 0,556 \text{ nm}$

4 ions chlorure par maille et 4 cations sodium par maille. Il y a donc 4 groupements formulaires NaCl par maille. La coordinence Na^+/Cl^- est 6-6. La compacité vaut $C = 0,67$. Sa masse volumique vaut $\rho = \frac{4M(NaCl)}{N_A a^3} = 2\,213,4 \text{ kg/m}^3$.

calcul compacité avec bien les distinction par rapport a la partie précédente.

[Autres types de cristaux ioniques](#)

3. Cohésion du cristal

L'énergie de cette liaison peut être considérée comme l'énergie libérée lors de la réaction hypothétique : $M^+_{(g)} + X^-_{(g)} \rightarrow (M^+, X^-)_{cristal}$ que l'on appelle énergie réticulaire.

L'énergie réticulaire $E_{ret} < 0$ est définie comme l'énergie interne standard à 0 K de la réaction de formation du cristal à partir de ses ions constitutifs à l'état gazeux et sans interaction entre eux.

Lorsque les ions à l'état gazeux et isolés entrent en interaction pour former le cristal, différents types d'énergie interviennent : l'énergie coulombienne d'attraction entre les ions de charges opposées (terme négatif), énergie coulombienne de répulsion entre les ions de mêmes charges (terme positif) et l'énergie de répulsion due à l'impénétrabilité des nuages électroniques (terme positif). L'énergie réticulaire correspond au minimum de la courbe $E_T = f(r)$.

Pour le réseau NaCl, on a $E_{coul} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{6}{r} - \frac{12}{r\sqrt{2}} + \frac{8}{r\sqrt{3}} + \dots - \dots \right]$ dont la somme entre crochet s'appelle la constante de Madelung, notée A. On a également $E_{rep} = \frac{K}{r^n}$.

A l'équilibre on obtient $E_{ret} = \frac{-AN_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left[1 - \frac{1}{n} \right]$. Le coefficient n est mesuré à partir de la compressibilité du cristal : 8,76 pour NaCl, 5 pour ZnS. L'énergie réticulaire ainsi calculée pour NaCl est -780 kJ/mol.

Le calcul à partir du cycle de Born-Haber donne -785 kJ/mol

Conclusion générale :

Cristal	Métallique	Ionique	Covalent	Moléculaire
Nature de la liaison	liaison faible ~ 100-400 kJ/mol électrostatique	liaison forte ~ 600-1000 kJ/mol électrostatique	liaison covalente forte ~ 1000 kJ/mol	liaison H ou VdW ~ 3-30 kJ/mol
Température de fusion	élevée (1000°C)	élevée	très élevée	basse ou très basse
Conductivité électrique	conducteur	isolant ($\sigma < 10^{-10}$ S/m)	isolant ou semi-cond.	isolant
			diamant graphite	I ₂ H ₂ carbone CO ₂

Par rapport au modèle du cristal parfait, le cristal réel présente de nombreux défauts ponctuels (absence d'une entité = défaut de Schottky, déplacement d'une entité = défaut de Frenkel). La structure est de type polycristalline, c'est à dire constituée de plusieurs monocristaux assez proches d'un cristal parfait mais liés entre eux de façon irrégulière.

QUESTIONS:

- OdG de l'énergie d'une liaison covalente ?
- Structure du diamant ?
- Conduction électrique du graphite ? Interprétation du glissement entre les feuillets ?
- Quels sites occupent les C dans l'acier ?
- Structure du hc, demo de c/a.

REMARQUES :

- Plan bon.
- Bien insister sur les notions d'arrangement compact, sites interstitiels.
- Attention à bien faire la différence sur le sens des inégalités pour l'insertion d'un atome dans un site interstitiel : dans un alliage, l'atome doit pouvoir rentrer dans le site SANS déformer le cristal, alors que dans les solides ioniques, c'est l'inverse pour assurer le non contact anion anion.
- L'exemple de l'acier pour les alliages n'est pas pertinent car on ne sait pas vraiment où viennent se loger les atomes de carbones.
- Sur l'expérience de la recalscence du Fer, ne pas oublier de parler de la dilatation thermique...